

# **ХИМИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ**

*Методические указания к лабораторным работам  
для студентов специальности 21.05.04*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2020**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра обогащения полезных ископаемых

# ХИМИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ

*Методические указания к лабораторным работам  
для студентов специальности 21.05.04*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2020

УДК 622.7(073)

**ХИМИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ:** Методические указания к лабораторным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Т.Н. Александрова, Н.В. Николаева, А.В. Афанасова*. СПб, 2020. 98 с.

Методические указания к лабораторным работам составлены с учетом требований федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 21.05.04 «Горное дело», а также на основании рабочих программ по дисциплине «Химия флотореагентов».

Содержат сведения, необходимые для выполнения лабораторных работ и позволяют получить практические навыки в области применения и исследования флотационных реагентов.

Предназначены для студентов специальности 21.05.04 «Горное дело» по специальности «Обогащение полезных ископаемых».

Научный редактор доц. *В.Н. Бричкин*

Рецензент д-р техн. наук *А.В. Александров* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

## **ВВЕДЕНИЕ**

Содержание практикума в основном связано с органическими продуктами, которые непосредственно применяются при обогащении руд и в гидрометаллургии. В некоторых случаях изучаются соединения, содержащие аналогичные группировки, получение которых проще, чем применяющихся в технологии.

Результаты работы оформляет каждый студент индивидуально в виде краткого отчета. На титульном листе указывают наименование работы, дату ее выполнения, фамилию студента и шифр группы.

Отчет должен быть подписан студентом – исполнителем и представлен в указанные сроки преподавателя на проверку. После проверки отчета преподавателем, проводится защита отчета.

В отчете должны быть отражены:

- Основные понятия;
- Формулы для расчетов;
- Уравнения реакций;
- Выводы.

### **Техника безопасности при работе с органическими веществами**

1. Студенты приступают к работе в лаборатории только в присутствии преподавателя или лаборанта. Работать одному в лаборатории запрещается.

2. Во время работы в лаборатории соблюдайте тишину, чистоту и порядок на своём рабочем месте. Нельзя оставлять действующую установку без присмотра.

3. Прежде чем взять необходимое количество вещества, внимательно прочитайте надпись на этикетке ёмкости, в которой содержится вещество.

4. Нельзя брать химические реактивы руками. Сыпучие реактивы отбирают сухим чистым шпателем или ложкой, жидкости- отмеряют цилиндром.

5. В лаборатории нельзя пить воду и принимать пищу.

6. Запрещается выливать в раковины органические вещества, концентрированные кислоты и щёлочи. Для слива этих веществ в вытяжном шкафу должны стоять отдельные ёмкости.

7. Не разрешается бросать в раковину бумагу, вату, разбитое стекло, отработанные кипелки. Эти материалы выбрасывают в мусорное ведро.

8. Работать с ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо только в вытяжном шкафу при хорошо действующей вентиляции.

9. Легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) и горючие жидкости (ГЖ) нельзя нагревать на плитке в открытом сосуде. ЛВЖ и ГЖ нагревают при необходимости на водяной бане в колбе с обратным холодильником.

10. При нагревании реакционной смеси или при перегонке органических жидкостей нельзя наглухо закрывать прибор. Приборы для синтеза и для перегонки должны сообщаться с атмосферой. Несоблюдение этого правила может привести к взрыву.

11. При перегонке жидкостей для равномерного кипения используют пористые тела ("кипелки"). Перегонять жидкости без кипелок или бросать кипелки в горячую жидкость категорически запрещается. Кипелки помещают в жидкость перед началом нагревания.

12. Колбу для перегонки заполняют жидкостью не более 2/3 объёма. При перегонке ЛВЖ обязательно используют холодильник с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкости досуха - это может привести к взрыву.

13. Работать с концентрированными кислотами и щелочами следует осторожно и аккуратно. При разбавлении кислоты необходимо при перемешивании, небольшими порциями кислоту прибавлять к воде, а не наоборот. Глаза при этом должны быть защищены очками или маской из органического стекла.

14. При попадании кислот на кожу нужно быстро промыть обожжённое место струей воды, а затем - 2-3-процентным раствором соды. При ожоге едкими щелочами необходимо также хорошо промыть обожжённое место водой, а затем 2-3-процентным раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щёлочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, а затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды или борной кислоты, и вновь промыть водой.

15. При работе с бромом, ртутью, металлическим натрием, а также при работе с сосудами под давлением, перегонке под вакуумом, при работе со сжатыми газами из баллонов необходимо ознакомиться со специальными инструкциями для работы с такими веществами и установками

16. Приступая к работе в лаборатории, надо хорошо знать местонахождение имеющихся средств пожаротушения (ящик с песком, асбестовое одеяло, огнетушитель) и аптечки с набором необходимых средств оказания первой помощи.

17. При возникновении пожара нужно сразу отключить в лаборатории вентиляцию и подачу электроэнергии, принять меры по ликвидации загорания. Если загорелся эфир, бензол, бензин или другие ЛВЖ, пламя тушить песком или накрыть асбестовым одеялом, предотвратив доступ кислорода. В случае воспламенения одежды необходимо, немедленно набросить на пострадавшего халат, одеяло, куртку. Ни в коем случае не давать ему бежать, так как это усиливает пламя. При необходимости вызвать пожарную команду по телефону 01.

18. Закончив работу в лаборатории, необходимо выключить электроплитку, вымыть лабораторную посуду, остатки химических веществ сдать лаборанту на слив, поставить на место штативы, протереть стол, сдать преподавателю свое рабочее место. После работы тщательно вымыть руки.

## **1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ**

Сырьевая база промышленности органического синтеза включает в себя сырье растительного и животного происхождения, твердые горючие ископаемые, нефть и природный газ.

### **1.1 Углекислотное сырье**

В современном мировом топливно-энергетическом комплексе уголь используется в основном в качестве универсального энергоносителя и сырья для производства металлургического кокса и химических продуктов коксования. Промышленная переработка угля для получения жидких продуктов топливного и химического назначения осуществляется в весьма ограниченном масштабе. Однако

в связи с постоянно меняющейся конъюнктурой мировых цен на нефть и продукты нефтепереработки, истощением ее запасов проблема получения жидких углеводородов из угля приобретает актуальное значение. Исследования в области химической технологии ожижения углей получили особенно широкое развитие в 70–80-е гг. прошлого столетия после резкого увеличения цен на нефть на мировом рынке. В настоящее время во многих странах (Китай, Япония и др.), не располагающих крупными месторождениями нефти и природного газа, в целях обеспечения энергетической независимости также интенсивно разрабатываются и испытываются в полупромышленных масштабах новые технологии получения из углей синтетических моторных топлив и сырья для органического синтеза.

Используя уголь в химической промышленности сегодня, получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные удобрения, пластмассы, красители, газообразное и жидкое топливо. В ближайшей перспективе углю отводится роль только энергетического сырья, и все вновь разрабатываемые процессы переработки углей ориентируются в основном на производство различных видов топлива. Однако с исчерпанием основных мировых запасов нефти и газа уголь будет приобретать значение основного источника органического сырья для химической промышленности. В настоящее время существуют все технологические и экономические предпосылки для повышения качества добываемых в России углей, вовлечения в добычу и глубокую переработку низкосортных и некондиционных твердых топлив и утилизации твердых отходов угледобычи и углепереработки, что позволит получать дополнительно ценную углехимическую продукцию.

Ископаемые угли представляют собой горючие горные породы, образовавшиеся из накопившихся остатков разнообразных отмиравших растений, претерпевших в течение долгих геологических периодов различные превращения, сопровождаемые разложением и углефикацией их органического вещества.

Каменные угли различной природы являются наиболее распространенным видом ископаемых углей. Это неоднородные твердые вещества черного или черно-серого цвета, включающие четыре

типа макроингредиентов, различающихся по блеску, внешнему виду и составу. Это блестящий витрен, полублестящий кларен, матовый дюрен и волнистый фюзен. Соотношение этих ингредиентов, составляющих органическую массу каменных углей, характеризуют их структуру, химический и минералогический состав и обуславливают их многообразие и различие свойств (см. табл. 1).

Таблица 1

**Химический состав петрографических компонентов одного и того же угля**

Показатели, %	Витрен	Кларен	Дюрен	Фюзен
Влажность	12.6	10.2	6.5	3.9
Зольность	1.2	1.5	3.6	10.0
Содержание на органическую массу:				
С	78.5	79.1	80.8	84.7
Н	5.15	5.2	5.1	3.9
О+N+S	16.35	15.7	14.1	11.4

В состав органической части каменных углей входят битумы, гуминовые кислоты и остаточный уголь. Молекулярная структура органической части угля представляет собой жесткий трехмерный полимер нерегулярного строения, содержащий подвижную фазу в виде разнообразных мономолекулярных соединений. Обе фазы построены из отдельных фрагментов, включающих ароматические, в том числе многоядерные и гидрированные системы с алифатическими заместителями и азотсодержащие гетероциклы, соединенные мостиковыми связями С–С, С–О–С, С–S–С и С–NH–С. Степень конденсированности фрагментов зависит от степени углефикации каменного угля. В составе каменных углей установлено также наличие различных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной и серусодержащих групп –SR и –SH.

Важнейшими характеристиками каменных углей, от которых зависят возможность и эффективность их использования, являются зольность, влажность, сернистость, выход летучих веществ, механические свойства, а также спекаемость и коксующесть.

Значительная часть ископаемых углей подвергается высокотемпературной переработке, то есть является химическим сырьем. Целью такой переработки является получение из угля ценных вто-



ричных продуктов, используемых в качестве топлива и полупродуктов основного органического синтеза.

Все методы переработки ископаемых углей основаны на гетерогенных, в большинстве случаев некаталитических, процессах, протекающих в многофазной системе при высоких температурах. В этих условиях материал угля претерпевает глубокие изменения, приводящие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. По назначению и условиям процессы пирогенетической переработки твердого топлива подразделяются на три типа: пиролиз, газификация и гидрирование.

Пиролизом или сухой перегонкой называется процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения. В зависимости от условий процесса и природы вторичных продуктов различают низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

Полукоксованию подвергают различные виды твердого топлива, дающие при термической обработке большое количество жидких смолообразных продуктов. Выход этих продуктов существенно зависит от природы коксуемого сырья, в частности, от его состава и состояния (сухое, влажное). В соответствии с этим работа состоит из двух частей: определение влажности и зольности коксуемого твердого топлива и полукоксование твердого топлива с составлением материального баланса процесса.

### **1.1.1 Технический анализ твердого топлива**

Потребность в дешевом сырье для получения химических продуктов и как следствие развитие методов комплексного использования сырья требуют постоянного контроля за техническими характеристиками используемых углей. Это также необходимо как при создании новых технологических процессов, так и при интенсификации уже используемых процессов переработки углей.

Технический анализ углей включает изучение химических и физических способов испытаний, применяемых для определения различных показателей качества и характеристик ископаемых углей и продуктов их обогащения, для проверки соответствия углей уста-

новленным нормам качества, а также для контроля технологических операций при добыче и переработке углей.

### **Приготовление аналитической пробы**

Пробой угля (а также продуктов его обогащения) называют некоторое отобранное по определенным правилам от общей опробуемой массы небольшого количества угля, средний состав которого идентичен среднему составу всего угля.

Разделка лабораторных проб и приготовление из них аналитических проб состоит из операций просушивания лабораторной пробы, измельчения ее, контрольного просеивания и сокращения в объеме.

#### **Исходные реактивы**

1. Лабораторная проба угля

#### **Необходимые приборы**

1. Сито с отверстиями 0,2 мм
2. Ступка фарфоровая

Анализируемое вещество измельчают до размеров кусков 10 – 15 мм, тщательно перемешивают и отбирают пробу в несколько десятков граммов. Пробу растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито. Фракцию, не прошедшую через сито, вновь измельчают и просеивают. Из полученной аналитической пробы отбирают навески для анализа.

### **Определение содержания влаги в углях**

#### **Цель работы:**

1. Познакомиться с технической характеристикой углей и ее влиянием на процессы переработки углей.
2. Ознакомиться с методами определения влаги в углях.
3. Провести определение содержания влаги в углях по одному из трех вариантов.
4. Обсудить результаты и сделать выводы.

*Общие сведения.* Общая влажность угля складывается из внешней, образующей капли или пленку на поверхности, и внутренней, выделяемой в процессе коксования. Влага, является балластом, удорожает транспортировку угля, затрудняет подготовку его к коксованию, хранение и дозировку, а также повышает расход тепла на коксование и увеличивает время коксования.

Общее содержание влаги меняется в зависимости от степени углефикации ископаемого в следующем ряду:

Торф > Бурые угли > Антрациты > Каменные угли.

Большая влажность антрацитов связана с тем, что для них характерны более мелкие поры, в которых сорбция воды происходит эффективнее, чем в сравнительно крупнопористых каменных углях.

Влажность углей, используемых для термохимической переработки, не должна превышать 7 %.

При анализе аналитических и лабораторных проб угля определяют следующие виды влаги:

$W^p$  – влага рабочая, %. Определяется по специальной лабораторной пробе на влагу, обработанной и доставленной в лабораторию с соответствующими предосторожностями, чтобы сохранить в пробе всю первоначальную влагу, содержащуюся в угле до самого момента ее определения. Измерение первоначального веса пробы не должно превышать 0.5 % веса пробы.

$W^a$  – влага аналитическая, %. Определяется по аналитической пробе. Служит для пересчета показателей качества угля на рабочую, сухую и условную горючую массу угля;

$W^{pl}$  – влага лабораторная, %. Определяется по лабораторной пробе для общего анализа;

$W_{BH}$  – влага внешняя или свободная, %. Определяется как разность по убыли в весе пробы при доведении ее подсушиванием до воздушно-сухого состояния;

$W_{BC}$  – влага воздушно-сухого состояния, %. Представляет остающуюся в пробе влагу после просушивания ее до воздушно-сухого состояния (при температуре окружающего воздуха 20 С и относительной влажности воздуха 65 %). Её называют также влагой связанной или внутренней, также гигроскопичностью. Эту влагу определяют по аналитической пробе, доведенной до воздушно-сухого состояния в указанных условиях.

Взаимосвязь между влагой рабочей, лабораторной, внешней и воздушно-сухого состояния определяется следующими соотношениями:

а) в случае отсутствия потери веса пробы при доставке в лабораторию

$$W^P = W^L ;$$

$$W^P = W_{BC} + W_{BH} ;$$

б) в случае потери веса пробы (до 0,5 %) при доставке ее в лабораторию

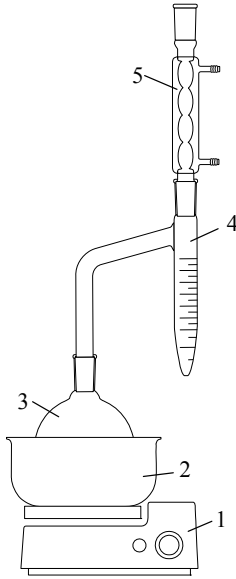


Рис. 1. Установка для объемного определения влаги в угле (прибор Дина-Старка)

- 1 – электроплитка; 2 – песчаная баня;
- 3 – круглодонная колба;
- 4 – градуированный приемник для воды;
- 5 – обратный холодильник

$$W^P = W_{II} + W^P \cdot \frac{100 - W_{II}}{100}$$

где  $W_{II}$  – потеря веса пробы, %.

Содержание влаги в углях определяют прямыми и косвенными методами. Прямые методы заключаются в отгонке воды из навески угля в замкнутой системе, улавливании выделяющихся при этом паров воды и определении, путем непосредственного замера, веса или объема воды в навеске.

Косвенными методами содержание влаги определяется по косвенным показателям, например по убыли в весе навески угля после высушивания ее в сушильном шкафу до постоянного веса, по реакциям, в которые вступает влага угля при тех или иных на нее воздействиях и т.д.

## Проведение опыта

### *Вариант 1. Объемное определение содержания влаги*

Исходные реактивы:

1. Толуол;
2. Подготовленные пробы угля.

Необходимые приборы:

1. Круглодонная колба;
2. Делительная насадка;
3. Обратный холодильник;
4. Песчаная баня;
5. Химический стакан;
6. Электроплитка.

Объемное определение влаги в угле определяют методом дистилляции в приборе, показанном на рисунке 1.

Сущность метода заключается в нагревании навески угля с толуолом, отгонке выделяющихся из угля паров воды вместе с парами толуола и замере сконденсировавшейся воды. Предварительно производят калибровку прибора с толуолом путем перегонки точно измеренных объемов воды в количествах, соответствующих возможному содержанию влаги в подлежащих анализу навесках угля, и составляют график зависимости между количеством воды, взятой для перегонки, и количеством воды, полученном в приемнике для перегонки.

Во избежание прилипания капелек воды к стенам колбы, холодильника и приемника их перед началом опыта тщательно обрабатывают хромовой смесью, промывают дистиллированной водой и высушивают.

Навеску 50 г лабораторной или аналитической пробы угля помещают в круглодонную колбу и наливают в нее 200 мл толуола, смывая приставшие к горлышку или стенкам колбы частицы угля. При содержании в угле рабочей влаги более 20 % можно уменьшить навеску до 25 г. Добавляют в колбу кипелки для предотвращения бурного кипения жидкости при нагревании колбы. Соединяют колбу с приемником и холодильником.

В течение 15–20 минут постепенно на песчаной бане нагревают колбу до кипения, а потом поддерживают кипение таким образом, чтобы испаряющаяся вода, охлаждаясь, стекала из холодильника в приемник со скоростью до четырех капель конденсата в секунду. Перегонку ведут до тех пор, пока не прекратится увеличение объема воды в приемнике в течение 10–15 минут. Смывают горячими парами толуола капли воды, оставшиеся на внутренней поверх-

ности холодильника и верхней части приемника. Возобновляют на некоторое время (5–10 минут) нагрев жидкости в колбе, так как часть воды со смывом могла попасть обратно в колбу. Воде в приемнике дают отстояться и охладиться до комнатной температуры. Замеряют (по нижнему мениску) объем полученной воды в приемнике и вносят к нему поправку по составленному ранее графику.

Содержание влаги в аналитической пробе угля вычисляют по формуле:

$$W^A = \frac{V_{II} \cdot 100}{G}, \%$$

где  $V_{II}$  – объем воды в приемнике, исправленный по графику, мл, (считая плотность воды равной  $1 \text{ г/см}^3$ , можно не делать пересчета с объемных единиц на весовые);

$G$  – навеска угля, г.

Вычисления результатов анализа производятся с точностью до 0.01 %. Окончательные результаты округляют до десятых долей процента.

### ***Вариант 2 Весовое определение содержания влаги***

Исходные реактивы:

1. Подготовленные пробы угля;
2. Серная кислота или хлорно-кислый магний.

Необходимые приборы:

1. Система подачи азота;
2. Поглотительная система для улавливания паров воды;
3. Сушильный шкаф.

Весовое определение влаги в угле производят на установке (рис. 2) путем отгонки воды из навески угля в токе азота при температуре 105–110 °С, улавливания и определения количества испарившейся влаги. В качестве поглотителя влаги используют хлорно-кислый магний или серную кислоту.

Установка состоит из системы для подачи азота, поглотительной системы для улавливания паров воды, выделяющихся при нагревании навески испытуемого угля, и сушильного шкафа.

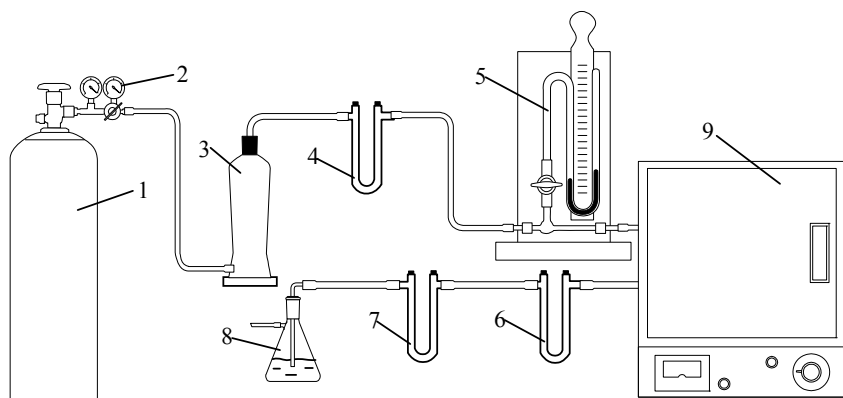


Рис.2. Установка для весового определения содержания влаги

Система для подачи азота имеет баллон 1, заполненный азотом, содержащим не более 0,5 % кислорода, редуктор 2, осушительную колонку 3 и U-образную трубку 4, заполненные хлорноокислым магнием, реометр 5 для измерения расхода азота.

Поглотительная система состоит из основной и контрольной U-образных трубок 6, 7, заполненных хлорноокислым магнием, и склянки Дрекслея 8 с серной кислотой, не позволяющей влаге из воздуха попасть в систему. Если в качестве поглотителя влаги применяют серную кислоту, то вместо осушительной колонки используют склянку Дрекслея.

