

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULI" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ

Ing. Hecica Croșian

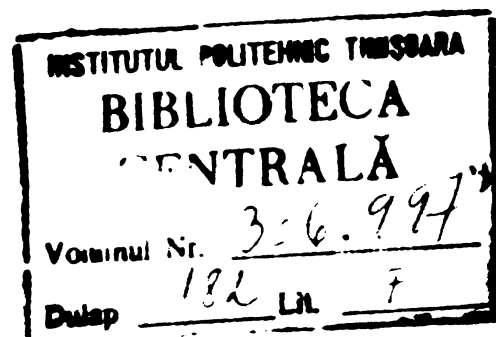
CONTRIBUȚII PRIVIND TEHNOLOGIA ACIDULUI SULFACIC ȘI
SULFAMATULUI DE AMONIU

Teză pentru obținerea titlului de
doctor inginer

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC :

Acad. Prof. Dr. Docent GHEORGHE DRĂGULESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"
TIMIȘOARA



Timișoara

1975

C U P R I N S

	Pag.
INTRODUCERE	
P A R T E A I - a	
CAPITOLUL I	
STRUCTURA, PROPRIETĂȚILE ȘI ÎNTEBRUINȚĂRILE ACIDULUI SULFAMIC ȘI A SULFAMATULUI DE AMONIU	1
1.- Considerații generale	1
2.- Structura acidului sulfuric și a sulfuraților	1
3.- Proprietățile fizice și chimice ale acidului sulfuric și ale sulfuraților	5
3.a.- Proprietăți fizice	5
3.b.- Proprietăți chimice	7
3.c.- Stabilitatea termică a acidului sulfuric și a sulfuraților	9
4.- Întrebunțările acidului sulfuric și a sulfuraților	11
CAPITOLUL II	
METODE GENERALE DE OBTINERE A ACIDULUI SULFAMIC	15
1.- Obținerea acidului sulfuric din urcă și oleum	16
2.- Obținerea acidului sulfuric din trioxid de sulf și amoniac	20
2.a.- Reacția dintre trioxid de sulf și amoniac	21
2.b.- Hidroliza produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac	34
3.- Obținerea sulfamatului de amoniu	37
3.a.- Obținerea sulfamatului de amoniu prin neutrali- zarea soluțiilor apoase de acid sulfuric	
3.b.- Obținerea sulfamatului de amoniu prin amonoliza imidosulfamatului de diazoniu	41

CAPITOLUL III

METODE DE ANALIZA

1.- Analiza acidului sulfuric pur	46
1.a.- Prin neutralizare cu o bază	
1.b.- Prin precipitare ca sulfat de bariu	
1.c.- Prin dozarea azotului	
2.- Analiza amestecului acid sulfuric - acid sulfuric	47
3.- Analiza sulfamului de amoniu	48
4.- Analiza amestecului de sulfamat și sulfat de amoniu	49
5.- Analiza amestecului de imidosulfonat de diamoniu, sulfamat de amoniu și sulfat de amoniu	49
6.- Analiza nitrilosulfonatului de amoniu singur sau în amestec cu sulfat, sulfamat, imidosulfonat, de amoniu și a sulfamidei	51

P A R T E A I I - e

CAPITOLUL IV

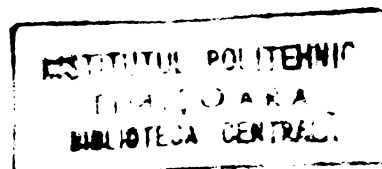
PREPARAREA ACIDULUI SULFURIC DIN UREE ȘI OLEUM,

PURIFICAREA SOLUȚIILOR DE ACID SULFURIC, CĂMINAREA

ACIDULUI SULFURIC CHIMIC PUR, ANALIZA ACIDULUI

SULFURIC ÎN AMESTEC CU ACID SULFURIC

1.- Obținerea acidului sulfuric din uree și oleum	53
2.- Purificarea soluțiilor de acid sulfuric cu ajutorul schimbătorilor de ioni	61
3.- Obținerea acidului sulfuric chimic pur	65
4.- Analiza amestecului de acid sulfuric și acid sulfuric	70



CAPITOLUL V

STUDIUL SOLUBILITĂȚII SISTEMELOR TERRARE :

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{HSO}_3\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	73
1.- Verificarea modului de lucru pentru sistemul $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	74
2.- Solubilitatea sistemului $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	76
3.- Solubilitatea imidosulfonatului de diazoniu în soluții apoase de etanol la 25°C	86
4.- Solubilitatea acidului sulfuric în soluții apoase de etanol la 20°C	90

CAPITOLUL VI

DATE TERMICE ÎN SOLUȚII DE SULFAT DE AMONIU	92
1.- Coeficienții de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor de sulfat de amoniu	92
1.a.- Descrierea instalației experimentale	94
1.b.- Determinări experimentale pentru α	97
2.- Presiunea de vapori la temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfat de amoniu. Calculul căldurii de vaporizare	111
3.- Calculul rezistențelor termice la instalațiile de evaporare a soluțiilor de sulfat de amoniu	122

CAPITOLUL VII

OBTINEREA ÎN INSTALAȚII DE LABORATOR ȘI PLOT A AMIDOSULFONATULUI DE DIAZONIU, HIDROLIZA PRODUSULUI OBTINUT	153
1.- Incercări de laborator	153
2.- Instalații pilot	157

	Pag.
3.- Hidroliza produselor de reacție	144
3.a.- Hidroliza cu acid sulfuric concentrat	145
3.b.- Hidroliza cu acid sulfuric de 70%	146
3.c.- Hidroliza cu acid sulfuric și separarea acidului sulfuric ca sare dublă	146
3.d.- Hidroliza cu soluții saturate de acid sulfuric	149
CONCLUZII	151
BIBLIOGRAFIE	158

P R E F A T A

Prin sulfonarea amoniacului se obțin următorii derivați : acidul amidosulfonic (sulfamic) $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$; acidul isodisulfonic $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ și acidul nitrilotrisulfonic $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$. Acidul isodisulfonic și acidul nitrilotrisulfonic nu au putut fi izolați în stare liberă, fiind foarte instabili. Se cunosc însă câteva săruri ale acestor acizi care hidrolizează cu ușurință în soluție, trecând în acid sulfuric și sulfatul respectiv. Acidul sulfamic nu poate fi considerat derivat amidic al acidului sulfuric $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{OH}$, al doilea derivat acide fiind sulfamida $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$.