Сушильный шкаф 9 с электрическим или газовым обогревом имеет устойчивую температуру нагрева 105–110 °С. На задней стенке шкафа делают отверстия и подставку для помещения в шкаф пробирок с навесками угля.

Предварительно производят контрольный опыт без навески угля. К взвешенным U-образным трубкам для осушения азота и поглощения паров влаги из угля присоединяют при помощи эластичных резиновых трубок пробирки, которые затем помещают в нагретый до температуры 105–110 °С сушильный шкаф. Устанавливают скорость подачи азота в систему 100–120 мл/мин, проверяют систему на герметичность и продувают ее в течение 20–30 мин. Затем вынимают пробирки из шкафа, охлаждают в струе азота, отсоединяют от системы, закрывают пробками и через 15–20 мин взвешивают.

Изменение веса трубок поглотительной системы должно быть не более 0,0010 г. В противном случае устанавливают причины увеличения веса поглотителей и после устранения их контрольный опыт повторяют.

Определение содержания влаги проводят в следующем порядке. Навеску  $1 \pm 0,01$  г аналитической пробы угля берут в пробирку, распределяя их ровным слоем по длине пробирки. Закрывают пробирку пробками со вставленными в них трубками для входа и выхода азота. Подсоединяют трубки к системе подачи азота и к поглотительной системе. Помещают пробирку в сушильный шкаф нагретый до температуры 105–110 °С. Пропускают через систему азот (100–120 мл/мин) в течение 1 ч при определении содержания влаги в каменных углях и в течение 2 ч при определении содержания влаги в бурых углях.

Не вынимая пробирку из сушильного шкафа, закрывают входную и выходную трубки, отсоединяют U-образную трубку поглотительной системы, оставляют пробирку на 15–20 мин в весовой комнате, а затем взвешивают. Проводят 20-минутные контрольные просушки навески угля, пока увеличение в весе поглотительной трубки не будет превышать 0,0010 г.

Можно не производить контрольного просушивания при сушке каменных углей в течение 1,5–2,0 ч и сушке бурых углей 2,5–3,0 ч.

Содержание влаги в аналитической пробе угля вычисляют по формуле

$$W^A = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100, \%$$

где  $G_1$  – увеличение веса основной поглотительной трубки при нагревании навески угля, г;

$G_2$  – увеличение веса контрольной поглотительной трубки, г;

$G$  – навеска угля, г.

Вычисление результатов анализа производят с точностью до 0,01 %. Окончательный результат округляют до десятых долей процента.



### ***Вариант 3 Определение влаги косвенным методом путем высушивания навесок угля***

Исходные реактивы:

1. Подготовленные пробы угля;
2. Серная кислота.

Необходимые приборы:

1. Стеклянные весовые стаканы с крышкой;
2. Эксикатор;
3. Аналитические весы;
4. Сушильный шкаф.

Сущность метода определения влаги заключается в высушивании навесок угля в сушильном шкафу при заданной температуре и вычислении содержания влаги в угле по убыли веса навески при высушивании.

Возьмите ложечкой две параллельные навески по  $1 \pm 0,1$  г от аналитической пробы в предварительно взвешенные стеклянные весовые стаканчики с плотно закрывающейся крышкой так, чтобы толщина слоя угля в стаканчиках не превышала 5 мм. Взвесьте стаканчики на аналитических весах. Если вес навески окажется меньше 0,9 г, то добавьте угля из пробы, если же больше 1,1 г, то всю навеску высыпьте и возьмите ее вновь (удаление части навески не допускается, так как это ведет к потере ее представительности). Поставьте стаканчики с полукрытыми крышками в предварительно нагретый до температуры 105–110 °С сушильный шкаф с открытыми вентиляционными заслонками. При этой же температуре высушивайте навески: каменные угли и антрациты в течение 30 мин, бурые угли и продукты мокрого обогащения – 60 мин.

Вынув стаканчики из шкафа, закройте крышки и охлаждайте сначала 2–3 мин на воздухе, а затем до комнатной температуры в эксикаторе над серной кислотой. Взвесьте стаканчики после охлаждения и запишите их вес с навеской. Вновь поставьте стаканчики с полукрытыми крышками в сушильный шкаф на 30 мин для контрольного подсушивания навесок, затем охладите и взвесьте их, так же как и первый раз.

Контрольные просушивания повторяют до тех пор, пока разница в весе между предыдущим и последующим взвешиванием не будет превышать 0,001 г.

Контрольные просушивания прекращают в том случае, если наблюдается некоторое увеличение веса навески (вследствие начинающегося окисления угля), и принимают за истинный предпоследний вес.

Рассчитывают содержание влаги в аналитической пробе по результатам анализа.

Для более грубого ускоренного определения влаги в аналитической пробе можно время первой сушки навески ( $140 \pm 5$  °С) сократить до 5 мин для каменных углей, антрацитов и продуктов их обогащения и 20 мин для бурых углей.

При вычислении результатов анализа с точностью до 0,01 % округляют последние получающиеся цифры: при меньшем значении цифры, чем 0,05 %, ее отбрасывают, а цифру, равную или более 0,05 %, считают за 0,1 %.

*Пример расчета результатов анализа*

Вес стаканчика	15,9448 г
Вес стаканчика с навеской угля	16,9780 г
Навеска угля	1,0332 г
Вес стаканчика:	
- с навеской после основной сушки	16,9342г
-после контрольной сушки	16,9344 г
Убыль веса навески при сушке	0,0438 г

Содержание влаги по первому определению:

$$W_1^A = \frac{0,0438}{1,0332} \cdot 100 = 4,24\% ;$$

Содержание влаги по второму определению

$$W_2^A = 4,46\% ;$$

Расхождение между результатами двух определений

$$4,46 - 4,24 = 0,22\% ,$$

т. е. в допустимых пределах.

Содержание влаги в аналитической пробе угля

$$W^A = \frac{4,24 + 4,46}{2} = 4,35\%, \text{ округляем до } 4,4 \%$$

### **Определение зольности**

#### **Цель работы:**

1. Познакомиться с важной технической характеристикой углей и ее влияние на процессы переработки углей.
2. Ознакомиться с методами определения зольности в углях.
3. Провести определение зольности и в углях по одному из двух вариантов
4. Обсудить результаты и сделать выводы.

Золой называется негорючая часть угля, состоящая из минеральных веществ, содержащихся в ископаемых углях. Высокая зольность снижает теплоту сгорания угля и ухудшает качество получаемого кокса. Зольность каменных углей колеблется от 3 до 30 % и может быть снижена их обогащением. Угли, используемые для коксования, должны иметь зольность не выше 7 – 7,5 %.

Определение зольности углей производят прямыми и косвенными методами.

Прямые методы определения зольности заключаются в озолении навески угля, помещаемой в фарфоровой лодочке или в небольшом противне в муфельную печь, и прокаливании зольного остатка. Выход зольного остатка в процентах к первоначальному весу навески принимают за зольность угля.

Точность определения зольности может изменяться в зависимости от конечной температуры, достигаемой в печи, от скорости нагрева и расположения навесок, от атмосферы, которая может быть создана в печи (например, прокаливание в токе кислорода или в токе инертных газов, предварительное смачивание навески концентрированной соляной или азотной кислотой и т. д.).

От изменения указанных факторов изменяются и условия определения зольности угля. Большое значение для условий определения имеет и требуемая точность анализа, в соответствии с чем различают медленное и ускоренное озоление навески угля.

Примерами косвенных методов являются определения зольности, основанные на различной проницаемости угля и минеральных примесей рентгеновскими лучами, радиоактивными изотопами

и т. д. Эти методы дают менее точные по сравнению с прямыми методами результаты определений зольности угля. Но для их применения необходимо иметь дорогую и требующую квалифицированного обслуживания аппаратуру.

Для прямого озоления навески применяют муфельные печи с максимальной температурой нагрева 900 °С. При ускоренном определении зольности печь должна иметь вытяжную трубу диаметром 20 мм, расположенную в задней стенке печи.

### ***Вариант 1 Определение зольности методом медленного озоления***

#### **Исходные реактивы:**

1. Подготовленные пробы угля.

#### **Необходимые приборы:**

1. Фарфоровые лодочки;
2. Муфельная печь;
3. Аналитические весы.

Аналитическую пробу перемешивают шпателем в открытой банке и на разной глубине из двух – трех мест берут две навески угля по  $1 \pm 0,1$  г в предварительно взвешенные лодочки. Разровняйте навески в лодочках, постукивая стеклянной палочкой о борта лодочки, и установите их в холодную или в предварительно подогретую (но не выше температуры 300 °С) муфельную печь.

Лодочки устанавливайте в зоне полного нагрева печи, проверяя предварительно путем замера температуру в разных ее участках.

Закрывают дверцу печи, и в течение 1–1,5 ч доводят температуру в ней до 800–825 °С. При этой температуре прокаливают образовавшийся зольный остаток в закрытом муфеле 1–2 ч для достижения постоянства его веса. Закончив прокаливание, лодочки вынимают из муфеля, охлаждают 5 мин, на воздухе, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Не допускают появления при озолении пламени, так как в этом случае будет иметь место унос угля и золы и результаты анализа будут неверными.

Конец озоления ориентировочно определяйте по исчезновению в зольном остатке светлых пятен и приобретению им ровного темного накала. Отсутствие же пятен и ровный пепельный цвет золы после охлаждения свидетельствует также о том, что озоление про-

водилось правильно. После прокаливания зольные остатки охладите до комнатной температуры и взвесьте.

Определив вес зольных остатков, проводят повторное контрольное прокаливание их в течение 30 мин, соблюдая все условия, указанные выше. Контрольные прокаливания повторяют до тех пор, пока изменение веса при последнем прокаливании будет не более 0,001 г.

Рассчитывают зольность угля.

### ***Вариант 2 Определение зольности методом ускоренного озоления***

#### **Исходные реактивы:**

1. Подготовленные пробы угля.

#### **Необходимые приборы:**

1. Фарфоровые лодочки;
2. Муфельная печь;
3. Аналитические весы.

Нагрейте муфельную печь до температуры 850–875 °С. В прокаленные до постоянного веса и взвешенные лодочки возьмите навески угля по  $1 \pm 0,1$  г и, установив их на керамическую пластинку, выдержите у входа в муфельную печь (на открытой дверце) в течение 3 мин. Затем со скоростью 2 см/мин продвигайте пластинку с лодочками в зону полного накала печи. Закройте дверцу печи и при температуре 800–825 °С прокаливайте навески в течение времени, зависящего от того, зольность какого угля определяется (угли каменные и антрациты 25–35 минут, угли бурые 20–25 минут). Следите за температурой в печи.

После того как прокаливание окончено, лодочки с зольным остатком охлаждают сначала в течение 5 мин на воздухе, а затем до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают (с точностью до 0,0002 г).

Вычисление зольности аналитической пробы угля и пересчет зольности на сухую и рабочую массы угля производят по формулам:

$$A^A = \frac{G_1 \cdot 100}{G};$$

$$A^C = A^A \cdot \frac{100}{100 - W^A};$$

$$A^P = A^A \cdot \frac{100 - W^P}{100 - W^A},$$

где  $G_1$  – вес зольного остатка, г;

$G$  – навеска угля, г;

$W^A, W^P$  – влага аналитическая и рабочая, %.

Все вычисления ведут с точностью до 0,01%, округляя окончательные результаты до десятых долей процента.

*Пример расчета результатов анализа на зольность угля*

Вес лодочки:

-с навеской угля	20,0836 г
-без навески	19,0008 г
Навеска угля	1,0828 г
Вес лодочки с зольным остатком	19,1212 г
Вес зольного остатка	0,1204 г

Зольность угля по первому определению

$$A_1^A = \frac{G_1 \cdot 100}{G} = \frac{0,1204 \cdot 100}{1,0828} = 11,12\%.$$

Зольность угля по второму определению

$$A_2^A = 11,30\%.$$

Расхождения между результатами двух определений

$$11,30 - 11,12 = 0,18\%,$$

т. е. в допустимых пределах.

Зольность аналитической пробы угля

$$A^A = \frac{11,12 + 11,30}{2} = 11,21\%.$$

Для пересчета зольности угля на сухую массу принимаем влажность аналитической пробы  $W^A = 4,35\%$ .

$$A^C = A^A \cdot \frac{100}{100 - W^A} = 11,21 \cdot \frac{100}{100 - 4,35} = 11,59,$$

округляем до 11,6 %.

Зольность рабочего топлива при содержании влаги  
 $W^P = 14,57\%$ .

$$A^P = A^A \cdot \frac{100 - W^P}{100 - W^A} = 11,21 \cdot \frac{100 - 14,57}{100 - 4,35} = 10,01,$$

округляем до 10 %.

## 1.2 Определение выходов продуктов полукоксования

### Цель работы:

1. Ознакомиться с методами переработки углей.
2. Изучить процесс низкотемпературного пиролиза (полукоксования) ископаемых углей.
3. Обсудить результаты и сделать выводы.

В зависимости от условий процесса нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения и природы вторичных продуктов различают низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

Полукоксование, или низкотемпературное коксование, – процесс термического разложения твердого топлива для получения твердых, жидких и газообразных продуктов. Сырьем для полукоксования служат битуминозные каменные угли, бурый уголь, торф и горючие сланцы.

Полукоксование представляет собой сложный гетерогенный высокотемпературный процесс, при котором последовательно протекают реакции разложения, приводящие к образованию менее сложных соединений, и реакции уплотнения – полимеризации и поликонденсации продуктов разложения сырья.

Процесс полукоксования проводят без доступа воздуха при температуре 500 – 580 °С. При этом по мере подъема температуры в системе последовательно протекают процессы:

- до 120 °С – подсушка топлива,
- при 100–200 °С – удаление гигроскопической влаги и выделение оксида углерода (II) и оксида углерода (IV),
- при 300–350 °С – выделение пирогенетической воды и начало выделения первичной смолы,

- при 350–500 °С – выделение основной массы первичной смолы.

В интервале 550–600 °С отгоняется большая часть летучих продуктов и образуется твердый остаток.

Продукты полукоксования – это полукокс, первичная смола, первичный газ и подсмольная вода. Полукокс – твердый, пористый, хрупкий материал, содержащий до 10% летучих веществ. Первичная смола состоит из жидких продуктов, в состав которых входят высшие алканы и алкены, нафтены, фенолы, азотистые органические основания, сернистые соединения. Первичный газ – это смесь газообразных продуктов, состоящая из водорода, метана, этилена и оксидов углерода.

К реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, в процессе полукоксования относят:

- реакции деструкции сложных молекул,
- реакции фенолизации,
- реакции карбонизации органической части угля,
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной групп.

Выход продуктов полукоксования зависит от температуры, степени измельчения коксующего сырья, давления и скорости нагрева. Уменьшение частиц топлива и скорости нагрева приводит к повышению выхода смолы. Наоборот, при быстром нагреве и использовании крупнозернистого сырья увеличивается выход полукокса и газообразных продуктов. Обычно выход первичной смолы составляет 50–60 % от массы коксующего топлива, а выход газа – около 80 л на 1 кг топлива.

### 1.2.1 Проведение опыта

#### **Исходные реактивы:**

1. Подготовленные пробы угля;
2. Толуол;
3. Ксилол.

#### **Необходимые приборы:**

1. Установка для полукоксования;
2. Прибор Дина-Старка;



3. Измерительная газовая колба;
4. Мерный цилиндр;
5. Фарфоровая чашка.

Установка для полукоксования углей (рис. 3) состоит из обогреваемой реторты и системы улавливания продуктов полукоксования.

Реторта для полукоксования представляет собой железный сварной цилиндр (1), снабженный крышкой (2) с уплотнительной асбестовой прокладкой 3, гильзой для термопары (4) и отводной трубкой (5). Крышка укрепляется на фланце реторты с помощью затяжных болтов. Реторта помещена в электропечь (6). Температура в реторте поддерживается на заданном уровне пирометрическим регулирующим милливольтметром (7) с помощью термопары (8).

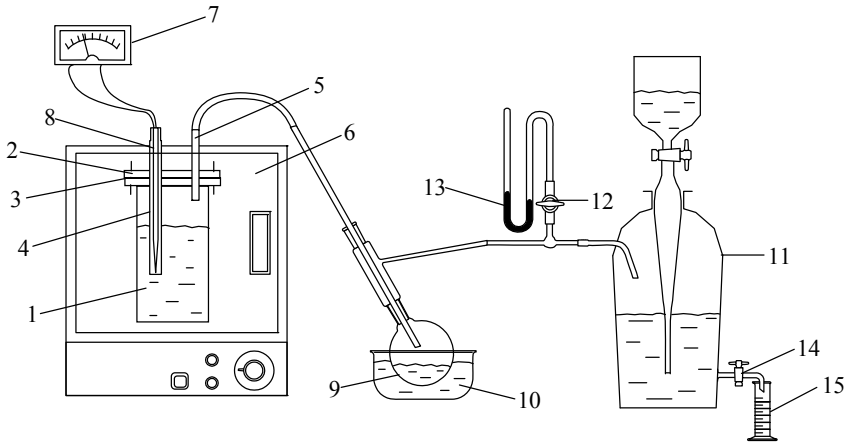


Рис. 3. Установка для полукоксования углей

Система улавливания продуктов полукоксования состоит из приемника жидких продуктов в виде колбы Вюрца (9), помещенной в охлаждающую баню (10). Колба соединена с газометром для сбора газообразных продуктов (11) и через кран (12) с манометром (13). С помощью сливного крана (14) регулируют скорость вытекания воды из газометра. Для измерения температуры газа в газометре служит термометр. Вода, вытекающая из газометра, собирается в мерном цилиндре (15).

Выполнение полукоксования твердого топлива состоит из следующих операций: 1) сборка аппаратуры и проверка ее на герметичность; 2) проведение процесса полукоксования; 3) определение количества и анализ продуктов полукоксования; 4) составление материального баланса и оформление результатов работы.

*Сборка аппаратуры и проверка ее на герметичность.* Установку собирают в соответствии с рис. 3. Подготовленную навеску измельченного угля около 20 г, взятую на технических весах с точностью до 0,01 г, загружают в реторту. При этом содержание влаги в угле должно составлять 10–20 %. При содержании влаги в измельченной пробе более 20 % производят дополнительную воздушную сушку. Пробу размещают так, чтобы она заняла не более половины объема реторты. При этом частицы угля не должны попадать на фланец реторты и в отводную трубку. Реторту закрывают крышкой, затягивают болты и помещают реторту в электропечь (в муфельную печь). Приемник жидких продуктов (9) взвешивают на технических весах и помещают в баню (10), наполненную водой со льдом. Газометр (11) заполняют водой.

Собранную установку проверяют на герметичность. Для этого закрывают кран (12) и осторожно открывают верхний и нижний (14) краны газометра. Если установка герметична, вода из газометра перестает вытекать через несколько минут. При отсутствии герметичности следует проверить все соединения системы поглощения и, если это не даст результата, подтянуть болты крышки реторты (подвернуть крышку во втором варианте) или сменить асбестовую прокладку.

*Проведение процесса полукоксования.* После проверки установки на герметичность из реторты вытесняют воздух. Для этого открывают оба крана газометра (11) и включают обогрев электропечи, доводя температуру в реторте до 100 °С. При этом часть воды из газометра выливается в мерный цилиндр. После этого печь выключают и газометр вновь заполняют водой. Затем датчик пирометрического милливольтметра устанавливают на температуру 510–550 °С, открывают оба крана газометра и кран (12) и включают обогрев электропечи. Нагрев ведут с такой скоростью, чтобы за первые 10–15 минут температура в реторте достигла 250–260 °С и затем каж-

дые 6–12 минут поднималась на 50 °С до достижения заданной температуры. При этой температуре нагрев продолжают до прекращения выделения капель жидкости в приемнике (9), на что обычно требуется около 10 минут.

В процессе нагрева с помощью крана (14) газометра постоянно поддерживают в системе небольшое избыточное давление 50–100 Па, регулируя его сливом воды из газометра и контролируя по манометру (13).

По окончании процесса полукоксования прекращают нагрев электропечи, закрывают кран (12) и оба крана газометра. Замеряют объем газа в газометре по объему вытекшей из него в мерный цилиндр воды и отмечают атмосферное давление и температуру газа по термометру (15). Реторте дают охладиться до 100 °С или несколько ниже, вынимают ее из печи и, зажав реторту в тиски, снимают с нее крышку.

*Определение количества и анализ продуктов полукоксования.* Продуктами полукоксования являются полукоксы, жидкие вещества, конденсирующиеся в приемнике (9), и газообразные продукты, собирающиеся в газометре (11). Для составления материального баланса определяют их массу.

*Определение массы полукокса.* Образовавшийся полукоксы выгружают из реторты с помощью штапеля или металлической лопатки в тарированную на технических весах фарфоровую чашку, дают охладиться до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,01 г.