Aprinde deosebire de ceilalți compozi sulfonici ai amoniacului, acidul sulfuric este o substanță cristalină, stabilă în condiții obișnuite de conservare. Acidul sulfuric este singurul acid tare, anorganic, care se prezintă o în formă solidă, ceea ce-i conferă avantaj în privința depozitării, manipulării și transportului.

La jumătatea secolului trecut, H. Rose a arătat că în urma reacției dintre trioxid de sulf și amoniac rezultă o serie de compozi care diferă prin raportul $\text{NH}_3:\text{SO}_3$.

Prinul care a descris natura acestor compozi a fost Berglund (1878) care a izolat acidul sulfuric din sărurile de bariu. Sărurile de bariu (sulfatul de bariu) le-a obținut din soluție în rezultatul hidrolizei acide a produsului de reacție dintre trioxidul de sulf și amoniac.

Mai târziu, F. Raschig (1897) a propus o metodă de preparare a acidului sulfuric mult mai simplă, care constă prin transpoziția și dehidratarea sulfitului acid de hidroxilamină. Această metodă cunoscută de preparare a acidului sulfuric a fost utilizată de chimiști până în jurul anului 1930, însă nu s-a putut extinde în scară industrială din cauza materialelor prime prea accesibile.

În anul 1936 în Germania și independent în 1938 în SUA s-au emis două brevete care descriu un procedeu de obținere a acidului sulfuric din uree și oleum.

O dată cu descoperirea acestei metode de preparare, interesul pentru acidul sulfuric și o serie de săruri ale lui, a crescut foarte mult.

Datorită utilizărilor care sînt în continuă dezvoltare și diversificare, acidul sulfuric și alte câteva săruri se fabrică pe scară industrială în câteva țări.

Paralel cu aplicarea metodei de obținere a acidului sulfuric din uree și oleum s-a perfecționat și metoda de obținere a lui din reacția de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac.

Lucrarea de față a avut ca scop studiul unor aspecte asupra stabilirii condițiilor optime ale reacției dintre uree și oleum, studiul purificării soluțiilor de acid sulfuric, cu ajutorul inhibitorilor de ioni, studiul condițiilor optime de obținere a acidului sulfuric chimic pur, precum și punerea la punct a unor metode mai rapide de analiză a acestor săruri de acid sulfuric și acid sulfuric. În continuare, s-a studiat echilibrul de solubilitate ale sistemelor :

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

P A R T E A I - A

CAPITOLUL I

STRUCTURA, PROPRIETĂȚILE ȘI INTRODUCĂTORIILE ACIDULUI SULFANIC ȘI A SULFATULUI DE AMONIU

1.- Considerații generale

Acidul sulfanic a fost obținut pentru prima oară de H. Rose în 1834, dar abia E. Berigrund în 1878 descrie o metodă pentru obținerea lui în stare de puritate și îi studiază unele proprietăți /1/.

Acidul sulfanic se prezintă sub formă de cristale albe, nehigroscopice, nevolatile și stabile la temperatura obișnuită. Prin încălzire, cristalele de acid sulfanic se topesc la 206°C cu un început de descompunere /2,3/.

Sulfatul de amoniu a fost preparat de E. Berigrund și F. Raschig prin reacția de dublu schimb între sulfatul de bariu și sulfatul de amoniu /4/. Sulfatul de amoniu se prezintă cristalizat în plăci, care se pot oliva în plăcuțe mai mici /5/. Fenomenul de olivaj a fost observat și la acidul sulfanic în unele direcții ale cristalului /6/. Prin încălzire, sulfatul de amoniu se topește la 131°C /2,7/. Căldura specifică a sulfatului de amoniu la 298°K este $37,5 \text{ cal/mol.grd.}$ și entropia în intervalul de temperatură de $90 - 298^{\circ}\text{K}$ este $32,5 \text{ cal/mol.grd.}$ /8/.

2.- Structura acidului sulfanic și a sulfatilor

Încă în 1929 P. Baumgarten /9/ atribuie pentru acidul sulfanic o structură $\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$ (de "anfion"). Această presupunere

și-o bazează pe temperatura de topire de 206°C , ridicată în comparație cu a altor acizi sulfonici (H_2SO_3 topește la $17,40^{\circ}\text{C}$ iar HClSO_3 la -80°C), pe solubilitatea mică în solvenți organici și nu prea mare în apă ca și pe posibilitatea formării "acizilor sulfonici" de tipul $(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')\cdot\text{SO}_3$. Acești derivați trisubstituiți ai acidului sulfuric provin prin sulocarea celor trei atomi de hidrogen de la azotul amoniacal cu radicali organici.

Studii mai recente efectuate cu ajutorul metodelor moderne fizico-chimice de investigare, au confirmat aceste vederi ale lui F. Daengarten. Astfel prin cercetări de difracție cu raze X se arată că în acidul sulfuric celula e esențială, ortorombică, conține 3 molecule /3/ și are următoarele dimensiuni : $a = 9,12 \text{ \AA}$, $b = 9,07 \text{ \AA}$, $c = 9,26 \text{ \AA}$. Structura moleculei de acid sulfuric conținută în celula unitară este de "acifon", de simetrie C_{3v} pentru atomii grei, adică pentru gruparea $\text{N}-\text{SO}_3$ și prin urmare are o axă de simetrie ternară ce trece prin atomii de sulf și azot și trei plane de simetrie de reflexie, ce trec prin axă și conțin câte un atom de oxigen. Distanța interatomică $\text{N}-\text{S}$ este de $1,76 \text{ \AA}$ și ea reprezintă o legătură covalentă simplă, deoarece atomul de azot nu mai are electroni p capabili să formeze și legătură $\bar{\pi}$ cu orbitalii d ai sulfurului. Distanța interatomică $\text{N}-\text{O}$ este de $1,439 \text{ \AA}$, în perfectă concordanță cu valoarea de $1,44 \text{ \AA}$ găsită la diferiți oxizi, oxiacizi și săruri ale sulfurului. Unghiurile legăturii $\text{N}-\text{O}$ au valori de 103° cît timp cele ale legăturii $\text{N}-\text{S}-\text{O}$ au valori cuprinse între $113^{\circ} - 117^{\circ}$.

Grupa NH_3 este capabilă să formeze 3 legături neliniare de hidrogen de tipul $\text{N}\cdots\text{O}$ în care, legătura $\text{N}-\text{H}$ formează unghiuri de 7° , 13° și 14° cu diferitele direcții ale legăturii $\text{N}\cdots\text{O}$. Aceste legături de hidrogen sînt indicate în figura 1

prin linii punctate.

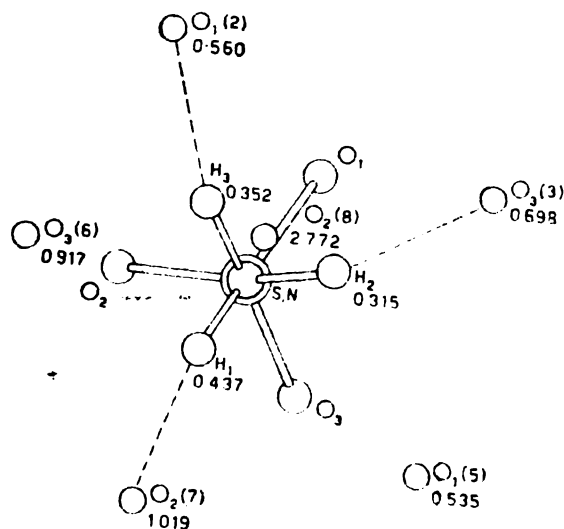


Fig. 1 - Proiecția moleculei de acid sulfuric pe axa legăturii N-S .

In această figură se reprezintă o moleculă de acid sulfuric proiectată pe axa N-S. Legăturile de hidrogen unesc o moleculă de acid sulfuric cu cea mai apropiată atomi de oxigen de la alte molecule de acid sulfuric.

Cercetările efectuate de T. Dupuis /10/ pe cristale de acid sulfuric, pe acid sulfuric deuterat și pe săruri ale acestuia, cu ajutorul spectrelor de absorbție IR, duc la concluzia că acidul sulfuric în stare solidă se prezintă sub două forme : forma acidă $(\text{NH}_2\text{SO}_3)^-\text{H}^+$ și forma aminoxidă $\text{NH}_2^+-\text{SO}_3^-$. Această presupunere se bazează pe faptul că în spectrul de absorbție IR al acidului sulfuric există două benzi intense la 3150 cm^{-1} și la 1440 cm^{-1} , benzi care lipsesc din spectrele sărurilor. De asemenea, în cristalele de acid sulfuric există legături de hidrogen foarte puternice de tipul $\text{OH}\dots\text{O}$ și $\text{NH}\dots\text{O}$. În soluție apoasă acidul sulfuric poate fi reprezentat și prin formula $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, cu legături de hidrogen mult mai slabe ca în cristal.

In ce privește structura ionului de sulfat, aceasta a fost determinat pe cristalul de sulfat de potasiu. Difracția de raze X, arată că sulfatul de potasiu cristalizează în celule elementare ortorombice, din 4 molecule /11/ și ardoarele dimensiuni : $a = 8,33 \text{ \AA}$, $b = 8,30 \text{ \AA}$, $c = 5,91 \text{ \AA}$.

In fiecare anion $(\text{NH}_2\text{SO}_3)^-$ există un aranjament aproape tetraedric al atomului de azot și celor trei atomi de oxigen în jurul atomului de sulf. In fiecare anion, un plan de simetrie de reflexie trece prin atomul de azot, prin cei doi atomi de hidrogen, prin atomul de sulf și prin unul din cei trei atomi de oxigen. Ceilalți doi atomi de oxigen sînt situați unul deasupra, altul dedesubtul planului de simetrie (figura 2).

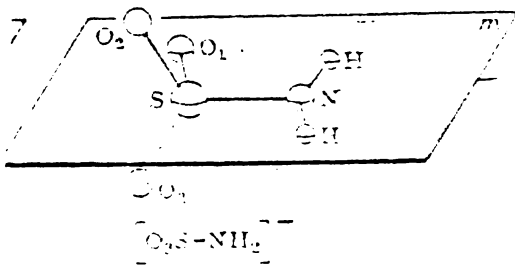
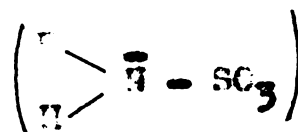


Fig. 2 - Structura ionului sulfat

Distanța interatomică S-N este de $1,63 \text{ \AA}$ mult mai mică decît în cristalul de acid sulfuric, ea se apropie de o legătură dublă. Prin urmare se poate atribui anionului sulfuric structura $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N}^+ = \text{S}^- \text{O}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right)^-$ în loc de structura



INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Orbitalii atomici s , p_x , p_y ai atomului de azot formează hibridi trigonali sp^2 , astfel că atomul de azot poate forma trei legături σ cu cei doi atomi de hidrogen și cu atomul de sulf, care stau în același plan, dar la unghiuri de 120° una față de alta. Orbitalul atomic p_z al atomului de azot formează o legătură de tip π cu orbitalul $3d$ al atomului de sulf, care se suprapune peste legătura σ .