*Определение массы жидких продуктов.* Приемник-колбу (9) отсоединяют от системы, тщательно вытирают снаружи, дают охладиться до комнатной температуры и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Жидкие продукты состоят из первичной смолы и подсмольной воды.

Массу воды определяют азеотропной отгонкой ее с толуолом или ксилолом в приборе Дина-Старка (см. рис. 1).

Конденсат из приемника (9) количественно переносят в колбу прибора и добавляют в нее 50 мл толуола или ксилола. Остатки конденсата со стенок приемника смывают в ту же колбу небольшим количеством этого же растворителя. Собрав прибор, включают элект-

троплитку и начинают перегонку. Нагревание ведут с такой скоростью, чтобы в ловушку поступало 2–4 капли отгона в секунду. Перегонку прекращают, когда объем воды в ловушке перестанет увеличиваться, однако время перегонки не должно превышать одного часа. Перед концом перегонки интенсивность нагрева увеличивают, чтобы удалить из холодильника капли воды. По окончании перегонки отмечают объем воды в ловушке прибора. Если вода в ловушке плохо отслаивается и растворитель мутнеет, под ловушку подставляют на 20–30 минут стакан с горячей водой и после расслаивания жидкости ловушку вновь охлаждают.

*Определение массы и состава газообразных продуктов.* Массу газообразных продуктов полукоксования определяют по объему газа, собранного в газометре, и экспериментально определенной плотности его. Объем газа, выделившегося при полукоксовании, определяют по объему воды, вытекшей из газометра и собранной в мерном цилиндре.

Определение плотности газа основано на взвешивании определенного объема его, заключенного в колбе емкостью 250–300 мл при данных температуре и давлении. Для определения плотности используют специальные измерительные колбы, снабженные двумя кранами – (1) и (2) (рис. 4).

Для набора газа в колбу газометр переносят в вытяжной шкаф и подсоединяют к нему с помощью резиновой трубки боковую трубку измерительной колбы. Оба крана колбы при этом должны быть открыты. Затем открывают краны газометра и заполняют колбу газом. Для полного вытеснения воздуха из колбы через нее продувают 2,0–2,5 л газа. После заполнения колбы газом закрывают сначала боковой кран (1), а затем верхний кран (2) колбы, отсоединяют ее от газометра и выдержав около весов в течение 10 минут, взвешивают на аналитических весах. Аналогичным образом, но при

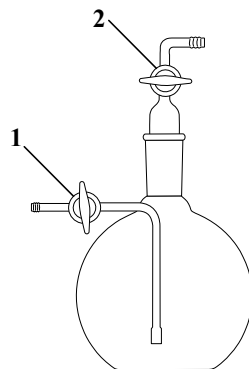


Рис.4. Колба для взвешивания

открытых кранах (1) и (2), взвешивают колбу с воздухом. Эту операцию целесообразно проводить до взвешивания колбы с анализируемым газом.

Масса газообразных продуктов может быть также рассчитана с определенным приближением по разности между массой навески топлива для полукоксования и суммой масс полукоккса, смолы и подсмольной воды.

*Составление материального баланса и оформление результатов.* По полученным результатам составляют материальный баланс процесса полукоксования и рассчитывают количественные показатели процесса: выход полукоккса, первичной смолы, подсмольной воды и газообразных продуктов в расчете на единицу массы исходного топлива, а также расходный коэффициент сырья на единицу массы полукоккса.

В материальный баланс процесса входят: масса коксуемого угля  $m_{\text{У}}$  (приход), масса полукоккса  $m_{\text{ПК}}$ , масса смолы  $m_{\text{С}}$ , масса подсмольной воды  $m_{\text{В}}$  и масса газообразных продуктов  $m_{\text{Г}}$ , разность их – потери  $m_{\text{П}}$  (расход):

$$m_{\text{У}} = m_{\text{ПК}} + m_{\text{С}} + m_{\text{В}} + m_{\text{Г}} + m_{\text{П}}.$$

Массу подсмольной воды  $m_{\text{В}}$  определяют по объему ее, собранному в ловушке Дина-Старка. Масса воды численно равна этому объему:

$$m_{\text{В}} = V_{\text{В}}.$$

Массу смолы рассчитывают как разность

$$m_{\text{С}} = m_{\text{Ж}} - m_{\text{В}},$$

где:  $m_{\text{Ж}}$  – масса жидких продуктов, собранных в приемнике, г  
 $m_{\text{В}}$  – масса подсмольной воды, г.

Массу газообразных продуктов  $m_{\text{Г}}$  рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Г}} = V_{\text{Г}} \cdot \rho_{\text{Г}},$$

где:  $V_{\text{Г}}$  – объем газа, собранного в газометре, мл;

$\rho_{\Gamma}$  – плотность газа при той же температуре, г/см<sup>3</sup>.

По данным материального баланса рассчитывают выход полукокса, первичной смолы и подсмольной воды от навески угля:

$$\eta_{\text{ПК}} = \frac{m_{\text{ПК}}}{m_{\text{T}}}; \quad \eta_{\text{С}} = \frac{m_{\text{С}}}{m_{\text{T}}}; \quad \eta_{\text{В}} = \frac{m_{\text{В}}}{m_{\text{T}}}$$

и выход газообразных продуктов полукоксования в м<sup>3</sup> на тонну топлива:

$$\eta_{\Gamma} = \frac{V_{\Gamma}^0}{m_{\text{T}}}$$

где:  $V_{\Gamma}^0$  – объем газообразных продуктов при нормальных условиях;

$m_{\text{T}}$  - навеска топлива, т.

Материальный баланс оформляют в виде таблицы.

Приход			Расход		
Наименование	Количество		Наименование	Количество	
	г	масс. долей		г	масс. долей
Топливо			Полукок		
			Смола		
			Подсмольная вода		
			Газ		
			Потери		
Итого		1,0	Итого		1,0

Объем собранного газа приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V_{\Gamma}^0 = \frac{V_{\Gamma}(P - p) \cdot 273}{1013 \cdot (273 + t)}$$

где:  $V_{\Gamma}$  – объем газа, собранного в газометре при температуре  $t^{\circ}\text{C}$ , м<sup>3</sup>;

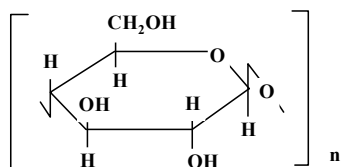
$P$  – барометрическое давление, гПа;

$p$  – давление водяных паров при температуре  $t^{\circ}\text{C}$ , гПа;

$t$  – температура газа по термометру у газометра,  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2. ЛЕСОХИМИЧЕСКОЕ И РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ

Основным составляющим (или скелетом) растений является целлюлоза, которая придает необходимую прочность и эластичность. Волокна хлопка содержат до 98 % целлюлозы, волокна льна и конопли также в основном состоят из целлюлозы, в древесине она составляет около 50 %.



целлюлоза

Целлюлоза является природным полимером линейной структуры, степень полимеризации которого составляет 2500-4000. Макромолекулы целлюлозы построены из звеньев β-глюкозы. Обычно цепи молекул целлюлозы располагаются параллельно друг другу и образуют между собой

связи за счет так называемых водородных мостиков.

В промышленности целлюлозу получают в основном из древесины путем удаления, прежде всего, лигнина и смолы. С этой целью измельченную древесину (щепу) нагревают под давлением в огромных аппаратах объемом несколько сотен кубических метров, либо с раствором бисульфита кальция  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  – сульфитная варка, либо с щелочным раствором  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  – сульфатная варка. При этом лигнин переходит в раствор, а целлюлоза не растворяется. Ее очищают, отбеливают и обезвоживают. Растворы, которые образуются в больших количествах при варке древесины, - щелоки – обычно подвергают дальнейшей переработке.

По количеству лигнина, оставшегося после варки, судят о качестве полученной целлюлозы. Если осталось более 3 % – жесткая, 2 % – мягкая. Выделенная из древесины целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях.

Применение целлюлозы весьма разнообразно (рис. 5).



Рис. 5. Области применения целлюлозы

В виде волокнистых материалов (хлопка, льна) она используется для изготовления нитей, тканей, канатов. Выделенная из древесины целлюлоза идет на изготовление бумаги. Путем гидролиза целлюлозы и брожения образующейся при этом глюкозы получают этиловый спирт. Эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, киноплетки, медицинского коллодия, искусственного волокна, взрывчатых веществ.

Промышленным методом целлюлозу получают путем варки на целлюлозных заводах входящих в промышленные комплексы. По типу применяемых реагентов различают следующие способы варки целлюлозы:

#### **Кислые:**

*Сульфитный.* Варочный раствор содержит сернистую кислоту и ее соль, например гидросульфит натрия. Этот метод применяется для получения целлюлозы из малосмолистых пород древесины: ели, пихты.

#### **Щелочные:**

*Натронный.* Используется раствор гидроксида натрия. Натронным способом можно получать целлюлозу из лиственных пород древесины и однолетних растений.



*Сульфатный.* Наиболее распространенный метод на сегодняшний день. В качестве реагента используют раствор, содержащий гидроксид и сульфид натрия, и называемый белым щелоком. Свое название метод получил от сульфата натрия, из которого на целлюлозных комбинатах получают сульфид для белого щелока. Метод пригоден для получения целлюлозы из любого вида растительного сырья. Недостатком его является выделения большого количества дурно пахнущих сернистых соединений: метилмеркаптаны, диметилсульфиды и др. в результате побочных реакций.

Получаемая после варки техническая целлюлоза содержит различные примеси: лигнин, гемицеллюлозу. Если целлюлоза предназначена для химической переработки (например, для получения искусственных волокон), то она подвергается облагораживанию – обработке холодным или горячим раствором щелочи для удаления гемицеллюлоз.

Для удаления остаточного лигнина и придания целлюлозе белизны проводится ее отбелка. Традиционная хлорная отбелка включает в себя две ступени:

- обработка хлором – для разрушения макромолекул лигнина;
- обработка щелочью – для экстракции образовавшихся продуктов разрушения лигнина.

С 1970-х годов XX столетия в практику вошла также отбелка кислородом. В начале 1980-х годов появились сведения об образовании в процессе хлорной отбелки чрезвычайно опасных веществ – диоксинов. Это привело к необходимости замены хлора на другие реагенты. В настоящее время технологии отбелки подразделяются на:

- ECF (Elemental chlorine free) – без использования элементарного хлора, с заменой его на диоксид хлора.
- TCF (Total chlorine free) – полностью бесхлорная отбелка, где в качестве отбеливателя используются кислород, озон, пероксид водорода и др.

## 2.1 Получение целлюлозы из древесины

### Исходные реактивы:

1. Осиновые опилки;
2. Серная кислота;
3. Гидроксид калия;
4. Вода.

### Необходимые приборы:

1. Стакан фарфоровый;
2. Стакан стеклянный;
3. Фильтр Шотта;
4. Весы;
5. Фотоколориметр;
6. Кюветы (1 см);
7. Сушильный шкаф.

Выделение целлюлозы проводят на лабораторной установке, приведенной на рис. 6.

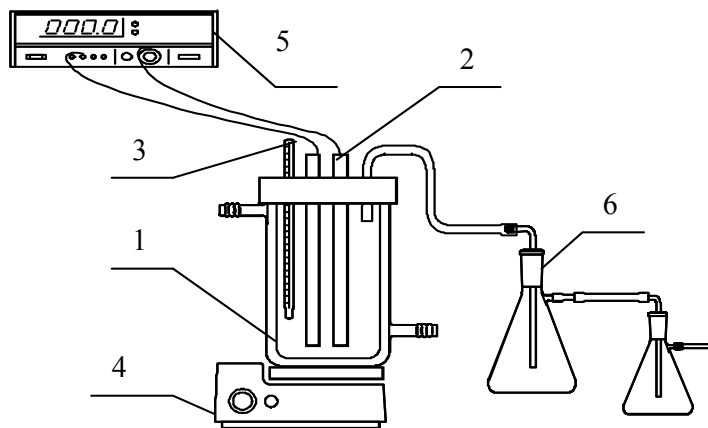


Рис. 6. Схема лабораторной установки получения целлюлозы:

1 - реактор; 2 - электроды; 3 - термометр; 4 - мешалка; 5 - источник постоянного электрического тока; 6- абсорбер

В электролизер *1* заливают раствор серной кислоты (30–50 % масс.), помещают древесный материал (0,5–1 г), свинцовые электроды *2*, соединенные с источником постоянного тока *5* и маг-

нитную мешалку 3. Включают источник питания 5 и устанавливают рабочее значение силы тока 5–10 А. Проводят электролиз в течение 30–60 мин.

По истечению заданного времени отключают все приборы, и отделяют древесный материал от раствора путем фильтрования через фильтр Шотта. Окисленную древесину несколько раз промывают концентрированной щелочью, затем высушивают и взвешивают.

*Пример обработки экспериментальных данных*

1. Условия проведения опыта:

концентрация серной кислоты	40 % (масс.)
концентрация гидроксида калия	20 %
масса опилок	1 г
температура процесса	50 °С
время процесса	60 мин
время сушки	60 мин

2. Описание хода работы и схемы установки (установка зарисовывается)

В электролизер 1 заливают 40 % раствор (масс.) серной кислоты, помещают осиновые опилки массой 1 г ( $m_o$ ), свинцовые электроды 2, соединенные с источником постоянного тока 5 и магнитную мешалку 3. Включают источник питания 5 и устанавливают рабочее значение силы тока 5 А. Проводят электролиз в течение 60 мин. Окисленную древесину 5 раз промывают 20 % KOH, высушивают на верхней полке сушильного шкафа при температуре 80 °С в течение 60 мин. По достижению постоянной массы, полученную целлюлозу взвешивают ( $m_{ц}=0,3$  г).

3. Определение выхода чистой целлюлозы ( $x_{ц}$ , %):

$$x_{ц} = (m_{ц} \cdot 100) / m_o, \text{ следовательно } x_{ц} = (0,3 \cdot 100) / 1 = 30$$

$m_o$  – масс опилок, загруженных в реактор, г

$m_{ц}$  – масса, полученной целлюлозы, г

5. Обсуждение результатов опыта и формулировка выводов о выполненной работе.

### 3. НЕФТЕХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

#### 3.1 Процессы подготовки углеводородного сырья

Неотъемлемой частью нефтеперерабатывающей промышленности является процесс пиролиза, в результате которого помимо целевых газообразных продуктов – этилена, пропилена, образуется большое количество побочных жидких продуктов. Получающиеся на этиленовых установках жидкие продукты пиролиза содержат ценные диеновые, алкенилароматические и другие углеводороды. Основным сырьем для производства этилена и пропилена служат нефтезаводские газы, этан, прямогонный бензин, газойлевые и более тяжелые фракции. Образующиеся жидкие продукты пиролиза подразделяют на пироконденсат (легкая смола пиролиза) и тяжелую смолу пиролиза. Пироконденсат выкипает до 200 °С, а тяжелая смола свыше 200 °С. Жидкие продукты пиролиза разделяют на узкие фракции, в которых концентрируются непредельные и ароматические углеводороды. Разрабатываемые и реализованные в промышленности процессы предусматривают выделение из пироконденсата следующих фракций: C<sub>5</sub>, бензол-толуол-ксилольной (БТК), C<sub>9</sub>. Фракция углеводородов C<sub>5</sub> содержит значительное количество ценных диеновых мономеров: изопрена, циклопентадиена, пипериленов. Фракция углеводородов C<sub>9</sub> содержит в своем составе ароматические и алкенилароматические углеводороды: стирол, α-метилстирол, инден, винилтолуолы, а также дициклопентадиен. В зависимости от вида сырья и условий пиролиза выходы отдельных фракций и их состав значительно изменяются.

Среди современных методов определения состава фракций продуктов нефтепереработки выделяют 4 основные группы:

1. термические (перегонка, ректификация, термодиффузия);
2. абсорбционные (газовая хроматография, жидкостная хроматография);
3. спектральные (ИК- и УФ-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, массоспектрометрия);
4. химические (химические анализы).

Фракционная перегонка (дистилляция) является наиболее быстрым методом разделения многокомпонентных жидких смесей на отличающиеся по составу части. Осуществляется путём частич-

ного испарения легколетучих компонентов исходной смеси и последующей их конденсации. Первые (низкотемпературные) фракции полученного конденсата обогащены низкокипящими компонентами, остаток жидкой смеси — высококипящими. При нагревании нефтепродукта в паровую фазу, прежде всего, переходят низкокипящие компоненты, обладающие высокой летучестью. По мере отгона низкокипящих компонентов остаток обогащается высококипящими компонентами. Жидкий остаток непрерывно подогревают, при этом в паровое пространство переходят все новые и новые компоненты с все возрастающими температурами кипения. Отходящие пары конденсируются в измерительной емкости или отбираются по интервалам температур кипения компонентов в виде отдельных нефтяных фракций. Данные разгонки представляют в виде таблицы или графика ("температура кипения - % отгона").

### **3.1.1 Определение состава фракции жидких продуктов пиролиза методом фракционной дистилляции**

#### **Исходные реактивы:**

1. Фракция жидких продуктов пиролиза бензина.

#### **Необходимые приборы:**

1. Колба круглодонная;
2. Холодильник прямой;
3. Насадка для перегонки;
4. Аллонж;
5. Термометр;
6. Приемники;
7. Стакан химический;
8. Баня песчаная;
9. Электроплитка;
10. Весы.

Фракционную перегонку проводят на лабораторной установке, приведенной на рис. 7.

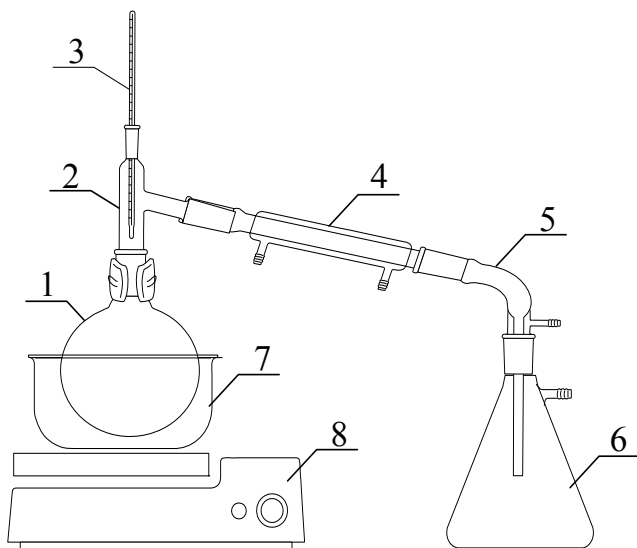


Рис. 7. Схема лабораторной установки фракционной перегонки:

1 - круглодонная колба; 2 - насадка для перегонки; 3 - термометр; 4 - прямой холодильник; 5 - аллонж; 6 - приемник; 7 - песчаная баня; 8 - электроплитка

Прежде чем приступить к перегонке, необходимо измерить массу колбы 1 и приемников 6, поставив на каждом из них номер. Затем в колбу 1, снабженную прямым холодильником 4 и термометром 3, помещают исследуемую фракцию жидких продуктов пиролиза. Собирают установку для перегонки (рис. 7.). Включают электроплиту 8. За начальную температуру кипения фракции принимают температуру, при которой упала первая капля. Далее через каждые 10 °С отбирают конденсат и определяют его массу.

*Пример обработки экспериментальных данных*

1. Условия проведения опыта:

масса исследуемой фракции 69,7 г

2. Описание хода работы и схемы установки (установка зарисовывается)

Взвешивают колбу и приемники:

$$M_{\text{колбы}} = 50,3 \text{ г}$$

$$M_{\text{приемника 1}} = 26,8 \text{ г}$$

$$M_{\text{приемника 2}} = 23,2 \text{ г}$$

В колбу 1 загружают 69,7 г исследуемой фракции жидких продуктов пиролиза. Собирают установку для перегонки (согласно схеме на рис.1). Включают электроплитку 8. За начальную температуру кипения фракции принимают температуру, при которой упала первая капля:  $T = 93\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Далее через каждые  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  отбирают в подготовленные приемники конденсат и определяют его массу. Все данные заносят в таблицу.

$T, ^{\circ}\text{C}$	$M_{\text{приемника}}, \text{г}$	$M_{\text{приемника+конденсат}}, \text{г}$	$M_{\text{конденсата}}, \text{г}$	$M, \%$
93-113	26,8	26,84	0,04	0,06
113-123	23,2	23,50	0,30	0,44
123-133	26,8	29,85	3,05	4,45
133-143	23,2	38,80	5,60	8,17
143-153	26,8	37,70	10,90	15,89
153-163	23,2	42,30	19,10	27,85
163-173	26,8	42,75	14,58	21,26
173-183	23,2	32,20	7,63	11,12
183-193	26,8	27,85	3,79	5,53
Остаток			3,59	5,23

После окончания процесса перегонки определяют массу кубового остатка в колбе:

$$M_{\text{остатка}} + M_{\text{колбы}} = 54,94 \text{ г}$$

$$M_{\text{остатка}} = 3,59 \text{ г}$$

Рассчитывают материальный баланс процесса, данные заносят в таблицу.

$$M_{\text{конденсата + остатка}} = 68,58 \text{ г}$$

Рассчитывают потери: 1,12 г (1,6 %).