Stabilitatea ridicată a sulfatului de potasiu în soluție arenează chiar la cald, confirmând că legătura S-N este mai tare decît

în acidul sulfuric.

3.- Proprietățile fizice și chimice ale acidului sulfuric și ale sulfonilor

3.a.- Proprietăți fizice

Acidul sulfuric are o solubilitate moderată în apă, la 20°C soluția saturată conține 21,32 g în 100 g apă. Acidul sulfuric este solubil în formicidă, puțin solubil în metanol și în etanol /12/. Solubilitatea acidului sulfuric în apă descrește în prezența acidului sulfuric sau a sulfatului de sodiu. Acidul sulfuric este practic insolubil în acid sulfuric de concentrație mai mare de 70%.

În soluție apoasă, acidul sulfuric este puternic disociat, constanta lui de disociere $K = 0,1$ /13/, și situază ca tărie între acidul oxalic și acidul clorhidric. Conductibilitatea limită la 25°C a ionului sulfuric este $\lambda = 43,50$.

Acidul sulfuric în soluție apoasă și la temperatură obișnuită este stabil, dar la cald, ca și mai ales în prezența altor acizi, grație structurii lui "anfionice", instabilă, el hidrolizează cu ușurință, în conformitate cu ecuația :



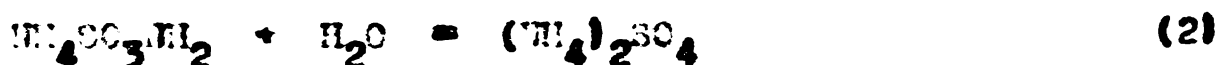
Compusul X reprezintă structura intermediară "anfionică" a acidului sulfuric /3/.

În soluție apoasă, acidul sulfuric reacționează ca un acid monobazic, putând forma cu ușurință sulfonii cu oxizi, hidroxi, carbonați de metale. Toți sulfonii cunoscuți cu excepția compusului de mercur $\text{Hg}(\text{HgH}_2\text{SO}_3)_2$ sînt mult mai solubili în apă decât acidul sulfuric însuși și decât sărurile corecunștinute ale altor acizi anorganici.

Soluțiile apoase, neutre sau slab bazice ale sulfonilor alcalini, pot fi încălzite pînă la fierbere fără să hidrolizeze,

soluțiile apoase ale sulfuraților metalelor amfotere hidrolizează cu ușurință. Soluțiile sulfuraților au ca și soluțiile de acid sulfuric o conductibilitate mare. Această proprietate, conjugată cu solubilitatea ridicată a sulfuraților, le asigură acestora o importanță din ce în ce mai mare în electrometalurgie.

Sulfatul de amoniu este foarte solubil în apă și solubilitatea lui crește cu temperatura, în 100 g apă la 20°C se dizolvă 200,2 g $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, /12,14/. Sulfatul de amoniu mai este solubil în amoniac lichid și etanol cald /7/. Soluția apoasă a sulfatului de amoniu are o reacție slab acidă, de exemplu o soluție n/2 are $\text{pH} = 5,2$ și se poate compara cu o soluție de sulfat de amoniu de aceeași concentrație care are $\text{pH} = 5$. Conductibilitatea limită a sulfatului de amoniu în soluție apoasă la 25°C este $\lambda = 122,03$ /13/. Soluțiile apoase, neutre sau slab bazice de sulfat de amoniu pot fi încălzite până la fierbere, fără ca să hidrolizeze grupa amidică. În soluții acide sulfatul de amoniu hidrolizează la fierbere trecând în sulfat de amoniu :



Soluțiile saturate de sulfat de amoniu au o consistență uleioasă și nu uscesc sticla /5/. Tensiunea de vapori, în dependență de temperatura a soluțiilor saturate, în intervalul de temperatură de 294 - 318°K se poate calcula cu relația :

$$\log P = - 1.931/T + 7.6492 \quad /15/$$

Soluțiile concentrate de sulfat de amoniu, prin răcire rămân sub formă de topitură sticloasă, persistentă. Dacă se agită, masa clară devine opacă, apar strișuri albe care sînt însoțite de zgomot și încălzire. Efectul de subțiere, precum și efectul de olivaj al cristalelor de sulfat de amoniu plutesc

în favoarea existenței legăturilor de hidrogen între molecule.

3.b.- Proprietăți chimice

Acidul sulfuric este o substanță reactivă cu mulți agenți chimici, astfel clorul și fluorul îl atacă formând derivați halogenați, după reacția :



Alți oxidanți, bromul, clorații și acidul azotos, îl atacă cu formare de azot și acid sulfuric după reacția :



Pe această din urmă reacție se bazează o metodă analitică pentru determinarea acidului sulfuric și a azoturilor.

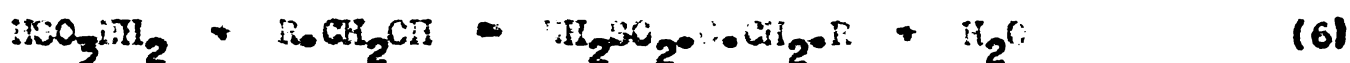
În soluție, acidul sulfuric reacționează cu ușurință cu metalele capabile să dezlocuiască hidrogenul, spre exemplu : fier, zinc, magnezia. Cuprul și aliajele sale, aluminiul, staniul și cromul sînt cu greu atacați la rece, iar sulfurații de bismut, stibiu, arsen, titan nu se cunosc în nici un caz.