3. Обсуждение результатов опыта и формулировка выводов о выполненной работе.

По полученным результатам фракционной перегонки строят зависимость  $M, \% = f(T)$ .

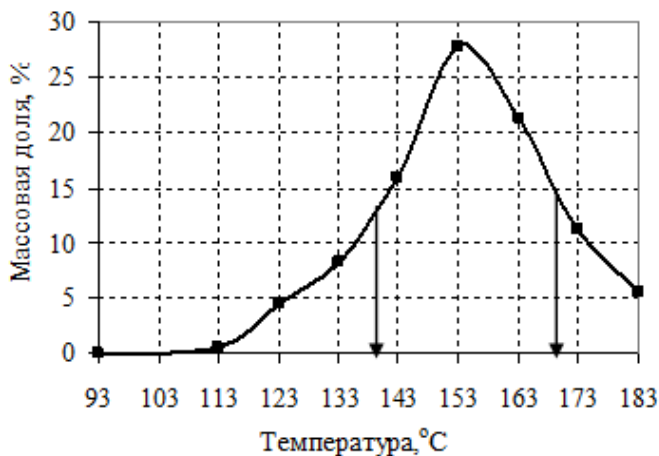


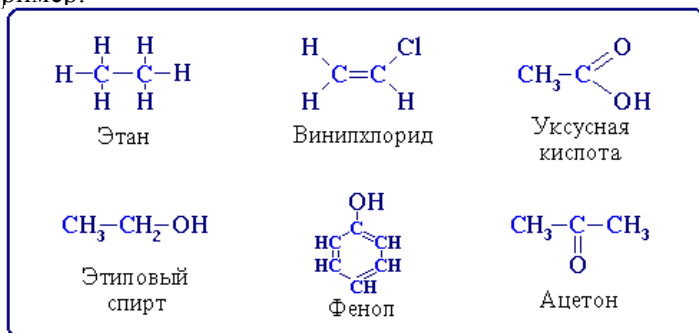
Рис. 8. Дифференциальная кривая

Выделяют температурный интервал кипения основных компонентов исследуемой фракции. Определяют состав, используя справочные данные по температурам кипения углеводов.

Полученный в результате дистилляции конденсат собирают в отдельную ёмкость и сушат хлористым кальцием.

#### 4. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Критерием деления соединений на органические и неорганические служит их элементный состав. К органическим соединениям относятся химические вещества, содержащие в своем составе углерод, например:





Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных особенностей:

- почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя  $\text{CO}_2$  (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы;
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциирует на достаточно устойчивые ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление **изомерии** ;
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (т.кип., т.пл.).

К органическим веществам относят соединения углерода. Кроме углерода, органические вещества, в том числе и флотореагенты, обычно содержат кислород, серу, азот, фосфор, галогены, металлы, а иногда и другие элементы. В настоящее время качественный анализ органических соединений, дающий возможность выяснить, из каких элементов они состоят, часто осуществляется физическими методами.

В основу качественного химического анализа положено определение простейших продуктов (сажи, обуглившегося вещества, углекислого газа, аммиака, сероводорода, воды и др.), образующихся при разложении органических соединений.

Зная качественный состав вещества, проводят его количественный элементарный анализ и изучают структуру. На производстве качественные реакции помогают быстро установить, какое вещество находится в той или иной емкости, если отсутствует или нарушена маркировка.

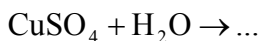
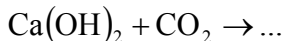
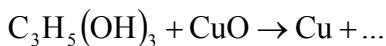
## 4.1 Определение углерода и водорода

Присутствие углерода в органических веществах устанавливается рядом способов. Можно судить о наличии углерода по обугливанию вещества при нагревании в фарфоровом тигле или чашке, или по выделению копоти при его горении. Однако обугливания может и не быть, если, например, вещество летучее. Чаще всего углерод определяют по образованию угольного ангидрида в процессе нагревания вещества с каким-либо окислителем, способным отдавать кислород. При этом одновременно может быть определен и водород, в процессе окисления вещества образующий воду.

Простые качественные реакции, позволяющие судить о наличии кислорода в органическом веществе, отсутствуют. Обычно о наличии кислорода судят по результатам количественного анализа.

**Опыт 1.** Определение углерода и водорода. Поместите в сухую пробирку 1-2 г окиси меди и 0,2 - 0,3 г органического вещества (сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  или глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ ) и тщательно их перемешайте. В верхнюю часть пробирки поместите небольшой комочек ваты, на которую насыпьте немного безводной серноокислой меди. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите ее в штативе, в другую пробирку налейте 5-6 мл известковой или баритовой воды и опустите в нее кончик газоотводной трубки. Сначала осторожно прогрейте всю пробирку, а затем сильно нагрейте ту часть, где находится смесь окиси меди с анализируемым веществом. В конце опыта сначала уберите пробирку с известковой водой, а затем прекратите нагревание (не наоборот!).

Запишите результаты опытов и закончите уравнения реакций:



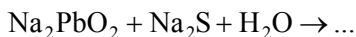
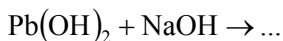
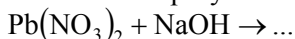
## 4.2 Определение серы

Для определения серы часто пользуются методом, основанным на образовании сернистого натрия (или калия) при сплавлении анализируемого органического вещества с металлическим натрием (или калием) или нагреванием его с растворами щелочей. Образовавшийся сульфид-ион определяется посредством цветных реакций, например с помощью растворов нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  или солей свинца.

**Опыт 1.** Определение серы с применением едкого натра. В пробирку поместите 2-3 мл одного из двух растворов, выданных преподавателем, и 5-6 мл 20%-ного раствора едкого натра. Содержимое пробирки осторожно нагрейте до кипения. Если вещество содержит серу, то при его разложении, наряду с другими соединениями, образуется сернистый натрий. Определение сульфид-иона проведите с плюмбитом натрия и нитропруссидом натрия.

Для определения сульфид-иона с помощью плюмбита натрия налейте в пробирку 0,5 мл раствора азотнокислого или уксуснокислого свинца и по каплям добавляйте раствор едкого натра, до образования осадка и последующего его растворения. К образовавшемуся раствору плюмбита натрия прилейте часть анализируемой жидкости. Появление темно-коричневой окраски или черного осадка сульфида свинца свидетельствует о наличии серы в органическом веществе.

Запишите результаты опыта и закончите уравнения реакций:



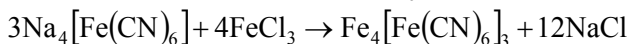
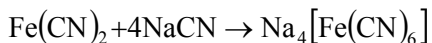
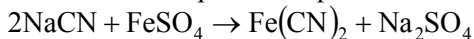
К оставшейся части раствора добавьте 0,5-1 мл раствора нитропруссид натрия. Появление красно-фиолетового цвета указывает на присутствие серы.

Такой же опыт проведите со вторым анализируемым веществом. Запишите результаты опыта и укажите, какой из анализируемых продуктов содержит серу.

### 4.3 Определение азота

Для определения азота используют методы, основанные на образовании аммиака при разложении анализируемых продуктов в процессе нагревания с натронной известью (смесью NaOH и CaO) или цианистого натрия - при сплавлении с металлическим натрием.

Образовавшийся цианистый натрий с помощью солей двух- и трехвалентного железа переводят в берлинскую лазурь, имеющую характерный синий цвет. При этом протекают следующие реакции:



При отсутствии азота в органическом веществе раствор имеет желтую окраску.

**Опыт 1.** Определение азота нагреванием с натронной известью. Поместите в пробирку 0,5 - 0,7 г анализируемого азотсодержащего вещества, добавьте около 1 г натронной извести и тщательно их перемешайте. Пробирку закрепите в штативе и, держа у ее отверстия влажную лакмусовую бумажку, нагрейте содержимое пробирки.

### 4.4 Определение галогенов

Присутствие галогенов в органическом веществе можно установить по сине-зеленой окраске пламени летучими галоидными соединениями меди, образующимися при помещении в пламя спиртовки медной проволоки, предварительно прокаленной и смоченной анализируемым веществом. Наличие галогенов устанавливается также сжиганием анализируемого вещества, во время которого образуются ионы галогенов  $\Gamma^{-1}$ , легко определяемые с помощью азотнокислого серебра.

Так как при отсутствии в органическом веществе водорода галоидоводородные кислоты не образуются, определение проводят обычно сжиганием бумаги, смоченной анализируемым продуктом. При этом галоидоводородные кислоты образуются с участием водорода целлюлозы, содержащейся в бумаге.

**Опыт 1.** Определение хлора в четыреххлористом углероде. Налейте в химический стаканчик 5-10 мл дистиллированной воды, смочите внутренние стенки стаканчика и вылейте воду. Возьмите щипцами небольшую, сложенную вдвое, полоску фильтровальной бумаги, поместите на одну из сторон 2-3 капли четыреххлористого углерода и, держа над бумагой перевернутый вверх дном стаканчик, зажгите ее конец. Следите за тем, чтобы продукты сгорания попадали в стаканчик. Затем поверните стаканчик в обычное положение и налейте в него несколько капель раствора азотнокислого серебра.

Составьте уравнение полного совместного сгорания четыреххлористого углерода и целлюлозы.

## 5. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называются органические соединения, построенные только из атомов углерода и водорода.

На обогатительных и металлургических предприятиях углеводороды применяются не только в виде топлива (мазут, солярное масло, керосин) или смазочных масел, но и в качестве реагентов, необходимых для осуществления процессов флотации и экстракции.

Углеводороды всех классов являются аполярными соединениями и не содержат гидрофильных групп. Закрепляясь на поверхности твердых тел, в том числе и минералов, они гидрофобизируют ее. Поэтому при обогащении углеводороды используются в качестве "основных" собирателей для флотации естественно гидрофобных минералов (например, угля, серы, молибденита, графита) или "дополнительного" собирателя при использовании анионных и катионных реагентов. В последнем случае введение углеводородов позволяет улучшить структуру пены, флотацию крупных частиц и сростков, снизить расход основных собирателей - карбоновых кислот, ксантогенатов, аминов.

Иногда углеводороды используются для растворения карбоновых кислот и высших алифатических аминов. Применение таких растворов или эмульсий в воде позволяет проводить флотацию при низких температурах пульпы (4-12°C); снижается влияние ионов кальция и магния, содержащихся в жестких водах.

Гидрофобные свойства углеводородов используются также в процессах флотогравитации и жирового обогащения алмазов.

При экстракции применение углеводов в качестве разбавителей обусловлено их способностью растворять экстрагенты, а также продукты их взаимодействия с ионами извлекаемых металлов, понижать вязкость и плотность органической фазы. Обычно при флотации и экстракции используются не индивидуальные углеводороды, а технические продукты, содержащие смесь различных углеводородов: уайт-спирит, керосин, соляровое масло, сольвент-нафта, углеводородные масла (трансформаторное масло, масла Л и СУ, мазут и др.).

Кроме непосредственного применения в процессах обогащения и гидрометаллургии, углеводороды широко используются в качестве исходного сырья для синтеза флотореагентов и экстрагентов. Например, окислением уайт-спирита, керосина, парафина, петролатума, рисайкла и других углеводородосодержащих продуктов синтезируют экстрагенты и собиратели, содержащие карбоновые кислоты; сульфированием углеводородов и последующей нейтрализацией щелочами образующихся продуктов получают вторичные алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты; сульфохлорированием (с последующей обработкой щелочами) синтезируют алкилсульфонаты; в результате нитрования парафина и последующего гидрирования нитропарафинов получают экстрагенты и катионные собиратели - высшие алифатические амины; на базе непредельных углеводородов методом оксосинтеза осуществляют производство пенообразователей, например, реагента ИМ-68 (смесь спиртов  $C_6 - C_8$ ), окислением скипидара получают смесь терпеновых спиртов (окисленное флото-масло и т.д.).

**Опыт 1.** Получение и свойства метана. В сухую пробирку насыпьте 2-2,5 г смеси уксуснокислого натрия и натронной извести. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите ее наклонно в штативе так, чтобы дно пробирки находилось выше пробки и образующаяся вода не могла стекать на горячую часть пробирки. Возьмите две других пробирки и налейте в одну из них бромную воду, а в другую - раствор марганцовокислого калия. Погрузив газоотводную трубку в раствор, находящийся в одной из пробирок, постепенно прогревайте пробирку (сначала около дна, затем передвигайте горелку дальше); пропустите через раствор не-

которое количество образующегося метана, затем пропустите его через раствор, находящийся в другой пробирке.

Метан горит голубоватым, иногда несветящимся пламенем. Подожгите его у конца газоотводной трубки.

Напишите уравнения реакций образования метана из уксуснокислого натрия (считая, что натронная известь содержит только едкий натр) и горения метана.

## 6. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводными называют продукты замещения атомов водорода в углеводородах галогенами. Наибольшее значение имеют следующие способы получения галогенопроизводных углеводородов:

- 1) прямое замещение водорода на галоген;
- 2) присоединение галогена или галогеноводорода к двойной или тройной связям;
- 3) замещение гидроксила на атом галогена действием галогеноводородных кислот или галогенидов фосфора.

При обогащении руд из галогенопроизводных промышленное применение находит только тетрабромэтан, имеющий удельный вес  $\sim 2,9$  и используемый в качестве "тяжелой" жидкости.

Полихлориды бензола и других галогенопроизводных используются в качестве неионогенных собирателей, аналогичных по областям применения и действию углеводородам, но отличающихся от них меньшим влиянием на пенообразование. В ряде теоретических исследований в области флотации галогенопроизводные (хлороформ, четыреххлористый углерод) используются в качестве растворителей.

При экстракционном выделении некоторых металлов из разбавленных растворов применяются галогенопроизводные (например, четыреххлористый углерод, хлорбензол) в качестве разбавителей. Они отличаются от углеводородов меньшей горючестью и увеличивают скорость ионообменных гетерогенных реакций.

Синтез ряда флотационных реагентов и экстрагентов также проходит с применением галогенопроизводных. Например, процесс получения хлоргидратов алифатических аминов (реагента ИМ-11) включает хлорирование жидкого парафина и последующую обра-

ботку галогенопроизводных аммиаком; синтез солей четвертичных аммониевых и пиридиновых оснований, применяющихся в качестве экстрагентов и собирателей, осуществляется действием галогенопроизводных на третичные амины и пиридин.

**Опыт 1.** Получение йодоформа. Налейте в пробирку 10-12 капель этилового спирта и 2-3 мл раствора йода в йодистом калии. Затем прибавьте по каплям 22-ный раствор щелочи до обесцвечивания раствора.

**Опыт 2.** Разложение хлороформа при действии едкого натра. Налейте в пробирку около 1 мл 10%-ного раствора едкого натра и 5 капель хлороформа. Прокипятите смесь. К полученному раствору добавьте 3 мл воды и разделите раствор на две части. К одной из них прибавьте несколько капель раствора аммиака серебра, ко второй - 2-3 капли раствора перманганата калия. Напишите уравнения реакций.

## 7. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

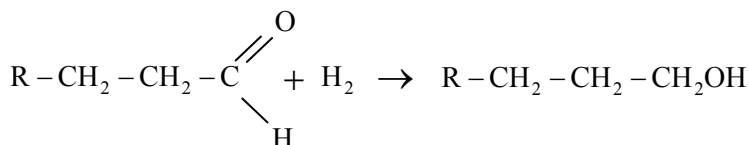
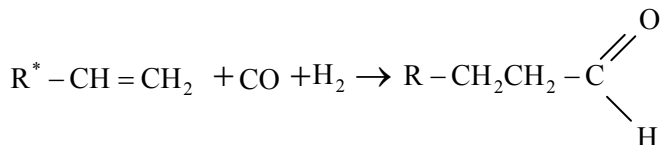
Спиртами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами ОН (оксигруппами). В молекуле спирта атом углерода, непосредственно связанный с оксигруппой, составляет так называемую спиртовую, или карбонильную, группу  $\equiv \text{C} - \text{OH}$ .

К фенолам относят производные ароматических углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода в ядре замещены оксигруппами.

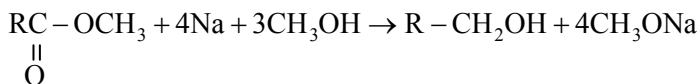
Получение одноатомных спиртов в промышленных условиях обычно осуществляется гидрированием окиси углерода, восстановлением карбоновых кислот и их эфиров, гидратацией олефинов, восстановлением альдегидов и кетонов водородом или присоединением их в магниорганических соединениях, окислением углеводородов кислородом воздуха в присутствии борной кислоты, а также брожением углеводов. Однако для спиртов различного молекулярного веса обычно используются лишь некоторые из этих методов. Так, например, флотореагенты и сырье для их производства - спирты, содержащиеся в углеводородном радикале от шести до девяти атомов углерода, синтезируются:



а) методом оксосинтеза, который заключается во взаимодействии олефинов (под давлением и в присутствии катализаторов) с окисью углерода и водородом с получением альдегидов и гидрировании последних



б) восстановлением карбоновых кислот или их метиловых эфиров

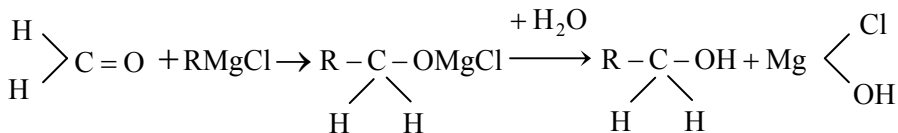


Для синтеза высших спиртов  $C_{10} - C_{20}$ , широко использующихся для производства поверхностноактивных веществ - алкилсульфатов и алкилфосфатов, наряду с вышеприведенными наиболее перспективны следующие процессы:

а) окисление парафина кислородом воздуха в присутствии борной кислоты (при этом получают вторичные спирты);

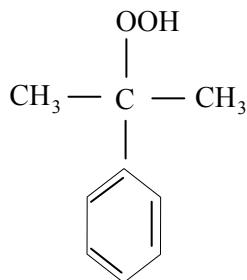
б) каталитическое восстановление масел, жиров, высших жирных кислот и метиловых эфиров высших жирных кислот при высоких давлениях (200-300 атм) и температуре (250-300°C);

в) взаимодействие магнийорганических соединений с формальдегидом и разложение аддукта водой



г) синтез через алюминийорганические соединения, исходя из этилена.

Фенол и его гомологи (крезолы, ксиленолы и пр.) выделяются из каменноугольной смолы. Кроме того, фенол получается методом щелочного плавления бензолсульфокислоты, гидролизом хлорбензола и разложением перекиси кумола (изопропилбензола) кислотами.



При флотации спирты и фенолы, являющиеся поверхностно-активными веществами, используются в качестве пенообразователей. В России наибольшее значение имеют следующие пенообразователи, содержащие спирты:

а) флотационные масла (экстракционные, сухопергонные, окисленные), содержащие, наряду с терпеновыми спиртами, терпеновые углеводороды, и ряд кислородсодержащих продуктов (кетоны, фенолы и др.);

б) реагент ИМ-68, состоящий из смеси спиртов  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$  и  $\text{C}_8$ , получающихся методом оксосинтеза;

в) метилизобутилкарбинол;

г) третичный гексиловый спирт;

д) циклогексанол - циклический спирт, получавшийся окислением циклогексана;

е) терпиноленовое флотомасло - смесь терпеновых спиртов и углеводов;

ж) отходы различных производств, содержащие спирты: пенообразователь Т-66 - отход производства изопрена (включает одно- и двухатомные спирты диоксанового и пиранового рядов); пенообразователь ВВ-2 - отход производства тетрагидрофурурилового спирта (содержит 1,5 пентандиол, 1,2 пентандиол и другие спирты); кубовые остатки от дистилляции бутиловых спиртов оксосинтеза (содержат октиловые спирты и спирты с большим числом атомов

углерода в радикале, эфиры, альдегиды и др.); пенореагент - побочный продукт получения дивинилового каучука (смесь предельных и непредельных спиртов с 4-8 атомами углерода в радикале), и т.д.

Из фенольных пенообразователей применяются трикрезол - смесь О-, М- и П - крезолов, выделяемых из каменноугольной смолы, и ксиленол технический - смесь изомеров ксиленола с примесью этилбензола, выделяемых из каменноугольной смолы.

Ввиду трудности очистки сточных вод применение фенолсодержащих пенообразователей в последние годы резко сокращается.

Спирты, содержащие свыше десяти атомов углерода в алифатическом радикале, рекомендуются в качестве пеногасителей при применении некоторых собирателей (таллового масла, сульфатного мыла и др.).

Многие спирты и фенолы являются исходным сырьем для получения флотореагентов и экстрагентов, например ксантогенатов, диалкил- и диарилдитиофосфатов, алкилоульфатов, эфиров фталевой и фосфорной кислот, алкил-, и арилполиэтелен-, и полипропиленгликолей, и др.