Acidul sulfuric monobazic în soluție apoasă, în amoniac lichid se comportă ca un acid dibazic [16]. Astfel, dacă la o soluție de sodiu metalic în amoniac lichid se adaugă acid sulfuric solid se formează sulfat de sodiu și sulfat de amoniu. Reacția decurge cu o viteză mare. Din soluția liopede care conține aceste săruri se separă cu încetul, un praf alb ce constă din sulfat disodic, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Formarea acestei sări disodice a acidului sulfuric se petrece într-o reacție lentă ca una care privește înlocuirea unui hidrogen acidic. Legătura H-S din acidul sulfuric nu este afectată. Cei alți anioni se cunosc cu litiu, rubidiu și cesiu.

Acidul sulfuric formează produși de adiție cu aminele primare, secundare și terțiare :



Cu alcoolii primari formează alchilsulfazi de amoniu. Alcoolii secundari reacționează la fel dar în prezența unei acide care catalizează reacția; alcoolii terțiari nu reacționează cu acidul sulfuric. Reacția cu alcoolii are loc probabil în două stadii : în primul stadiu are loc esterificarea :



iar în al doilea, apa formată are reacțiunea cu esterul ducând la sulfatul de alchil și amoniu :



Acidul sulfuric reacționează cu fenolul, crezolul, naftolul, etc. :



precum și cu derivații fenilici cu lanțuri laterale nesaturate ca : anetolul, stirenul, etc. :



Acidul sulfuric și sărurile sale întîrzie precipitarea sulfatului de bariu iar în mediu alcalin împiedică precipitarea sărurilor de argint, mercur și aur, probabil prin formarea unor săruri solubile de tipul $\text{NH}_4\text{CO}_3\text{K}$.

3.0.- Stabilitatea termică a acidului sulfuric și a sulfamașilor

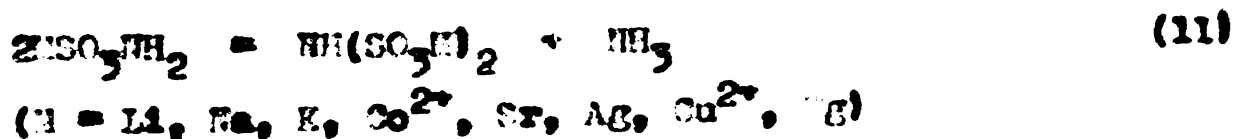
Acidul sulfuric, după cum s-a arătat mai înainte, se topește la temperatura de 206°C cu un început de descompunere. Produsii gazoși de descompunere sînt : SO_3 , SO_2 , H_2 , NH_3 și H_2O /2/. Dacă încălzirea se face în tub închis, se constată că spre 260°C din topitură se degajă mici bule de gaz. Într-o topitură se încălzește peste 260°C apar vapori denși și albi de SO_3 , SO_2 și H_2 . Încălzirea în continuare a topiturii, duce la un residuu format din bisulfat de amoniu.

Descompunerea termică a sărurilor acidului sulfuric are loc la diferite temperaturi și în diferite moduri după natura cationului /1/. Sulfamașii hidratați se dehidratează într-una sau mai multe trepte, la temperaturi mai mici de 180°C . Sulfamașii anhidrii, între 300°C și 400°C trec în sulfazi, dar pe două căi diferite :

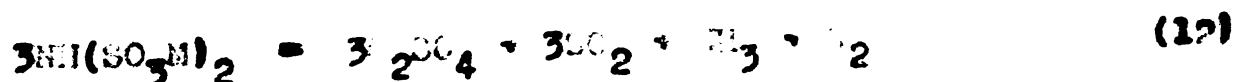
- descompunere directă în cazul sulfamașilor de: Ba , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn , Cd , însoțită de degajare de gaze :



- transformarea sulfamașilor în inidosulfonazi, în intervalul de temperatură de $170 - 300^{\circ}\text{C}$ după natura cationului :



La temperaturi mai ridicate, inidosulfonazii formați se descompun și ei :



Unii sulfamași hidratați nu se dehidratează complet prin încălzire, apa formînd cu sulfamatul un sulfat dublu de amoniu

și metalul respectiv :



Prin ridicarea temperaturii sulfatul anhidru trece în sulfat :



iar sulfatul dublu trece în sulfat simplu de metal, prin pierderea treptată a sulfatului de amoniu. În acest mod se comportă sulfatații de : uraniu, mangan, nichel, etc.

Sulfatul de amoniu se topește la $131^\circ C$ formând un lichid incolor, uleios /2,7/ care în intervalul de temperatură de $130 - 160^\circ C$ este stabil. Peste $160^\circ C$ și la presiunea atmosferică sulfatul de amoniu se descompune treptat și practic total, în imidosulfonat de diamoniu și amoniac după reacția :



Încălzit la $400^\circ C$ sulfatul de amoniu se descompune în sulfat de amoniu, sulf și azot /4/ după reacția :



M. Capetan /1/ arată că peste temperatura de $375^\circ C$ nu se poate pune în evidență trecerea în sulfat de amoniu, deoarece acesta disociază pe măsură ce se formează.

Studii mai recente /17/ arată că în timpul descompunerii termice a sulfatului de amoniu, acesta formează un eutectic cu imidosulfonatul de diamoniu rezultat. Eutecticul are temperatura de topire la $124,2^\circ C$ și conține 89% $NH_4SO_3NH_2$ și 12% $HN(SO_3NH_4)_2$.

4.- Intrebuintarile acidului sulfuric și a sulfatilor

Acidul sulfuric și câteva săruri ale sale, în ultimul timp au devenit produse care se fabrică pe scară industrială, datorită utilizărilor care sînt în continuă dezvoltare și diversificare. Dintre utilizările acidului sulfuric se pot aminti : dezincrustarea vaselor și aparatelor industriale, decaparea metalelor, prepararea electrolitelor în vederea purificării electrotehnologice a metalelor, sulfonarea și sulfatarea unor substanțe organice, inhibitor al degradării celulozei în procesul de albire, stabilizator pentru acțiunea bactericidă a clorului, îndepărtarea oxizilor de azot din aer sau alte amestecuri gazoase, distrugerea excesului de azotit rezultat din reacțiile de diazotare în industria coloranților, adesea la tăbăciră pieilor, în industria fotografică, titrosubstanță în chimia analitică, etc.