**Опыт 1.** Растворимость спиртов в воде. Налейте в пробирки по 3-5 мм воды и в каждую добавьте по 10 капель одного из следующих веществ: этилового, пропилового, бутилового и амилового спиртов, циклогексанола, глицерина, реагента ИМ-68, терпинеола. Хорошо перемешайте содержимое пробирок и дайте постоять.

Сделайте вывод о растворимости спиртов. Объясните причины различной растворимости.

**Опыт 2.** Окисление этилового спирта до уксусного альдегида. К 2 мл 5%-ного раствора двуххромовокислого калия добавьте 1 мл 20%-ного раствора серной кислоты и 0,5 мл этилового спирта. Осторожно нагрейте полученную смесь до перехода оранжевого цвета раствора в зеленый.

Какой ощущается запах? Напишите схему реакции. Объясните, чем обуславливается изменение окраски раствора.

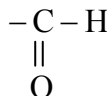
**Опыт 3.** Образование глицерата меди. Налейте в пробирку около 2 мл 10%-ного раствора едкого натра и 10-20 капель раствора сернистой меди. К полученному веществу, прибавьте 15-20 капель глицерина и перемешайте содержимое пробирки.

Что наблюдается? Почему это произошло? Напишите уравнения реакций.

## 8. АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную (или оксогруппу)  $=C=O$ .

Альдегидами называются соединения, имеющие в своем составе карбонильную группу с одним атомом водорода



(исключение - муравьиный альдегид  $H-C-H$ )

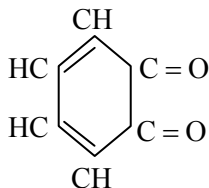
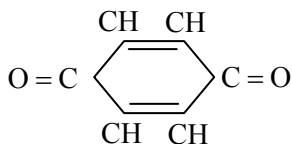


Кетонами называются соединения, имеющие в своем составе кетонную группу  $-C-$ , соединенную с двумя углеводородными



радикалами.

Ароматические дикетоны, имеющие две кетонные группы в бензольном ядре (в орто- и пара-положении) называются хинонами.



Наибольшее промышленное значение имеют следующие методы получения альдегидов кетонов:

а) окисление первичных спиртов до альдегидов, вторичных - до кетонов, фенолов - до хинонов;

б) гидратация ацетилена с образованием ацетальдегида и гомологов ацетилена - до кетонов;

в) разложение карбоновых кислот или "сухая" перегонка их кальциевых солей;

г) "оксосинтез" альдегидов действием на олефины под давлением (в присутствии кобальта как катализатора) смеси окиси углерода и водорода.

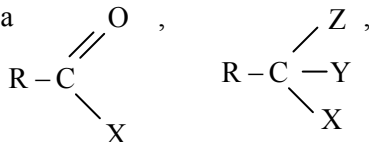
При обогащении полезных ископаемых и в металлургии альдегида, кетоны и хиноны применения, не нашли. Они получаются в качестве полупродуктов при синтезе некоторых фторореагентов, экстрагентов и осадителей или сырья для их производства (пенообразователя ИМ-68, метилизобутилкарбонила, бутового спирта и др.). Такой альдегид, как формальдегид  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  используется при синтезе ионообменных смел, а диметилкетон (ацетон) широко применяется как растворитель в лабораториях горнометаллургических предприятий.

Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие одну или несколько групп  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

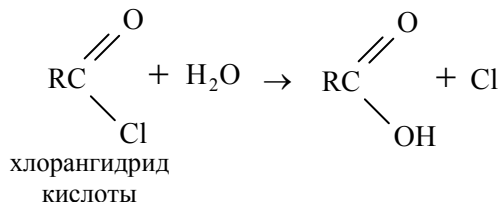
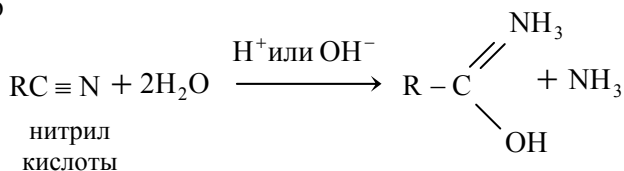
Наибольшее промышленное значение имеют следующие способы получения карбоновых кислот:

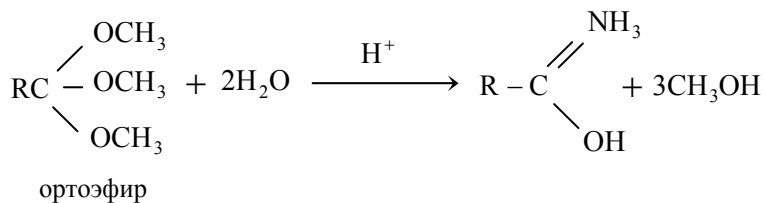
а) окисление парафиновых углеводородов кислородом воздуха в присутствии солей марганца как катализатора;

б) гидролиз соединений типа

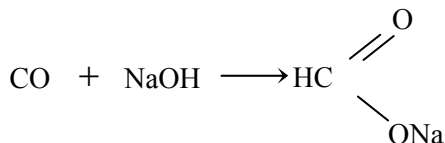


где X, Y, Z – галоген, кислород и азот (в последних двух случаях обычно связанные с водородом или какими-либо группами атомов), например

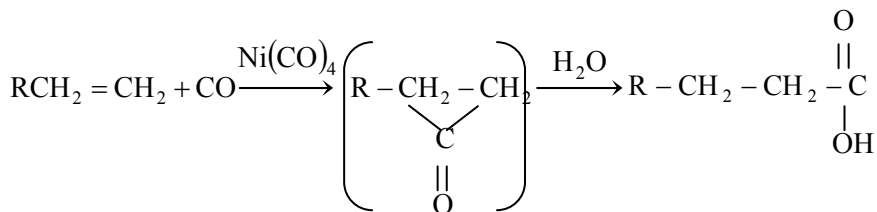




в) взаимодействие окиси углерода с едким натром при высоких давлениях и температуре, с получением муравьиной кислоты



г) действие на олефины окиси углерода и воды в присутствии карбонила никеля



д) "безреактивное" расщепление масел и жиров водой в присутствии катализаторов (например, сульфокислоты) с получением смеси высших непредельных и предельных кислот и глицерина;

е) выделение карбоновых кислот циклопентанового и циклогексанового ряда (называемых нафтеновыми кислотами) из нефти промывкой ее растворами щелочей и разложением образовавшихся нафтенов неорганическими кислотами.

При обогащении полезных ископаемых карбоновые кислоты и соли щелочных металлов (калия, натрия) не растворимых в воде карбоновых кислот применяются в качестве собирателей при флотации большинства несulfидных минералов. При производстве металлов они используются как экстрагенты. Ионообменные свойства многих катионитов также обуславливаются наличием карбоксильных групп.

В горнометаллургической промышленности основное применение нашли следующие карбоновые кислоты и продукты, в состав которых входят карбоксилсодержащие соединения:

- а) олеиновая кислота  $C_{17}H_{33}COOH$  ;
- б) олеин - техническая олеиновая кислота, содержащая также пальмитиновую кислоту  $C_{15}H_{31}COOH$  , стеариновую  $C_{17}H_{35}COOH$  и нафтенковые кислоты;
- в) талловое масло (сырое и дистиллированное) - смеси жирных (олеиновой, линолевой  $C_{17}H_{31}COOH$  , линоленовой  $C_{17}H_{29}COOH$  и др.) и смоляных (в основном абиетиновой) кислот;
- г) жирные кислоты таллового масла - в основном смесь олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, выделяемых из сырого таллового масла ректификацией;
- д) асидол, асидол-мылонафт, мылонафт-смеси нафтенных кислот, в основном циклопентанового и циклогексанового рядов, или их натриевых солей;
- е) синтетические жирные кислоты (фракции  $C_7 - C_9$  ,  $C_{10} - C_{16}$  ,  $C_{17} - C_{20}$  и др.), получающиеся окислением парафина кислородом воздуха;
- ж) окисленные жидкие углеводороды (керосин, уайт-спирит и др.), состоящие из карбоновых кислот и исходных углеводородов;
- з) отходы различных, производств, содержащие высшие карбоновые кислоты: соапстоки, гудрон от дистилляции черных хлопковых соапстоков, гудрон жировой, гудрон масляный - отходы маслобойно-жировой промышленности, кубовый остаток СЖК (синтетических жирных кислот) и кубовый остаток СЖС (синтетических жирных спиртов) - отходы производства синтетических жирозаменителей и ряд других продуктов.

**Опыт 1.** Получение уксусного альдегида окислением спирта. В пробирку поместите 0,5 г двуххромовокислого калия, добавьте 2 мл разбавленной серной кислоты и 2 мл этилового спирта. Пробирку закройте пробкой, в которую вставлена отводная трубка, закрепите наклонно в лапке штатива, отводную трубку погрузите почти до дна в пробирку-приемник, в которую налито около 2 мл воды. Пробирку-приемник поместите в стакан с холодной водой. Реакционную

смесь осторожно нагрейте на горелке. После увеличения объема жидкости в приемнике почти в два раза, нагревание прекратите. Напишите уравнения реакций. Как еще можно получить альдегиды?

**Опыт 2.** Определение силы кислот. В четыре пробирки налейте по 1-2 мл 0,1 н. растворов кислот: серной, муравьиной, уксусной и щавелевой. Добавьте в каждую пробирку по 1-2 капли раствора метилового оранжевого. (В сильнокислой среде метиловый оранжевый принимает красный оттенок.) Сравните окраску всех растворов. Бросьте в каждую пробирку по кусочку цинка одинакового размера. Что при этом наблюдается? Пользуясь данными проведенных опытов, расположите испытанные кислоты в порядке возрастания их силы.

**Опыт 3.** Свойства олеиновой кислоты.

1. Действие перманганата и бромной воды. Налейте в две пробирки по 5 мл воды и по 15 капель олеиновой кислоты, тщательно перемешайте их. Затем в одну пробирку добавьте 3-5 капель перманганата калия, а в другую бромной воды. Что наблюдается в каждой пробирке?

2. Определение степени чистоты олеиновой кислоты. В колбочку емкостью 200 мл возьмите навеску кислоты, около 0,5 г, растворите ее в 5 мл этилового спирта и оттитруйте 0,2 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Титрование вести до появления розовой окраски.

Рассчитайте степень чистоты олеиновой кислоты, исходя из экспериментально установленного количества едкого натра, которое пошло на нейтрализацию олеиновой кислоты, и теоретического, рассчитанного по реакции.

3. Приготовление олеата натрия заданной концентрации. Рассчитайте, пользуясь полученными данными о степени чистоты олеиновой кислоты, количество технической олеиновой кислоты, необходимое для приготовления 250 мл раствора олеата натрия заданной преподавателем концентрации. В мерную колбу объемом 250 мл поместите необходимое количество олеиновой кислоты и добавьте 0,2 н. раствор едкого натра в количестве, на 10% превышающем стехиометрическое. Объясните, почему берется избыток едкого натра.



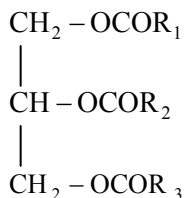
Нагрейте содержимое колбы на кипящей водяной бане до получения прозрачного раствора, охладите и доведите объем раствора до 250 мл.

Определив содержание "свободной едкой щелочи" (NaOH) в полученном растворе. Для этого отберите с помощью мерной пипетки в колбу на 100 мл 50 мл раствора, нагрейте его до 80-90°C и добавьте к нему 5 мл 10%-ного нейтрального водного раствора хлористого бария. Не отфильтровывая выпавший осадок, горячий раствор при интенсивном взбалтывании медленно оттитруйте 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии 2-3 капель фенолфталеина. На основании полученных данных рассчитайте процентное содержание "свободного" NaOH в растворе.

## 9. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ЖИРЫ И МАСЛА

В молекулах сложных эфиров карбоновых кислот ацильные остатки кислот ( $R-CO-$ ) соединены с остатками спиртов ( $-O-R'$ ). Таким образом, сложные эфиры одноосновных кислот и одноатомных спиртов можно представить, как соединения типа  $R-CO-OR'$ .

В группу сложных эфиров входят также жиры и масла, содержащиеся в растениях и животных. Они состоят из смеси природных сложных эфиров, образованных трехатомным спиртом – глицерином и высшими ( $C_{15}$  и более) одноосновными кислотами жирного ряда. В общем виде жиры и масла можно представить как



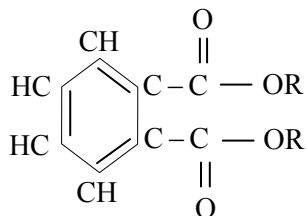
где  $R_1, R_2, R_3$  - углеводородные радикалы высших предельных и непредельных карбоновых кислот.

Сложные эфиры также могут быть образованы при взаимодействии спиртов с неорганическими кислотами или кислыми эфирами.

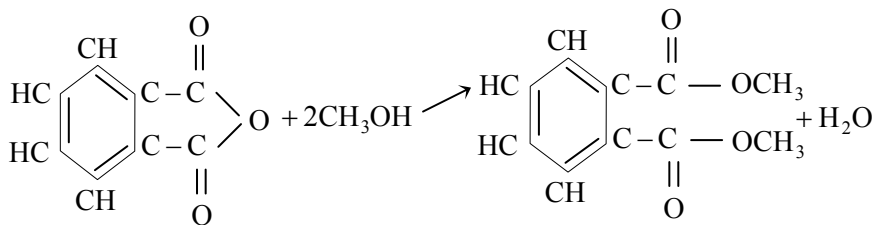
Наибольшее значение имеют следующие способы получения сложных эфиров карбоновых кислот:

- а) этерификация кислот спиртами;
- б) взаимодействие ангидридов кислот со спиртами;
- в) взаимодействие галоидангидридов карбоновых кислот со спиртами.

При обогащении полезных ископаемых применяются в качестве пенообразователей диалкилфталаты - сложные эфиры ортофталевой кислоты и одноатомных спиртов



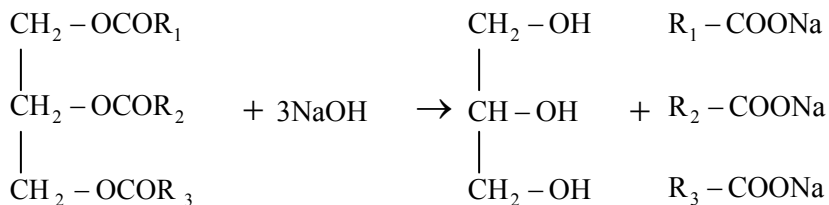
В России из реагентов этого типа, применяется диметилфталат - продукт, получающийся при взаимодействии фталевого ангидрида с метиловым спиртом



Метиловые эфиры синтетических кислот  $\text{C}_7 - \text{C}_9$  используются в качестве сырья при синтезе собирателя ИМ-50.

Жиры и масла непосредственно при флотации не применяются, однако они служат источниками для получения ненасыщенных высших карбоновых кислот или их водорастворимых мыл, используемых в качестве собирателей. На обогатительных фабриках мыла жирных кислот получают из масел и жиров путем их на-

гревания с водными растворами едкого натра, едкого калия или соды. Процесс омыления идет по реакции



Водный раствор образовавшейся смеси натриевых солей (мыл) жирных кислот и глицерина непосредственно используется во флотации.

**Опыт 1.** Получение сложных эфиров.

1. Уксусноэтиловый эфир. Налейте в пробирку 1 мл концентрированной уксусной кислоты, 1 мл этилового спирта и 15 капель концентрированной серной кислоты. Смесь перемешайте, нагрейте до начала кипения и добавьте 10-15 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Что наблюдается? Какой ощущается запах? Составьте уравнение реакции.

2. Уксусноизоамиловый эфир. Налейте в пробирку 1 мл концентрированной уксусной кислоты, 15 капель изоамилового спирта, перемешайте ж добавьте 15 капель концентрированной серной кислоты. Перемешайте содержимое пробирки, слегка нагрейте (не допуская появления коричневой окраски) и вылейте в стакан с водой. Что плавает на поверхности воды? Какой ощущается запах? Составьте уравнение реакции.

3. Бензойноэтиловый эфир. Поместите в пробирку около 0,5 г бензойной кислоты и прибавьте около 3 мл этилового спирта. После растворения кислоты прибавьте 15 капель концентрированной серной кислоты, перемешайте содержимое пробирки, нагрейте до кипения и затем вылейте в стакан с водой. Что появилось на дне стакана? Какой ощущается запах? Составьте уравнение реакции.

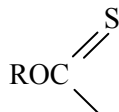
**Опыт 2.** Омыление жиров. В фарфоровую чашку поместите около 3 г жира, 3 мл спирта и 3 мл концентрированного раствора щелочи. Перемешайте смесь стеклянной палочкой и нагрейте на водяной бане до кипения. Смесь быстро становится однородной и

омыление заканчивается. К полученной густой жидкости при перемешивании добавьте горячий насыщенный раствор поваренной соли. Смесь мутнеет и выделяется слой мыла, всплывающий на поверхности жидкости. После охлаждения отфильтруйте мыло и перенесите его с фильтра стеклянной палочкой на кусочек фильтровальной бумаги. Растворите кусочек мыла в воде и добавьте несколько капель хлористого кальция. Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций.

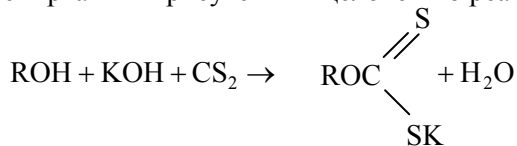
## 10. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ

При обогащении полезных ископаемых и в гидрометаллургии в наибольшем количестве используются сульфгидрильные соединения, содержащие группы  $-SH$  или  $-SMe$ .

Важнейшими из них являются ксантогенаты щелочных металлов - соли ксантогеновых кислот с общей формулой



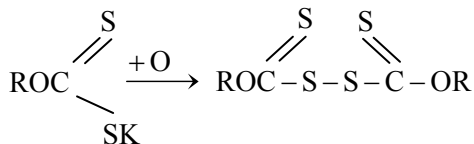
, где  $Me - K$  или  $Na$ . Они получаются взаимодействием сероуглерода со спиртами в присутствии щелочей по реакции

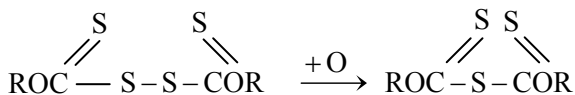


Ксантогенаты являются основным собирателем при обогащении руд тяжелых цветных металлов и используются в качестве осадителя при очистке цинковых электролитов.

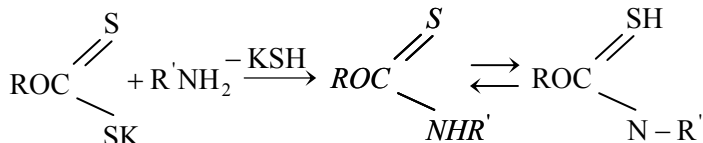
На основе ксантогенатов также изготавливают следующие собиратели и экстрагенты:

1) диксантогендисульфиды, циксантогениды



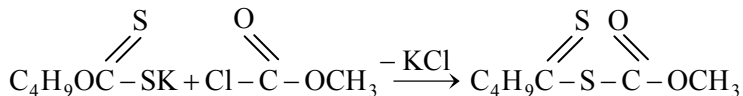


2) О – алкил – N – тионкарбаматы (реагенты ТК, ИТК, z-200)

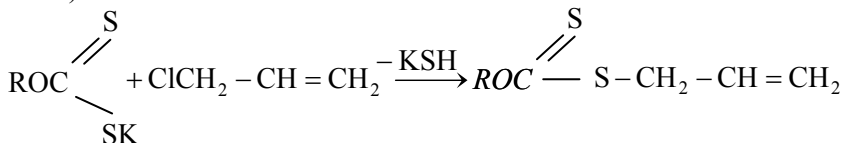


3) О – алкил – О' – алкил' – дитиоформиаты (реагент СЦМ-2, "минереки").

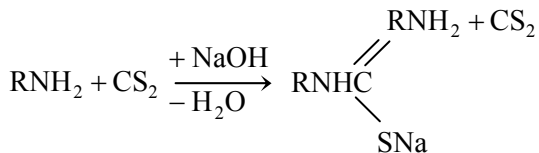
Например, реагент СЦМ-2 (О – бутил – О – метилдитиоформтиат) получается при взаимодействии бутилового ксантогената с метиловым эфиром хлоругольной кислоты



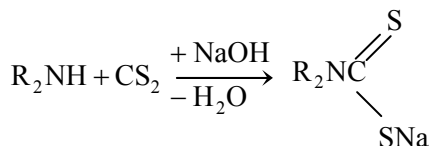
4) аллиловые эфиры ксантогеновых кислот (реагенты АБ-1; S-3302)



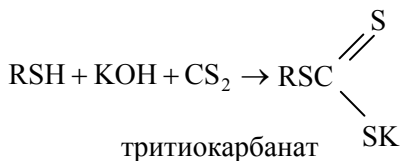
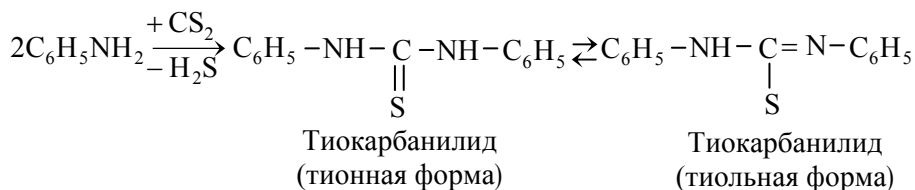
Наряду с вышеуказанными соединениями применяется алкил- и диалкилдитиокарбаматы.