Avantajele acidului sulfuric ca dezincrustant constau într-o acțiune corozivă mult mai mică decît a altor acizi utilizați în acest scop (acid sulfuric, acid clorhidric), într-o solubilitate ridicată a sulfatilor formați (în special a sulfatului de calciu), în toxicitatea lui redusă, ceea ce îl face aplicabil la curățirea aparatelor din industria zahărului, a laptelui, a berii, etc., /2/. În gospodărie se utilizează soluții de acid sulfuric la curățirea băilor, chiuvetelor, etc. cu avantajul că nu degajă gaze și nu atacă pielea.

Ca agent de decapare, acidul sulfuric se utilizează în special pentru obiectele din cupru și aliajele lui, pentru alumină, oțel inoxidabil, deoarece dizolvă cu ușurință oxizii și mai greu metalele respective.

Electrolizii pe bază de acid sulfuric asigură depozite coagente și compacte chiar în cazurile cele mai delicate. Astfel, din electrolizii sulfurici pot fi depuse : cobaltul, zincul, cadmiul, plumbul, indiumul, argintul, rodialul, etc. /13-24/, și se pare că în curând va fi pusă la punct problema electrorefinării aluminiului din soluție. Anionul SO_4^{2-} este stabil în procesul oxidării anodice și are un randament de curent anodic mai ridicat decât electrolizii pe bază de sulfazi.

Acidul sulfuric este un acid de sulfonare blând și se utilizează în special în sulfonarea substanțelor organice ce conțin nuclee aromatice care cu agenții de sulfonare obișnuiți (trioxid de sulf, oleum, acid clorosulfonic) dau cu ușurință reacții secundare /1, 25-27/.

Acidul sulfuric joacă rol de inhibitor de degradare a celulozei în procesul de albire (clorinare), prin ceea ce scurtează timpul procesului de albire, mărește vâscozitatea pulpei și împiedică pierderile agentului de albire /27-34/.

În adăos de acid sulfuric întârzie descompunerea produsilor de hidroliză a clorului și astfel și păstrează proprietățile bactericide în apă, împiedică apariția mirosului clorfenolilor /35-36/.

Cu ajutorul unei soluții de acid sulfuric pot fi îndepărtați complet oxizii de azot din aer sau din alte gaze /37/.

Acidul sulfuric distruge excesul de azot în reacțiile de diazotare ale compușilor organici, economisind în acest fel ureea și scurtând considerabil această operație /37/.

Acidul sulfuric înlocuiește acidul sulfuric în procesul de tăbăcire a pieilor, ceea ce duce la obținerea pieilor cu o granulație mai fină și evită formarea de pete la vopsirea lor datorită faptului, că sulfatul de calciu este solubil /38/.

În chimia analitică, acidul sulfuric se utilizează ca titro-substanță în titrimetrie, cu un interval de viraj $pH = 4 - 9$, încît se pot utiliza indicatori ca : metilorange, roșu de metil, fenolftaleină /12,39/. De asemenea, se poate utiliza la dozarea azoților în prezența azotaților /40/, la dozarea electrochimică a cuprului, la dozarea oxigenului din apă /41/.

Acidul sulfuric se mai aplică în multe alte domenii : ca agent de conservare a furajelor verzi, însilozate, în special a furajelor dulci, în locul acidului formic. Sulfatul de potasiu care se formează în timpul fermentației, nu este toxic pentru animale. Acidul sulfuric formează cu formolul sulfatul de metilol, un derivat inodor, care poate fi aplicat la insolabilizarea caseinei, a oleului și a proteinelor. Ciclohexilsulfatul de sodiu sau de calciu, este de 30 de ori mai dulce ca zahărul, el se utilizează ca agent de îndulcire ; se conservă la fierbere și nu lasă gust neplăcut în gură, /42-43/.

Domeniile de utilizare a sulfatului de amoniu sînt diferite de ale celorlalți sulfazați și chiar de ale acidului sulfuric. Astfel, principalele utilizări ale sulfatului de amoniu sînt :

- antidăunător în agricultură și în special arboricid.

Afinitatea lui mare față de celuloză, permite utilizarea lui la distrugerea plantelor, arbuștilor, fiind avantajos deoarece nu este toxic, nu provoacă sterilitate de lungă durată solului, împiedică putrezirea lemnului, evită aprinderea plantelor uscate /2,21/.

Sulfatul de amoniu este la fel de eficient ca și cloratul de sodiu. Este utilizat în special la distrugerea arbuștilor, la cojirea chimică a arborilor, etc., /44-45/.

- agent de ignifugare a materialelor textile, lemnului, hîrtiei. Hîrtia și textilele impregnate cu soluții de sulfat de amoniu, devin greu inflamabile și nu mai ard după îndepărtarea electricii. Sulfatul de amoniu se repartizează uniform în fibre

celulozică, fără să schimbe structura și textura materialului textil, nu are tendință de eflorescență. Sulfatul de amoniu poate fi îndepărtat din materialul textil prin spălare, dar poate fi fixat definitiv prin impregnarea materialului textil cu rășini de condensare. Soluțiile apoase de sulfat de amoniu se pot utiliza pentru stingerea incendiilor pădurilor, lemnului, hârtiei, textilelor, /43-51/.

- ca agent de lustruire a hârtiei. Sulfatul de amoniu și în special sulfurați organici ai mono-, di-, trietanolaninei isopropilamnei, au o bună compatibilitate cu celuloza și sunt utilizați ca plastifianți ai hârtiei și ai materialelor textile. Acești sulfurați au o acțiune de lustruire a hârtiei și aceasta nu depinde de umiditatea ei, așa că pot înlocui glicerina. Obiectele tratate își păstrează timp îndelungat calitățile și de asemenea devin ignifuge /2/.

- ca agent anticoagulant al soluțiilor coloidale mijlocind tendința de gelificare a soluțiilor de săpun și a altor sisteme coloidale /52/.

CAPITOLUL II

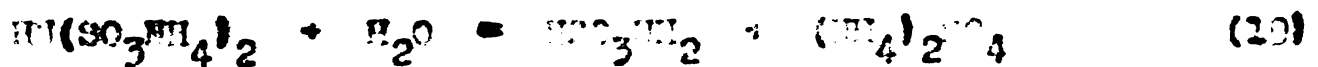
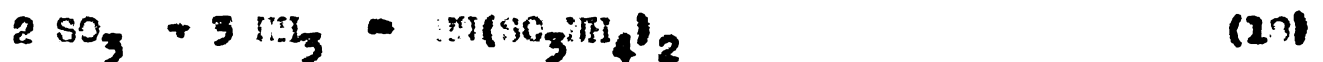
METODE GENERALE DE OBTINERE A ACIDULUI SULFIC SI A SULFAMATULUI DE AMONIU

Acidul sulfuric se poate obtine pe mai multe cili :

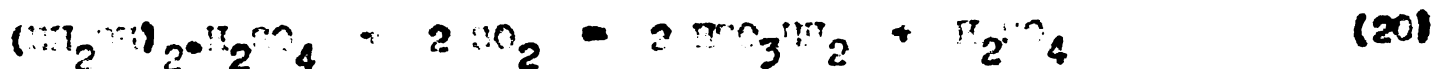
1.- Reactia între uree și oleum /53/ :



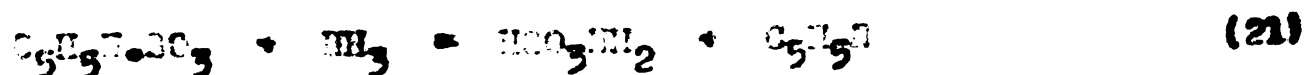
2.- Reactia în fază gazoasă între trioxid de sulf și amoniac, urmată de hidroliza în mediu acid a produsilor formați /54-55/ :



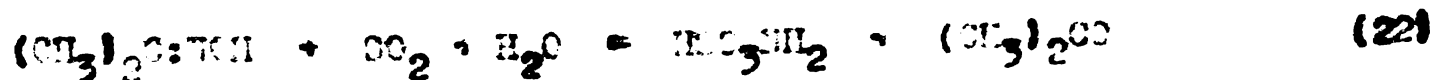
3.- Reactia între sulfat de hidroxilamină și bioxid de sulf /59-60/ :



4.- Reactia amoniacului asupra compuşilor organici, de adiție cu trioxidul de sulf /61-62/ :



5.- Reactia dintre acetoxid și bioxid de sulf /49/ :



6.- Reactia între bioxid de sulf și amoniac sub presiune /63/ :



Dintre aceste posibilități de obținere a acidului sulfuric extindere industrială n-au primit-o decât metodele din uree și oleum și metoda hidrolizei acide a produsilor de reacție între trioxid de sulf și amoniac.

1.- Obținerea acidului sulfuric din uree și oleum

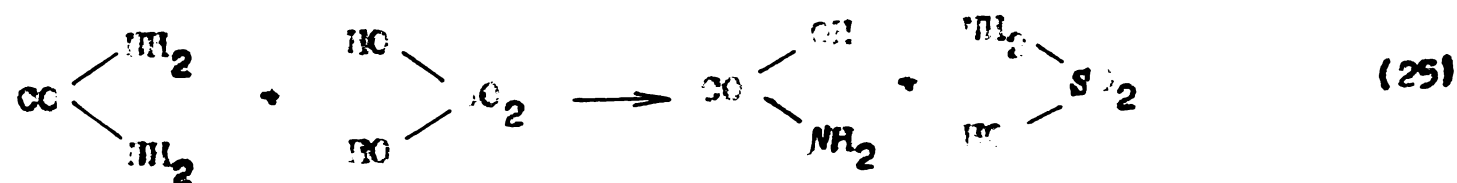
Ureea reacționează cu acidul sulfuric în mod diferit, după condițiile de lucru și raportul între reactanți.

Făcând să reacționeze doi moli de uree și un mol de acid sulfuric, la temperaturi mai mici de 60°C, se separă un produs cristalin, care corespunde formulei : $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, sulfatul de uree /64/. În aceleași condiții de temperatură, reacționând ote un mol de uree și un mol de acid sulfuric, se poate obține și bisulfatul de uree $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ care se separă sub formă de cristale higroscopice, solubile în apă, acetonă, etc.

La temperaturi mai ridicate, peste 100°C, acidul sulfuric în exces duce la scindarea ureei, cu formare de acid sulfuric și bisulfat de amoniu /53/, după reacția :



Această reacție decurge în două trepte și anume : în prima treaptă, o grupă amido a ureei se leagă de acidul sulfuric formând acidul amidosulfonic, iar grupa hidroxilică de la acidul sulfuric se leagă de grupa carbonilică a ureei, formând acidul carbonic după schema :



Acidul carbonic care se formează este instabil și se decompune în dioxid de carbon și amoniac :



Amoniacul care se degajă, este neutralizat de acidul sulfuric în exces, formând bisulfatul de amoniu :



Reacția decurge în câteva minute la 130 - 140°C, efringitul ei se observă prin încetarea degajării bioxidului de carbon și separarea acidului sulfuric, sub formă de cristale albe. Randamentul de acid sulfuric este în cel mai bun caz de 50%, raportat la uree. Un exces mai mare de acid sulfuric nu duce la mărirea randamentului în acid sulfuric, ci din contră la scăderea lui, și aceasta se datorează probabil următoarelor reacții secundare :