Они получают взаимодействием первичных или вторичных аминов с сероуглеродом в присутствии щелочей

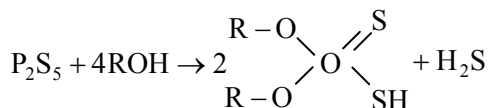


Некоторые применение находят тиокарбанилид, меркаптобензотиазол и тритиокарбаматы, получающиеся по следующим схемам:



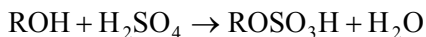
Кислые эфиры диалкил- и диарилдитиофосфорных кислот и их водорастворимые соли (в практике обогащения руд называемые "аэрофлоты") очень широко применяются в качестве собирателей и пенообразователей при флотации руд тяжелых цветных металлов. Они весьма перспективные экстрагенты.

В промышленности дитиофосфорные кислоты получают действием пентасернистого фосфора на спирты или фенолы

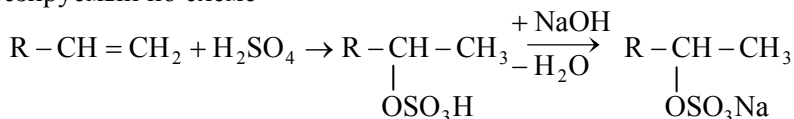


Из оксигидрильных серосодержащих соединений применяются натриевые соли кислых сульфозэфиров  $R-O-SO_3Na$ , называемые алкилсульфатами и натриевые соли сульфокислот  $R-SO_3Na$  или  $R \text{ (бензольное кольцо) } SO_3Na$ , называемые алкил- или алкиларилсульфонатами.

В России из "первичных" алкилсульфатов, при обогащении чаще всего применяется алкилсульфат "Новость", получавшийся нейтрализацией едким натром кислых эфиров, образующихся при действии концентрированной серной кислоты на смесь высших жирных спиртов  $C_{10} - C_{16}$



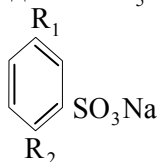
Из вторичных алкилсульфатов используется "Прогресс", синтезируемый по схеме



где  $R$  - углеводородные радикалы, содержащие от 8 до 18 атомов углерода.

Пенообразователь ДС-РАС и моющие средства "Сульфонолы" являются основными из применяющихся при обогащении руд алкил-арилсульфонатов. Они синтезируются действием серной кислоты на алкилароматические углеводороды.

Пенообразователь ДС-РАС состоит из смеси соединений типа, где  $R_1$  и  $R_2$  - алкильные радикалы  $C_5 - C_6$ .



Сульфонолы содержат значительное количество алкиларилсульфоната  $R \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{Na}$ , где  $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ .

### 10.1 Оксигидрильные серосодержащие соединения

**Опыт 1.** Получение и свойства эфиров серной кислоты. Налейте в пробирку 4 мл концентрированной серной кислоты и по каплям добавьте к ней 2 мл изоамилового спирта. При добавлении спирта смесь следует часто встряхивать и охлаждать погружением пробирки в холодную воду. По окончании добавления спирта оставьте полученную однородную, почти не имеющую запаха жидкость на 3-5 мин, затем разделите ее на две части.

Первую половину продукта, осторожно, небольшими порциями влейте в пробирку, содержащую 5-7 мл холодной воды. При этом систематически охлаждайте пробирку и перемешивайте ее содержимое.

Почему образовался прозрачный без запаха раствор, в то время как исходный спирт имеет характерный запах и плохо растворим в воде? Напишите уравнение произошедшей реакции.

Если при добавлении спирта к кислоте было допущено разогревание, то водный раствор получается слегка мутный и появляется запах диизоамилового эфира. Однако заметного нерастворимого слоя жидкости не должно образоваться. Напишите уравнение реакции получения диизоамилового эфира. Другую половину продукта реакции нагрейте почти до кипения в течение 2-3 мин и, охладив жидкость, осторожно вылейте в пробирку с водой. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

### 10.2 Сульфгидрильные серосодержащие соединения

**Опыт 1.** Окисление бутилового ксантогената калия. Налейте в пробирку 5 мл 1% - ного раствора бутилового ксантогената калия и добавьте к нему раствор нитрита натрия до выделения из смеси водонерастворимого жидкого продукта. Какой продукт выделился из раствора? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 2.** Окисление дибутилдитиофосфата натрия. Налейте в пробирку 5 мл 1%-ного раствора дибутилдитиофосфата натрия и добавляйте к нему по каплям раствор йода до выделения из смеси, во-



донерастворимого продукта. Что выделилось из раствора? Напишите уравнение реакции.

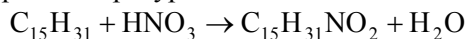
## 11. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В молекулах большого числа синтетических и природных органических веществ содержится азот. В зависимости от характера азотсодержащих группировок, входящих в состав этих соединений, они подразделяются на ряд классов (нитросоединения, нитрозосоединения, амины, нитрилы оксимы, гидроксамовые кислоты и др.). Ниже рассматриваются только некоторые из этих соединений, имеющие наибольшее значение для горно-металлургической промышленности.

Нитросоединениями называются производные углеводов, в которых один или несколько атомов водорода замещены нитрогруппами - NO<sub>2</sub>. Введение нитрогруппы осуществляется замещением водорода нитрогруппой, присоединением нитрогрупп по кратным углерод - углеродным связям, либо замещением на нитрогруппу атомов или функциональных группировок (галогена, сульфогруппы).

Чаще всего получение нитросоединений производится прямым замещением водорода нитрогруппой с помощью нитрующих агентов: азотной кислоты различной концентрации, смеси концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь), окислов азота и др.

Так, например, нитропарафины, использующиеся в качестве полупродукта при получении катионного реагента АНП, получают действием 55-56 % - ной азотной кислоты на высшие парафиновые углеводороды при температуре 135-145°С.



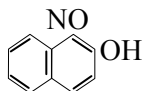
При синтезе тринитротолуола (взрывчатого вещества - тротила), широко использующегося на горнометаллургических предприятиях, применяются нитрующие смеси. Нитрование толуола можно представить следующей схемой

На горнометаллургических предприятиях органические нитросоединения нашли применение в качестве компонентов взрывчатых веществ. Наиболее широко для этой цели используются нитро-

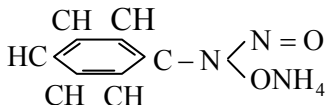
глицерин  $C_3H_5(ONO_2)_3$ , нитроглицоль  $C_2H_4(ONO_2)_3$ , ТЭН  $C_5H_8(ONO_2)_4$ , тринитрохлорбензол  $ClC_6H_2(NO_2)_3$ , пироксилин и коллоидин (нитрованная целлюлоза).

Нитрозосоединениями называются продукты, содержащие группу  $-N=O$ . Обычно они получают действием азотистой кислоты на алифатические соединения, имеющие подвижный атом водорода (активированный нитро-, цианогруппой и др.), фенолы, нафтолы, третичные жирноароматические амины.

В качестве флотореагента - собирателя, а также экстрагента и осадителя рекомендованы  $\alpha$  - нитрозо -  $\beta$  - нафтол,



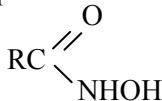
получающийся действием азотистой кислоты  $\beta$  - нафтол, и аммонийная соль нитрозо -  $n$  - фенилгидроэсиламина (купферон)



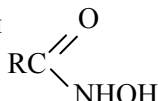
получающаяся действием азотистой кислоты на фенилгидроксиламин.

Оксимами называются изонитрозосоединения, содержащие группу  $=NOH$ . Обычно они получают при изомеризации первичных и вторичных нитрозосоединений (например,  $(CH_3)_2CH-NO \rightarrow (CH_3)_2C=NOH$ ), действием гидроксиламина на альдегиды и кетоны или взаимодействием кетонов с азотистой кислотой.

Наиболее перспективным азотсодержащим анионоактивным собирателем является алкилгидроксамовые кислоты - соединения типа

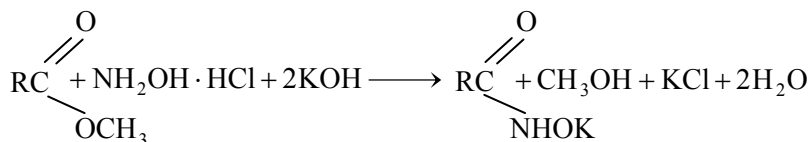


и их водорастворимые соли



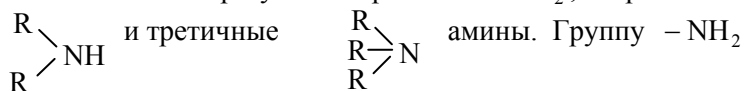
Гидроксамовые кислоты, содержащие в радикале ряд других функциональных групп, используются и в качестве экстрагентов.

Флотационный реагент, содержащий смесь калиевых солей гидроксамовых кислот  $C_7 - C_9$ , называется собиратель ИМ-50.



Он получается действием гидроксилamina на метиловые эфиры кислот  $C_7 - C_9$  в щелочной среде.

Аминами называют производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами. Соответственно образуются первичные  $\text{RNH}_2$ , вторичные



называют аминогруппой, а  $=\text{NH}$  носит название иминогруппы.

Получение аминов обычно осуществляется:

- а) восстановлением нитросоединений;
- б) восстановлением нитрилов;
- в) алкилированием аммиака или аминов галоидными алкилами.

При обогащении применяются высшие первичные амины, которые обычно в виде водорастворимых солей используются в качестве собирателя при флотации несulfидных минералов (кварца, смитсонита, сальвинита и др.).

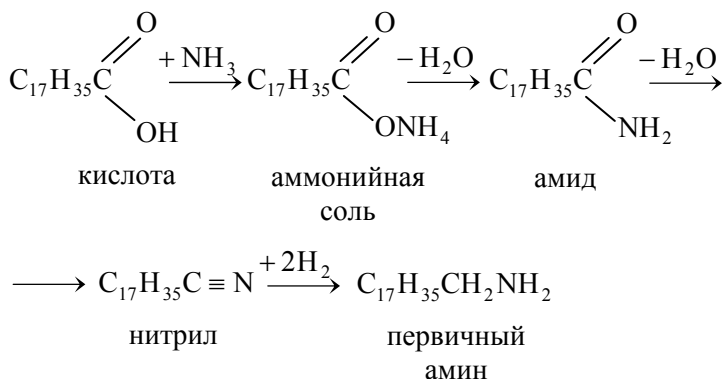
В России наиболее широко применяются следующие катионные реагенты, содержащие первичные амины или их соли.

1. Катионный собиратель АНП, представляющий собой смесь гидрохлоридов первичных аминов с углеводородным радикалом, в среднем содержащим 15 атомов углерода. Он получается по схеме, предусматривающей нитрование мягких парафиновых углеводородов азотной кислотой и последующим восстановлением нитропарафинов водородом до аминов под давлением выше 60 атм, при

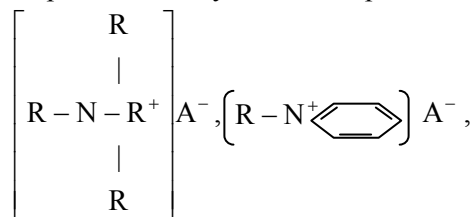
температуре 100-140°C, с применением специального катализатора. Образовавшиеся первичные амины подвергаются очистке и переводятся в гидрохлориды действием соляной кислоты. Процесс можно представить схемой



2. Октадециламин - реагент, получающийся переводом стеариновой кислоты в амид, нитрил, а затем амин по схеме



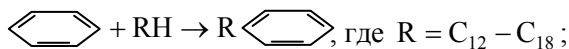
3. Амины из синтетических карбоновых кислот - реагент, получающийся из смеси синтетических, карбоновых кислот  $\text{C}_{16} - \text{C}_{20}$ . Механизм процессов, протекающих при получении этих аминов, аналогичен приведенному для октадециламина. Эти амины применяются также и в качестве экстрагентов. Однако для этой цели более широко используются четвертичные соли аммония и пиридина типа



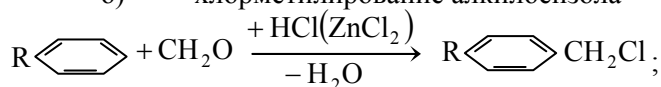
где  $\text{A}^-$  - ион галогена или другой анион.

Они могут быть использованы в качестве катионоактивных собирателей и экстрагентов. В России перспективными собирателями этого класса являются “катапин” и “катамин”. Они получают по следующей схеме:

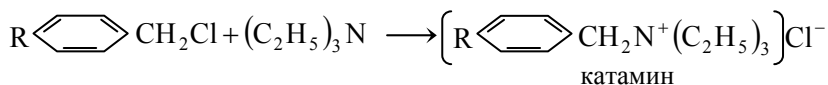
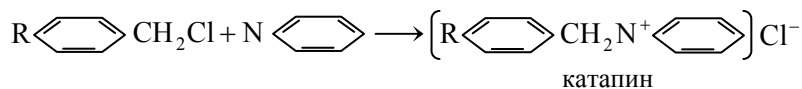
а) алкилирование бензола



б) хлорметилирование алкилбензола



в) синтез катапина и катамина



При экстракции применяется реагент “ТАБАХ” - триалкилбензил - аммоний хлорид  $\left[ \text{R}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{Cl}^-$  где  $\text{R}$  – углеводородный радикал  $\text{C}_7 - \text{C}_8$ .

### Опыт 1. Реакции анилина.

1. Бромирование анилина. В пробирку налейте 1 мл водного раствора анилина. Затем добавляйте в нее по каплям бромную воду, наблюдая за обесцвечиванием брома и выделением кристаллического триброманилина. Напишите уравнение реакции.

2. Окисление анилина. В пробирку налейте 1 мл раствора анилина в воде, 2-3 капли двуххромовокислого калия и 0,5 мл 10%-ной серной кислоты. Жидкость окрашивается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий в синий, а затем в черный. Это вызвано образованием различных красителей.

3. Образование и разложение соли анилина. Налейте в пробирку 2 -3 мл воды и 6-8 капель анилина и перемешайте их. Полученную эмульсию разделите на две части. К одной части эмульсии по каплям добавьте концентрированную соляную кислоту до полу-

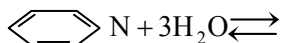
чения однородного раствора, затем в нее же добавьте 2-3 капли раствора фенолфталеина, а потом по каплям 5-10 % - ный раствор NaOH. Помутнение жидкости наступает задолго до появления щелочной реакции по фенолфталеину. Почему это происходит?

К другой части эмульсии добавьте по каплям 10%-ную серную кислоту. Образуется кристаллический осадок сульфата

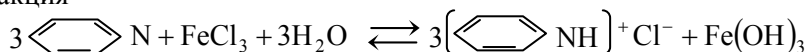
**Опыт 2.** Образование четвертичных аммониевых оснований. В три пробирки налить по 3 мл дистиллированной воды. В одну внести соль тетраметиламмония, во вторую - соль тетраэтиламмония. После растворения солей добавить во все пробирки по 2 капли фенолфталеина, а затем палочкой внести в них небольшое количество влажной окиси серебра. Сильно встряхнув пробирки, долить их до половины дистиллированной водой. Отметьте цвет осадков и окраску жидкости. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 3.** Свойства пиридина.

1. Налейте в пробирку 2-3 мл водного раствора пиридина и 5-10 капель спиртового раствора фенолфталеина. Какую окраску приобрел раствор? Почему? Закончите уравнение реакции



2. Налейте в пробирку 2-3 мл водного раствора пиридина и прибавьте 5-10 капель раствора хлорного железа. Наблюдается ли выпадение красно-бурого осадка? Если наблюдается, то прошла реакция



Докажите, что выпавший осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Опыт 4.** Получение оксима ацетона. В пробирку налейте 3-4 мл воды и растворите в ней 1 г солянокислого гидроксилamina и 0,75 г безводной соды; при этом выделяется много углекислого газа. Полученный раствор охладите и, встряхивая его, добавьте 1 мл ацетона. Наблюдается разогревание и вторичное обильное выделение пузырьков углекислого газа. Одновременно из раствора выделяются белые кристаллы оксима ацетона, имеющие слабый, своеобразный

запах. Отфильтруйте оксим ацетона. Определите его растворимость в воде, спирте, эфире. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 5.** Получение ацетгидроксамовой кислоты. Налейте в пробирку 2-3 капли бутилацетата или этилацетата и 3 капли насыщенного раствора солянокислого гидроксилamina в этиловом спирте. Затем добавьте 1 каплю насыщенного спиртового раствора едкого калия и осторожно нагрейте содержимое пробирки до начала кипения. Что образовалось в результате реакции? Напишите уравнение.

Установите наличие гидроксамовых кислот по образованию окрашенных соединений с ионами железа (III). Для этого в охлажденную смесь добавьте 3-5 капель 1 н. соляной кислоты и 1 каплю 3%-ного раствора хлорного железа. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

## 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы: познакомиться с таким технологическим показателем состава и качества воды как жесткость. Знакомство с типами жесткости воды: карбонатная, некарбонатная и общая. Ознакомиться с методами определения жесткости воды, массовой концентрации кальция и магния в воде.

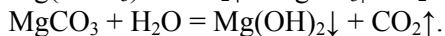
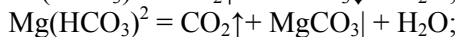
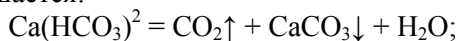
Жесткость - свойство воды, обусловленное присутствием в ней растворенных солей щелочноземельных металлов (преимущественно кальция и магния). Различают жесткость кальциевую и магниевую, связанную с присутствием в воде соответственно ионов кальция и магния. Суммарное содержание ионов этих металлов в воде называется общей жесткостью.

$$Ж = C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+})$$

**Общая жесткость** подразделяется на **карбонатную**, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, и **некарбонатную**, обусловленную наличием кальциевых и магниевых солей сильных кислот.

**Карбонатную жесткость также называют временной (устранимой), а некарбонатную - постоянной.** Гидрокарбонаты кальция и магния при длительном кипячении воды разлагаются с выделением диоксида углерода и выпадающих в осадок карбонатов кальция и магния (при дальнейшем кипячении карбонат магния гид-

ролизуется с образованием гидроксида); жесткость воды при этом уменьшается:



Жесткость, оставшаяся после кипячения воды в течение определенного времени, достаточного для полного разложения гидрокарбонатов и удаления диоксида углерода (обычно 1-1,5 ч), называется постоянной жесткостью. Постоянная жесткость является важной характеристикой качества воды, используемой для технических целей. Она преимущественно зависит от содержания ионов кальция и магния, которые после кипячения уравниваются сульфатами и хлоридами. Эту часть постоянной жесткости, называемую также остаточной жесткостью, можно найти по разности между общей жесткостью и концентрацией гидрокарбонатов, выраженной в миллимолях на кубический дециметр. Однако кроме остаточной жесткости в воде после кипячения остается небольшое количество ионов кальция и магния, обусловленное растворимостью карбоната кальция и гидроксида магния. Эта часть постоянной жесткости называется неустраняемой жесткостью. Поскольку растворимость карбоната кальция и гидроксида магния в присутствии ионов кальция и магния в растворе весьма незначительна, обычно некарбонатную (остаточную) жесткость отождествляют с постоянной жесткостью.

Жесткость воды в настоящее время выражают в миллимолях количества вещества эквивалентов (КВЭ)  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в 1  $\text{дм}^3$  воды - ммоль/ $\text{дм}^3$  КВЭ (ранее эту единицу обозначали мг·экв/л или мг·экв/ $\text{дм}^3$ ). Миллимоль КВЭ  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  равны соответственно 20,04 мг/моль и 12,15 мг/ммоль.

В естественных условиях ионы кальция и магния поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиальные процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий: силикатной, металлургической, стекольной



ной, химической промышленности, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Общая жесткость поверхностных вод колеблется в основном от единиц до десятков миллимолей КВЭ в кубическом дециметре, причем карбонатная жесткость часто составляет 70-80 % от общей жесткости. Она подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна.

Вода с жесткостью менее 4 ммоль/дм<sup>3</sup> КВЭ характеризуется как мягкая; от 4 до 8 ммоль/дм<sup>3</sup> КВЭ - средней жесткости; от 8 до 12 ммоль/дм<sup>3</sup> КВЭ - жесткая; более 12 ммоль/дм<sup>3</sup> КВЭ - очень жесткая.

Обычно преобладает (иногда в несколько раз) жесткость, обусловленная ионами кальция, однако в отдельных случаях, магниевая жесткость может достигать 50-60 % общей жесткости и более (часто магниевая жесткость превосходит кальциевую в морских и океанических водах, либо в поверхностных водах суши с высоким содержанием сульфат-ионов).

Высокая жесткость оказывает отрицательное влияние на свойства воды используемой в промышленности и для хозяйственно-бытовых целей. Жесткие требования в отношении величины жесткости предъявляются к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии сульфатов и карбонатов кальция и магния образуют прочную накипь, уменьшающую теплопроводность металла и приводящую к перерасходу топлива и перегреву котлов. Для устранения жесткости применяют различные способы - осаждение труднорастворимых солей кальция и магния химическим или термическим путем, умягчение с помощью ионитов.

Высокая жесткость, особенно, обусловленная превышением солей магния, ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая отрицательное воздействие на органы пищеварения. Предельно допустимая величина жесткости в питьевых водах 7 ммоль/дм<sup>3</sup> КВЭ, но в некоторых случаях допускается использовать для питьевых целей воду с жесткостью 10 ммоль/дм<sup>3</sup> КВЭ.

## 12.1. Определение общей жесткости воды

Выполнение измерений жесткости основано на способности ионов кальция и магния в среде аммонийно-аммиачного буферного раствора (рН 9-10) образовывать с трилоном Б малодиссоциированные комплексные соединения. При титровании вначале связывается кальций, образующий более прочный комплекс с трилоном Б, а затем магний. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора эриохрома черного Т от вишнево-красной (окраска соединения магния с индикатором) до голубой (окраска свободного индикатора). Рекомендуемый объем аликвоты воды для определения жесткости представлен в таблице.

Предполагаемая жесткость, моль/дм <sup>3</sup>	Объем раствора воды, израсходованный при титровании, см <sup>3</sup>	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см <sup>3</sup>
Менее 4	Менее 2	100
От 4 до 8 включительно	От 2 до 4 включительно	50
Свыше 8 до 16 включительно	Свыше 4 до 8 включительно	25
Свыше 16	Свыше 8	10

### Титрование

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> отмеривают цилиндром требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, добавляют 5 см<sup>3</sup> буферного раствора, 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. Повторяют титрование, за результат принимают среднее значение объема трилона Б.

Расчет общей жесткости воды проводят по формуле:

$$J_{об} = \frac{C_{трБ} \cdot V_{трБ} \cdot 1000}{V}, \text{ мг экв/л}$$

где  $C_{трБ}$  – концентрация раствора трилона Б, н (мг-экв/л);  
 $V_{трБ}$  – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  
 $V$  – объем пробы, взятый для титрования, см<sup>3</sup>.  
Результаты эксперимента сводят в таблицу.

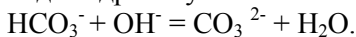
№	V, см <sup>3</sup>	V <sub>трб</sub> , см <sup>3</sup>	C <sub>трб</sub> , н (мг-экв/л)	Ж <sub>об</sub> , мг-экв/л
1				
2				
3				

## 12.2. Определение карбонатной (временной) жесткости (Жк) исследуемой воды

В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии индикатора метилового оранжевого раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в оранжевую.

Метилоранжевый – кислотно-основной индикатор, изменяющий свою окраску от красной при pH < 3,1 до желтой при pH > 4,4. В точке перехода 3,1 метилоранжевый имеет оранжевую окраску.

Анион HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - в воде гидролизуетя:



Поэтому при условии Жк > 0 вода имеет щелочную реакцию среды и метилоранжевый в ней окрашен в желтый цвет. При титровании раствором HCl такой воды протекает реакция нейтрализации:



Ион H<sup>+</sup> нейтрализует количество ионов OH<sup>-</sup>, эквивалентное концентрации иона HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> отмеривают цилиндром требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Прибавить по 1-2 капли метилоранжа. Для удобства определения точки эквивалентности, в другой колбе приготовить раствор «свидетеля» - к 100 мл дистиллированной воды прибавить по 1-2 капли метилоранжа и соляной кислоты. В первую колбу приливают из бюретки по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой перейдет в оранжево – розовую (цвет сравнивают с окраской «свидетеля»). Титрование повторяют 2-3 раза. Для расчетов принимают средний результат.

Расчет временной жесткости воды проводят по формуле:

$$Ж_{\kappa} = \frac{C_{\kappa} \cdot V_{\kappa} \cdot 1000}{V}, \text{ мг - экв/л}$$

где  $V_{\kappa}$  - объем раствора кислоты, израсходованного на титрование, мл

$C_{\kappa}$  –молярная концентрация эквивалента кислоты, н (мг – экв/л)

$V$  - объем аликвоты воды, мл.

Результаты эксперимента сводят в таблицу.

№	$V$ , мл	$V_{\kappa}$ , см <sup>3</sup>	$C_{\kappa}$ , н (мг-экв/л)	$Ж_{\kappa}$ , мг-экв/л
1				
2				
3				

### 12.3. Определение массовой концентрации кальция в воде

В связи с высокой химической активностью в природе кальций встречается только в виде соединений. Карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  — одно из самых распространенных на земле соединений. Он встречается в виде многих минералов - кальцита, мела, мрамора, известняка, доломита и др.

Основными источниками поступления кальция в природные воды являются процессы химического выветривания и растворения содержащих кальций минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса и других осадочных и метаморфических пород. Растворению способствуют микро-биальные процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением рН. Большие количества кальция выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и стоками с сельскохозяйственных угодий, особенно при использовании кальцийсодержащих минеральных удобрений.

В естественных условиях изменение концентрации растворенного кальция обусловлено главным образом равновесием углекислых солей и двуокиси углерода. В минерализованных водах, содержащих значительное количество сульфатов, концентрация растворенного кальция понижается за счет образования малорастворимого  $\text{CaSO}_4$ .

В водных объектах кальций в заметных количествах может выпадать в осадок в виде  $\text{CaCO}_3$  при испарении воды, а также в условиях активизации фотосинтеза, сопровождающегося повышением pH воды. Характерной особенностью кальция является его склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы  $\text{CaCO}_3$ . Ионная форма кальция характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации ионы кальция образуют нейтральные ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ ) или заряженные ( $\text{CaHCO}_3^+$ ) ионные пары. Довольно устойчивые комплексные соединения кальций образует с содержащимися в воде органическими веществами.

В речных и озёрных водах содержание кальция в большинстве случаев находится в пределах от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup>. При контакте вод с минералами, содержащими кальций, его содержание может повышаться до нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) кальция в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 180 мг/дм<sup>3</sup>, для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения ПДК не установлена.

Выполнение измерений основано на способности ионов кальция образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора (мурексида) из розовой в красно-фиолетовую.

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> отмеривают цилиндром требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, добавляют 2 см<sup>3</sup> 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 0,2-0,3 г индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую. Повторяют титрование, за результат принимают среднее значение объёма трилона Б.

Массовую  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, и молярную  $X_m$ , моль/дм<sup>3</sup> КВЭ, концентрацию кальция в анализируемой пробе воды находят по формулам:

$$X_{Ca} = \frac{20,04 \cdot C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V} \quad \text{или} \quad X_{Ca} = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V},$$

где 20,04 – масса моля КВЭ кальция, г/моль;  
 $C_{тр}$  – концентрация раствора трилона Б, 0,05 моль КВЭ;  
 $V_{трБ}$  – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  
 $V$  – объем пробы, взятый для титрования, см<sup>3</sup>.

№	V, мл	V <sub>трБ</sub> , см <sup>3</sup>	C <sub>трБ</sub> , н (мг-экв/л)	X <sub>Ca</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	X <sub>Ма</sub> , моль/дм <sup>3</sup>
1					
2					
3					

#### 12.4 Расчет массовой концентрации магния в воде

Массовую концентрацию магния в анализируемой пробе воды рассчитывают по найденной величине общей жесткости и известной массовой концентрации кальция. Расчет массовой концентрации магния выполняют по формуле

$$X_{Mg} = 12,15 \cdot (Ж_{об} - \frac{X_{Ca}}{20,04}), \text{ мг/дм}^3$$

где 12,15 – масса миллимоля КВЭ магния, мг/ммоль;  
 $Ж_{об}$  – величина общей жесткости, мг-экв/л;  
 $X_{Ca}$  – массовая концентрация кальция, мг/дм<sup>3</sup>;  
 20,04 – масса миллимоля КВЭ кальция, мг/ммоль.

### 13. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ (МАГНИЯ) НА ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

**Цель работы:** определить влияние ионов кальция (магния) на жесткость воды, массовую концентрацию кальция и магния в воде.

Качество используемых технологических вод имеет решающее значение для процесса флотации. Существующие методы повторного использования и смешивания водных потоков разного качества в единый поток, не всегда позволяют достичь высокой степени извлечения и производства концентрата высокого качества. Достоверная информация о качестве и количестве технологической воды необходима для минимизации изменений pH, Eh, содержания

органических веществ, взвешенных частиц, прозрачности, ионного состава, остаточного содержания реагентов и т.п., т.к. они могут влиять на эффективность флотации.

Степень извлечения и качество концентрата могут падать вследствие сокращения использования свежей воды при переходе к таким методам складирования хвостов как пастовое сгущение или сухое складирование. Такие методы обращения с хвостами приводят к более коротким замкнутым водным контурам с накоплением вредных компонентов в воде с точки зрения процесса обогащения.

Примером влияния жесткой воды на процесс обогащения является флотация апатит-нефелиновых руд. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , образуя труднорастворимые мыла во флотационной пульпе, приводят к перерасходу реагентов-собирателей, нарушают селективность процесса, что является отрицательным моментом при ведении технологического процесса. С другой стороны, их положительная роль заключается в активизации поверхности минералов и, соответственно, повышении их флотируемости в щелочной среде. Регулируя содержание ионов кальция во флотационной пульпе, можно добиться высоких показателей флотации апатита и темноцветных минералов. Последнее важно для обратной флотации нефелина. Присутствие избытка кальция в этом процессе приводит к прямой флотации нефелина, что вызывает ухудшение качества нефелинового концентрата. В этом случае для повышения качества нефелинового концентрата возможна прямая флотация нефелина после предварительного выделения темноцветных минералов. Присутствие в воде значительного количества ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  дает возможность при значениях  $\text{pH} > 10$  снижать отрицательное влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на флотационный процесс. По этой причине одним из путей повышения технологических показателей является ввод кальцинированной соды, что позволяет связывать избыток ионов кальция в пульпе с одновременным уменьшением расходов жидкого стекла. Роль ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  сводится к повышенному пенообразованию, которое нивелируется соответствующими реагентами-регуляторами. Таким образом, состав оборотных вод влияет на технологические показатели обогатительного процесса в целом.

### **13.1. Привнесение в аликвоту воды ионов кальция или магния для изменения жесткости воды**

Для увеличения жесткости воды в отобранную аликвоту необходимо добавить соединение, диссоциирующее в воде на катионы кальция и анионы. Для привнесения в раствор ионов кальция рекомендуется использовать 1 % (10 %) хлорид кальция. Ввиду увеличения жесткости воды рекомендуемый объем аликвоты пробы воды изменить в соответствии с работой 12.

Объем аликвоты для определения влияния ионов кальция на жесткость воды будет состоять из:

**отобранной аликвоты воды + 1% (10%) раствора хлорида кальция**

Определение жесткости воды проводится в соответствии с пунктами 12.1-12.4 для всех образцов. По полученным данным строится графическая зависимость жесткости воды, содержания ионов кальция и магния от расхода реагента.

### **14. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАГЕНТОВ РЕГУЛЯТОРОВ СРЕДЫ НА УРОВЕНЬ pH**

Цель работы: познакомиться с таким технологическим параметром процесса флотации как уровень pH. Закрепить навыки приготовления реагентов нужной концентрации. Определить влияние кислоты и щелочи на уровень pH.

Уровень pH — количественное выражение уровня кислотности или щелочности водных растворов химических соединений.

В зависимости от уровня pH среды можно поделить на:

СИЛЬНОКИСЛОТНАЯ СРЕДА	уровень pH от 0,0 до 3,0
СЛАБОКИСЛОТНАЯ СРЕДА	уровень pH от 3,0 до 6,5
НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА	уровень pH от 6,5 до 7,5
СЛАБОЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА	уровень pH от 7,5 до 9,0
СИЛЬНОЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА	уровень pH от 9,0 до 14,0

Водные растворы могут быть нейтральными, кислыми или щелочными. В кислых растворах содержится избыток ионов  $H^+$ , а в



щелочных – избыток ионов  $\text{OH}^-$ . В нейтральных растворах количество этих ионов всегда одинаково и при этом чрезвычайно мало – по  $10^{-7}$  моль/л каждого иона. Низкая концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в нейтральном растворе вполне объяснима – ведь эти ионы охотно реагируют друг с другом, поскольку в результате образуется прочное, малодиссоциированное соединение  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, в нейтральном растворе присутствуют только те ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые образовались из самой воды естественным путем, в результате ее обратимой диссоциации:



Впрочем, даже для такого слабого электролита, как вода, можно измерить константу диссоциации  $K_d$ :

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Эта константа настолько мала, что содержанием свободных ионов в чистой воде, казалось бы, можно спокойно пренебречь! Однако в химии растворов эта величина пригодилась для создания шкалы pH, с помощью которой количественно выражают кислотность или щелочность растворов с гораздо более высоким содержанием ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

Чтобы разобраться в том, как устроена шкала pH, сначала упростим выражение для константы диссоциации воды. Действительно, величина  $[\text{H}_2\text{O}]$  есть не что иное, как молярная концентрация воды, выраженная в моль/л. Но число молей воды в 1 л воды всегда постоянно! Если рассматривать чистую воду как «раствор воды в воде», то нетрудно посчитать число молей  $\text{H}_2\text{O}$  в 1 л воды.

Масса 1 моля воды 18 г (молярная масса воды), а масса 1 литра воды составляет 1000 г (примем, что плотность  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре не сильно отличается от 1 г/см<sup>3</sup>):

$$\begin{aligned} 18 \text{ г } \text{H}_2\text{O} &- 1 \text{ моль,} \\ 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O} &- x \text{ моль.} \end{aligned}$$

Отсюда:

$$x = \frac{1000 \text{ г} \cdot 1 \text{ моль}}{18 \text{ г}} = 55,55 \sim 55,6 \text{ моль}$$

Следовательно, в 1 л чистой воды всегда содержится 55,6 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , а значение  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ моль/л}$  является величиной постоянной.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Теперь можно умножить константу диссоциации воды на эту постоянную величину 55,6. Получим:

$$55,6 \cdot K_d = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 100 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

Если новую константу  $55,6 \cdot K_d$  обозначить как  $K_w$  (от английского water – вода), получается выражение, называемое ионным произведением воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в чистой воде при комнатной температуре всегда одинакова и имеет следующие значения:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Действительно, в этом случае получается нужное произведение

$$[10^{-7}][10^{-7}] = 10^{-14}.$$

Константа  $K_w$  (как и константа диссоциации  $K_d$ ) выводится из константы равновесия  $K_r$  и обладает всеми ее полезными свойствами. В частности, ионное произведение воды при комнатной температуре всегда сохраняет постоянное значение, причем независимо от изменения концентраций  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ . Например, если добавить в воду кислоту (то есть внести посторонние ионы  $\text{H}^+$ ), то в растворе понизится концентрация ионов  $[\text{OH}^-]$ , но  $K_w$  сохранит значение  $10^{-14}$ . В случае добавления щелочи (т.е. посторонних ионов  $\text{OH}^-$ ) понизится концентрация ионов  $[\text{H}^+]$ , но значение  $K_w$  тоже не изменится.

Регуляторы среды используют для создания оптимальных условий действия других реагентов при флотации. Это достигается главным образом путем изменения pH среды, удаления из жидкой фазы пульпы так называемых «нежелательных» ионов, регулированием значений окислительно-восстановительного потенциала

пульпы и процессов диспергации и коагуляции шламов. В качестве реагентов-регуляторов среды используют неорганические и органические соединения, многие из которых применяют также в качестве активаторов или депрессоров при флотации минералов.

Изменение величины рН может:

- существенно повлиять на состояние собирателя, минеральной поверхности и условия их взаимодействия;
- вызвать осаждение одних и растворение других компонентов, присутствующих в пульпе;
- усилить или ослабить конкуренцию между ионами жидкой фазы пульпы и собирателем за место на поверхности минерала и изменить состав сорбционного слоя собирателя.

Поэтому изменение концентрации водородных (или гидроксильных) ионов в пульпе — одно из главных средств регулирования состава сорбционного слоя на поверхности минералов и повышения селективности их разделения при флотационном обогащении руд.

Например, при селективной флотации медно-пиритных руд с сульфгидрильными собирателями сначала создают сильнощелочную среду, способствующую депрессии пирита, и флотируют медные минералы. Перед пиритной флотацией, наоборот, уменьшают щелочность пульпы, добавляя кислоту.

Для регулирования значений рН обычно используют самые дешевые щелочи и кислоты. Из щелочей наибольшее распространение получили известь и сода; гораздо реже применяется едкий натр. Для создания кислой среды или нейтрализации щелочной среды как правило применяют серную кислоту.

#### **14.1. Приготовление реагентов для изменения уровня рН**

Для регулирования уровня рН применяются такие реагенты как каустическая сода или известковое молоко и кислоты (например, серная). Для эксперимента готовят 0,5, 1 и 2 % раствора каустической соды (10 % раствор известкового молока) и кислоты.

### **Приготовление раствора серной кислоты требуемой концентрации**

Разбавление кислоты - приготовление раствора меньшей концентрации. Раствор меньшей концентрации содержит большее количество воды. Однако ни в коем случае при разбавлении нельзя добавлять воду в кислоту. **Существует строгое правило: лить кислоту в воду!** Нарушение этого правила может привести к несчастному случаю. При приготовлении растворов серной кислоты происходит сильный разогрев.

Концентрированную кислоту разводят дистиллированной водой до требуемой концентрации, пользуясь формулой:

$$X = \frac{K \cdot p \cdot (C_1 - C_2)}{C_2}, \text{ где:}$$

X-количество воды, которое нужно добавить для разбавления, л;

K- количество серной кислоты, подлежащее разбавлению, л;  
p- плотность серной кислоты до разбавления при температуре 20°C, г/см<sup>3</sup>;

C<sub>1</sub> – содержание серной кислоты до разбавления, %;

C<sub>2</sub> – содержание серной кислоты после разбавления, %;

C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> находят по плотности кислоты, пользуясь таблицей

П.5.

### **Приготовление 1% раствора каустической соды**

Для приготовления 100 г 1 % раствора каустической соды берется 1 грамм чистого вещества, помещается в колбу и доливается до отметки 100 г дистиллированная вода.

### **Приготовление известкового молока**

Для приготовления 100 г известкового молока (10 %) отобрать в колбу 10 граммов извести СаО, добавить дистиллированной воды до отметки 100 г и поставить на магнитную мешалку для нагрева и перемешивания.

## **14.2. Определение влияния расхода реагентов на уровень рН**

В коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> отмеривают цилиндром 350 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В коническую колбу помещают магнит и ставят на магнитную мешалку (**без нагрева!**).

Добавляют 0,5, 1 и 2 или 5 % растворы реагентов регуляторов среды в указанных преподавателем количествах. После каждого добавления раствора выжидают время, необходимое для агитации реагента - не менее 2 минут.

Данные заносят в таблицу.

№	Концентрация реагента, %	Расход реагента, мл	Уровень pH
1			
2			
...			
n			

По результатам проделанной работы строят графики зависимости уровня pH от выбранного реагента различной концентрации.

## **15. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Цель работы: ознакомление с процессом флотационного обогащения в лабораторных условиях. Получение практических знаний по методике приготовления флотационных реагентов.

### **Классификация флотационных реагентов**

Флотационными процессами называются процессы разделения минералов, основанные на различной способности этих минералов закрепляться на межфазовой поверхности. Частицу минерала, закрепившуюся на межфазовой поверхности, называют флотирующей, а незакрепившуюся — нефлотирующей.

Флотация — процесс универсальный, так как все минералы имеют разные значения удельной свободной поверхностной энергии. Универсальность флотационного процесса обеспечивается еще и тем, что если «природное» различие в удельных поверхностных энергиях у разделяемых минералов недостаточно для эффективного их флотационного разделения, то оно может быть увеличено с помощью специальных реагентов, называемых флотационными, избирательное закрепление которых на поверхности определенных минералов резко изменяет их поверхностную энергию в заданном направлении.

Реагенты, применяемые при флотации, обеспечивают высокую избирательность, стабильность и эффективность флотационного процесса, а также создают наибольшие возможности совершенствования и интенсификации этого метода обогащения. Без применения флотационных реагентов флотация практически невозможна.

Воздействие флотационных реагентов позволяет в широком диапазоне изменять поверхностные свойства минералов, что делает флотацию наиболее универсальным методом обогащения полезных ископаемых.

Состав флотационных реагентов весьма разнообразен. В их число входят органические и неорганические соединения, кислоты и щелочи, соли различного состава, вещества, хорошо растворимые и практически нерастворимые в воде. В зависимости от назначения реагенты классифицируют следующим образом.

**Собиратели или коллекторы.** К собирателям относятся органические соединения, избирательно воздействующие на поверхность частиц определенных минералов и гидрофобизирующие ее. Концентрируясь на поверхности раздела минерал — вода, собиратели гидрофобизируют частицы минерала и тем обеспечивают необходимое прилипание их к воздушным пузырькам.

**Пенообразователи или вспениватели.** Пенообразователи — поверхностно-активные вещества, которые, концентрируясь на поверхности раздела вода — воздух, способствуют сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии и препятствуют их коалесценции. Пенообразователи увеличивают устойчивость флотационной пены повышением стабильности минерализованного пузырька, всплывающего на поверхность пульпы.

**Модификаторы.** Модификаторы — различные минеральные соли, кислоты и основания. Основным назначением реагентов этого класса является регулирование действия собирателей на частицы минералов, в результате которого повышается избирательность (селективность) флотационного процесса. В присутствии регулятора и благодаря его воздействию собиратель гидрофобизирует преимущественно лишь те минералы, которые должны переходить в пену. По характеру взаимодействия с пульпой и влиянию на флотацию модификаторы делятся на классы:

**Активаторы** – это реагенты, действуя непосредственно на поверхность определенного минерала, способствуют последующему взаимодействию этого минерала с собирателем и тем улучшают результаты флотации (активирующее действие регулятора).

**Депрессоры** – это реагенты, которые ухудшают условия гидрофобизации минерала собирателем, что приводит к ухудшению флотации (подавляющее действие регулятора) того или иного минерала.

**Регуляторы среды–реагенты**, действующие в объеме раствора и предназначенные, в основном, для поддержания рН пульпы в требуемых пределах. Они создают благоприятную среду для флотации одних и неблагоприятную — для флотации других минералов.

**Коагулянты и флокулянты** – вещества, способствующие агрегации тонкодисперсных частиц. Часто при флотации необходимо тонкие частицы объединить в более крупные агрегаты.

**Дисперсанты (пептизаторы)** – реагенты, которые препятствуют слипанию частиц, сохраняя их в пульпе в тонко дисперсном состоянии.

Следует помнить, что классификация реагентов несколько условна – один и тот же реагент может выполнять несколько функций. Например, сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), в некоторых случаях он является депрессором, а в некоторых активатором. Или аэрофлоты, основная их функция – собиратели, но одновременно они являются вспенивателями.

### **Приготовление раствора бутилового ксантогената калия**

Реагент-собиратель поставляется в сухом виде. Бутиловый ксантогенат калия представляет собой твердый порошок от светло-желтого до зеленого цвета. Порошок в заданном количестве подается в емкость для приготовления раствора бутилового ксантогената калия, затем реагент перемешивается с дистиллированной водой. Приготовленный 3 % раствор БКК подается во флотационный процесс в заданных количествах с помощью мерных шприцов.

### **Приготовление раствора медного купороса**

Реагент активатор используется для активации поверхности минеральных частиц в процессе флотации. Реагент подается в мягких контейнерах виде сухого порошка, представляет собой гранулы

сине-голубого цвета. Реагент подается в ёмкость, в количестве, необходимом для приготовления 10 % раствора, затем реагент перемешивается с холодной водой. Приготовленный 10 % раствор медного купороса подается во флотационный процесс в заданных количествах с помощью мерных шприцов.

#### **Приготовление раствора декстрина**

Реагент-депрессор поставляется в сухом виде в мягких контейнерах. Декстрин кукурузный палевый высшего сорта, представляет собой порошок желтого цвета. Порошок в заданном количестве подается в емкость для приготовления раствора декстрина, затем реагент перемешивается с холодной водой и ставится на магнитную мешалку с нагревом. Приготовленный 2 % раствор декстрина подается во флотационный процесс в заданных количествах с помощью мерных шприцов.

#### **Приготовление раствора МИБК**

Реагент-вспениватель метилизобутилкарбонил подаётся в процесс в чистом виде. МИБК является растворителем для этилцеллюлозы и некоторых фенольных соединений, представляет собой бесцветную жидкость. Имеет ограниченную растворимость в воде. Реагент поступает в жидком виде и подается во флотационный процесс в заданных количествах с помощью мерных шприцов.

#### **Приготовление раствора жидкого стекла**

Реагент-депрессор натриевое жидкое стекло поставляется в жидком виде с массовой долей диоксида кремния 22,7 %. Для приготовления 5 % раствора, исходный раствор помещается в стеклянный стакан, после чего разбавляется холодной водой в заданном количестве. Приготовленный 5 % раствор жидкого стекла подается во флотационный процесс в заданных количествах с помощью мерных шприцов.

#### **Приготовление раствора известкового молока**

Реагент-модификатор поставляется в сухом виде. Порошок окиси кальция в чистом виде и в заданном количестве подается в емкость для приготовления раствора, разбавляется водой и ставится на магнитную мешалку для нагрева и перемешивания. Приготовленный 8 % раствор известкового молока подается во флотационный процесс в заданных количествах с помощью мерных шприцов.



### Порядок работы

1. Подготовить навеску измельченного материала заданной крупности.
2. Набрать в камеру флотомашины воду до уровня шпичкасте-на (не более 50 % от общего объема камеры).
3. Установить камеру флотационной машины и закрепить.
4. Включить флотомашину. Проверить, чтобы были выключе-ны воздух и пеногон.
5. Засыпать навеску руды в камеру флотомашины.
6. Добавить воду для осуществления циркуляции между основ-ной частью камеры флотомашины и карманом.
7. Засечь время распульповки материала – 10 минут.
8. Последовательно подать реагенты, выждав требуемое время для агитации реагентов.
9. Подать воздух.
10. Произвести съём пены.
11. Отключить флотомашину.
12. Разгрузить камерный продукт.
13. Тщательно промыть камеры флотомашины и пеногон. Для очистки импеллера включить флотомашину, налив в нее воды.

Преподавателем задается схема для флотационного обога-щения. Результаты экспериментальных исследований заносятся в таблицу.

№	Продукт	Q <sub>i</sub> , г	$\gamma_i$ , %	$\beta$ , %	$\epsilon$ , %
1	Концентрат Хвосты Исходное		100,00		100,00

## 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ И КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Цель работы: познакомиться с методом определения числа омыления и кислотного числа.

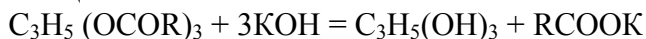
## 16.1. Определение числа омыления

**Числом омыления** называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных и омыления связанных (в форме глицеридов) жирных кислот, содержащихся в 1 г масла.

Количество КОН, которое требуется для омыления 1 г жира, зависит от молекулярной массы жирных кислот глицеридов жира. Чем больше молекулярная масса жирных кислот, входящих в состав жира, тем меньше молекул будет в 1 г жира и, следовательно, меньше КОН пойдет на омыление.

Метод основан на связывании (омылении) гидроксидом калия жирных кислот, входящих в триглицерид, и нейтрализации свободных жирных кислот.

Реакция омыления:



На омыление 1 молекулы жира затрачивается 3 молекулы КОН.

Количество щелочи, не связавшейся с жиром, оттитровывают соляной кислотой.

### Методика определения числа омыления

В одну колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят 0,5 г жира, отвешенного на аналитических весах, в другую – 0,5 см<sup>3</sup> воды, затем в обе добавляют из бюретки по 15 см<sup>3</sup> 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Колбы закрывают пробками с обратным воздушным холодильником (длиной 70 см<sup>3</sup>) и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30-40 минут при периодическом встряхивании. Следят, чтобы жидкость в колбе кипела слабо, а верхняя часть трубки не нагревалась.

После полного омыления глицеридов и нейтрализации свободных жирных кислот к прозрачному и однородному мыльному раствору добавляют по 15-20 см<sup>3</sup> воды, по 3-4 капли фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розового окрашивания (определяется количество не связавшейся щелочи). Исходя из того, что 1 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора КОН соответствует 28 мг его, расчет числа омыления определяется по формуле:

$$\text{ЧО} = \frac{(V_k - V_0) \cdot k \cdot 28,055}{m}, \text{ где}$$

$V_k$  и  $V_0$  – объем 0,5 н. раствора HCL, затраченного на титрование, соответственно, контроля (колба с водой) и опыта (колба с эфиром);  $\text{см}^3$ ;  $k$  – коэффициент поправки к титру 0,5 н. раствора HCL;  $m$  – масса жира, г.

## 16.2. Определение кислотного числа

**Кислотное число** характеризует кислотность жира и измеряется количеством миллиграммов гидроксида калия, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот в 1 г жира.

Кислотное число, наряду с другими физико-химическими показателями, характеризует качество масла. Например, если масло получено из зерен семян, то свободных жирных кислот в нем мало, в масле же из незрелых семян содержание свободных жирных кислот значительно выше. При хранении масла наблюдается гидролиз глицеридов, который приводит к накоплению свободных жирных кислот, т.е. возрастанию кислотности. Повышение кислотности масла указывает на снижение его качества.

Метод основан на том, что свободные жирные кислоты, имеющиеся в масле, оттитровываются 0,1 н. раствором КОН. Обычно титрование проводят гидроксидом калия, а не гидроксидом натрия, так как образующиеся калиевые мыла лучше растворимы в условиях опыта.

### Методика определения кислотного числа

2-3 г жира помещают в коническую колбу вместимостью 50-100  $\text{см}^3$ , растапливают на водяной бане с температурой 50-60  $^{\circ}\text{C}$  и растворяют в 10-15  $\text{см}^3$  нейтральной спиртоэфирной смеси.

К прозрачному раствору добавляют 3-4 капли фенолфталеина и при постоянном перемешивании по каплям титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия до появления слабо-розового окрашивания. Окраска после взбалтывания не должна исчезнуть в течение 0,5-1 минут.

Кислотное число определяют по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{V \cdot k \cdot 5,611}{m}$$

где  $V$  – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованное на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $k$  – коэффициент поправки на титр 0,1 н. раствора КОН; 5,611 – коэффициент пересчета миллилитров 0,1 н. раствора КОН в миллиграммы (1  $\text{см}^3$  0,1 н. раствора КОН содержится 5,611 мг КОН);  $m$  – навеска жира, г.

## Вопросы

1. В чем состоит отличие полярных, неполярных и гетерополярных веществ, чем характеризуется полярность веществ?

2. Что понимают под поверхностно-активными веществами? Приведите примеры флотационных реагентов, являющихся ПАВ.

3. Как изменяется поверхностная активность веществ с увеличением длины углеводородной цепи? Что понимают под поверхностной активностью вещества?

4. Какие полярные группы могут входить в состав поверхностно-активных веществ?

5. Приведите пример гетерогенной химической реакции, характерной для закрепления анионного собирателя на поверхности минерала.

6. На какие классы и группы подразделяются реагенты-собиратели?

7. В чем заключается различие между анионными и катионными собирателями? Приведите структурные формулы обоих типов, дайте характеристику и назначение отдельным частям молекулы.

8. Какую роль играют реагенты-депрессоры при флотации и каковы основные механизмы их действия?

9. С какой целью в практике флотационного обогащения используют сернистый натрий?

10. С какой целью и при флотации каких руд используют следующие реагенты: ИТК, БТК и Z-200? Напишите формулы этих соединений.

11. Напишите структурную формулу этилового аэрофлота, дайте название и назначение отдельных частей молекул.

12. Какова роль реагентов – активаторов во флотационном процессе?

13. Чем объяснить, что среди жирных кислот заметное собирательное действие проявляется у геммологов с 10 – 12 атомами углерода в радикале, тогда как в ряду ксантогенатов хорошими собирателями являются уже низшие гомологи?

14. Каков порядок подачи реагентов во флотацию?

15. Как влияет недостаток и избыток собирателя на скорость флотации?

16. Почему флотацию с помощью жирнокислотных собирателей ведут, как правило, в щелочной среде?

17. Почему флотация с помощью катионных собирателей прекращается при  $\text{pH} > 10$ ?

18. Напишите структурную формулу этилового и амилового ксантогенатов. Какой из них и почему является более сильным собирателем?

19. Каковы возможные формы химической адсорбции ионов на минеральной поверхности?

## РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения: Учебник для вузов. Издательство Московского государственного горного университета; 2008 г. 707 с.
2. *Соколов Р.С.* Практические работы по химической технологии: учебное пособие для вузов. М.: Владос, 2004. 271 с.
3. *Патраков Ю.Ф.* Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // Химия в интересах устойчивого развития, 2005. № 13. с.581–585.
4. *Тарчевская И.Г.* Физико-химические основы флотационных методов обогащения. Свердловск, 1991. 78 с.
5. *Wills B.A., Finch J.* Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Butterworth-Heinemann, 2015. 498 p.
6. *Bulatovic S.M.* Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 3: Flotation of Industrial Minerals. Elsevier, 2014. 171 p.
7. *Абрамов А.А., Сорокин М.М., Леонов С.Б.* Химия флотационных систем. М: Недра, 1982. 312 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П.1

### Физические свойства органических соединений

Название соединения	Молекулярная масса	Т пл., °С	Т кип., °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Растворимость в воде*
Ацетон	58.1	- 95	56	0.7899	1.3588	Р
Анилин	93.1	- 6.15	184	1.0217	1.5863	М
Ацетанилид	135.2	114.3	304	–	–	Р <sup>†</sup>
Ацетат натрия	82.0	324	–	–	–	Р
Бромистый этил	109.0	- 118.6	38-40	1.4604	1.4239	Н
Бензойная кислота	122.1	122.5	249.2	–	–	Р <sup>†</sup>
D-Глюкоза	180.2	150	–	–	–	Р
Изоамиловый спирт	88.2	- 117.2	132.0	0.8130	1.4075	М
Изоамилацетат	130.2	- 78.5	142.0	0.8720	1.4050	М
m-Ксилол	106.2	- 47.8	139.1	0.8641	1.4972	Н
o-Ксилол	106.2		144.4			Н
p-Ксилол	106.2		138.5			Н
Пентаацетил-D-глюкоза	390.4	134	–	–	–	Н
Сульфаниловая кислота	173.19	288 (разл.)	–	–	–	М
Толуол	92.1	- 95	110	0.8670	1.4969	Н
Уксусная кислота	60.1	16.7	118.1	1.0492	1.3715	Р
Уксусный ангидрид	102.1	- 73.1	139.6	1.0820	1.3904	разл.
Щавелевая кислота	90.0	101.5	157 (возг.)	–	–	Р
Этиловый спирт	46.1	- 114	78.5	0.7895	1.3611	Р

\* - Р - растворимо; М - малорастворимо (1-2 %); Н - нерастворимо; Р<sup>†</sup> - растворимо в горячей воде.

Таблица П.2

**Физические свойства неорганических соединений**

Название соединения	Формула	Молекулярная масса	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Калий бромистый	KBr	119.01	730	1380
Калий марганцовокислый	KMnO <sub>4</sub>	158.03	200 (разл.)	–
Калия гидроксид	KOH	56.10	360	1320
Кальций хлористый	CaCl <sub>2</sub>	111.0	772	>1600
Натрий углекислый	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106.0	851	разл.
Натрий хлористый	NaCl	58.45	800	разл.
Натрия гидроксид	NaOH	40.01	328	1390
Серная кислота (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> =1.84)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	10.4	> 300

Таблица П.3

**Плотности d (г/см<sup>3</sup>) водных растворов этилового спирта при 25°C**

Концентрация, %	d, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, %	d, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, %	d, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, %	d, г/см <sup>3</sup>
100	0,7893	74	0,8581	48	0,9182	22	0,9659
98	0,7955	72	0,8629	46	0,9226	20	0,9686
96	0,8014	70	0,8677	44	0,9268	18	0,9713
94	0,8070	68	0,8724	42	0,9311	16	0,9739
92	0,8126	66	0,8771	40	0,9352	14	0,9764
90	0,8180	64	0,8818	38	0,9392	12	0,9791
88	0,8232	62	0,8865	36	0,9431	10	0,9819
86	0,8284	60	0,8911	34	0,9468	8	0,9848
84	0,8335	58	0,8957	32	0,9504	6	0,9878
82	0,8385	56	0,9003	30	0,9538	4	0,9910
80	0,8434	54	0,9048	28	0,9571	2	0,9945
78	0,8483	52	0,9094	26	0,9602	0	1,000
76	0,8532	50	0,9138	24	0,9631		



Таблица П.4

**Плотности концентрированных водных растворов неорганических кислот  
(20°C)**

Соляная (хлороводородная) кислота		Серная кислота	
d, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, %	d, г/см <sup>3</sup>	Концентрация, %
1,198	40,00	1,835	95,72
1,195	39,37	1,834	95,12
1,190	38,30	1,833	94,72
1,185	37,27	1,832	94,32
1,180	36,24	1,831	93,94
1,175	35,20	1,830	93,64
1,170	34,18	1,829	93,33
1,165	33,16	1,828	93,03
1,160	32,14	1,827	92,77
1,155	31,14	1,826	92,51
1,150	30,14	1,825	92,25
1,145	29,17	1,824	92,00
1,140	28,17	1,823	91,78
1,135	27,17	1,822	91,56
1,130	26,19	1,821	91,33
1,125	25,22	1,820	91,11
1,120	24,25	1,815	90,12
1,115	23,87	1,810	89,23
1,110	22,32	1,805	88,43

Таблица П.5

## Плотности серной кислоты (20°C) в зависимости от концентрации

d <sup>20</sup>	Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в растворе		d <sup>20</sup>	Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в растворе		d <sup>20</sup>	Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в растворе	
	г/100 г	г/л		г/100 г	г/л		г/100 г	г/л
1,01	1,731	17,5	1,44	54,49	785	1,824	92,00	1678
1,02	3,242	33,1	1,46	56,41	824	1,826	92,51	1689
1,04	6,221	64,7	1,48	58,30	863	1,828	93,03	1701
1,06	9,129	96,8	1,50	60,16	902	1,830	93,64	1714
1,08	11,97	129	1,52	62,00	942	1,832	94,32	1728
1,10	14,73	162	1,54	63,81	983	1,834	95,17	1745
1,12	17,43	195	1,56	65,59	1023	1,835	95,72	1756
1,14	20,08	229	1,58	67,35	1064	1,836	96,56	1773
1,16	22,67	263	1,60	69,09	1105	1,8365	97,25	1786
1,18	25,22	298	1,62	70,82	1147	1,8360	98,06	1800
1,20	27,72	333	1,64	72,53	1189	1,8355	98,38	1806
1,22	30,18	368	1,66	74,22	1232	1,8350	98,65	1810
1,24	32,61	404	1,68	75,91	1275	1,8345	98,87	1814
1,26	35,01	441	1,70	77,63	1320	1,8340	99,04	1816
1,28	37,36	478	1,72	79,37	1365	1,8335	99,21	1819
1,30	39,68	516	1,74	81,16	1412	1,8330	99,35	1821
1,32	41,94	554	1,76	83,06	1462	1,8325	99,50	1823
1,34	44,17	592	1,78	85,16	1516	1,8320	99,63	1825
1,36	46,33	630	1,80	87,69	1578	1,8315	99,76	1827
1,38	48,44	668	1,81	89,23	1615	1,8310	99,88	1829
1,40	50,50	707	1,82	91,11	1658	1,8305	100	1831
1,42	52,52	746	1,822	91,54	1668			

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Сырьевая база промышленной органической химии флотореагентов.....	5
2. Лесохимическое и растительное сырье.....	30
3. Нефтехимическое сырье.....	35
4. Качественный элементарный анализ органических соединений..	39
5. Углеводороды.....	44
6. Галогенопроизводные углеводородов.....	46
7. Спирты и фенолы.....	47
8. Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.....	51
9. Сложные эфиры карбоновых кислот, жиры и масла.....	56
10. Соединения, содержащие серу.....	59
11. Азотсодержащие соединения.....	64
12. Определение жесткости воды.....	70
13 Исследование влияния ионов кальция (магния) на жесткость воды.....	77
14. Исследование влияния реагентов регуляторов среды на уровень рН.....	79
15. Исследование процесса флотационного обогащения минерального сырья.....	84
16. Определение числа омыления и кислотного числа.....	88
Рекомендательный библиографический список.....	93
Приложения.....	94

## **ХИМИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ**

*Методические указания к лабораторным работам  
для студентов специальности 21.05.04*

Сост.: *Т.Н. Александрова, Н.В. Николаева, А.В. Афанасова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой  
обогащения полезных ископаемых

Ответственный за выпуск *Т.Н. Александрова*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 30.10.2020. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 5,7. Усл.кр.-отт. 5,7. Уч.-изд.л. 5,3. Тираж 75 экз. Заказ 806.

Санкт-Петербургский горный университет  
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета  
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2