- ureea cu un exces de acid sulfuric poate să formeze acid piro-sulfuric și bisulfat de amoniu :



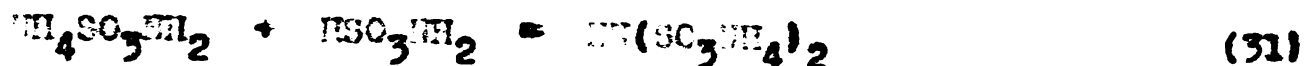
- acidul sulfuric deja format, poate reacționa cu acidul sulfuric în exces, ducând la piro-sulfat de amoniu primar :



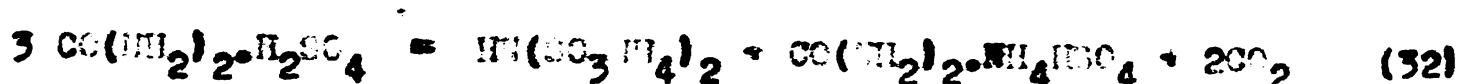
În cazul când se folosește o cantitate mai mică de acid sulfuric decât raportul molar uree:acid sulfuric de 1:2 și temperatura de 140°C, produsul de reacție nu conține deloc acid sulfuric, ci numai un amestec de sulfat de amoniu, uree și isidosulfonat de diazoniu. Formarea isidosulfonatului de diazoniu, se poate explica în felul următor : ureea suferă oxidarea sulfonitrică conform reacției (24), amoniacul din descompunerea acidului carbonic nefiind un exces de acid sulfuric pentru a se neutraliza, neutralizează o parte din acidul sulfuric care s-a format :



Sulfanatul de amoniu apărut, reacționează cu restul de acid sulfuric formînd inidosulfonatul de diamoniu :



Reacția globală este :

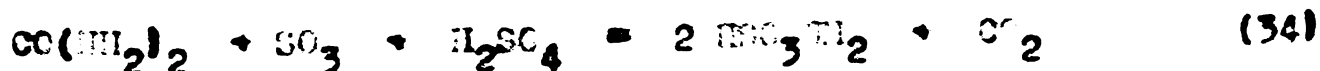


Într-un deficit mai mic de acid sulfuric, reacția ar putea duce la descompunerea totală a ureei :



Din cele arătate pînă acum, se desprinde următoarea concluzie: ureea reacționează cu acidul sulfuric și formează acid sulfuric, dacă raportul uree:acid sulfuric este 1:2, temperatura de 140°C. Cu un exces de acid sulfuric peste acest raport, randamentul în acid sulfuric scade, iar la un deficit de acid sulfuric, produsele de reacție nu conțin acid sulfuric.

Reacția dintre uree și oleum are loc cu randamente mult mai mari în acid sulfuric, decît în cazul acidului sulfuric și în condiții mai blînde de temperatură. Reacția are loc după următoarea ecuație :



Această reacție globală se desfășoară și ea în mai multe trepte. Se admite că în prima treaptă are loc sulfonarea ureei de către trioxidul de sulfur liber din oleum, cu formare de acid carbonilomonosulfonic :



În a doua treaptă, acidul carbonidomonosulfonic suferă sulfoliză în prezența acidului sulfuric, ducând la acid sulfuric și acid sulfocarbamic :



Acidul sulfocarbamic, fiind instabil se descompune și el în acid sulfuric și bioxid de carbon :



În practică s-a constatat că reacția între uree și oleum decurge cu randamente bune, cca 90% (raportate la uree), dacă concentrația în trioxid de sulf liber din oleum corespunde cel puțin acidului piro-sulfuric (45% SO_3 liber). Cu un oleum mai diluat, randamentele în acid sulfuric sînt mai mici, chiar dacă trioxidul de sulf total existent în amestecul de reacție este în exces, căci, cu un oleum mai diluat pește reacția (34) se suprapune și reacția de sulfoliză a ureei cu acid sulfuric (24), ceea ce duce la scăderea randamentului total în acid sulfuric.

Reacția cu oleum are loc la temperatură mai joasă decît cea cu acid sulfuric. Temperatura de reacție scade cu creșterea concentrației de trioxid de sulf în oleum. În general este suficientă temperatura de 20 - 90°C, la care se ajunge ușor datorită exotermiei cității reacției.

Pentru a se controla regimul de temperatură în timpul reacției, P. Baumgarten /53/ propune următorul mod de lucru : ureea se dizolvă în cantitatea de acid sulfuric necesară pentru formarea bisulfatului de uree, menținînd -se temperatura de 40°C. Amestecul se adaugă treptat în vasul în care se găsește oleumul necesar reacției și se încălzește la 75 - 80°C. După terminarea reacției produsul se lasă să se răcească, precipitatul cristalin de acid sulfuric rezidual se filtrează pe o placă fritată (G₃ sau

G₄) și se spală cu acid sulfuric de 70%. Acesta se recristalizează din apă obținându-se acid sulfuric pur.

În vederea măririi randamentului de acid sulfuric din uree și oleum, precum și îmbunătățirii procesului tehnologic, lucrări mai recente, în general brevete, propun diferite modificări.

Astfel, H.K.W. Claesson-Kaas, J.V.B. Petersen în brevetul lor /65/, propun utilizarea oleumului cu 40 - 45% SO₃ liber, în raport stoechiometric față de uree și temperatura de 115°C. În brevetul lui H.J. Feclin și colaboratorii /66/ se propune utilizarea oleumului cu 79% SO₃ liber, într-un raport uree : oleum de 1:4,6 și temperatura de 80°C. Henry R. Nychka în brevetul /67/ propune utilizarea oleumului cu 45% SO₃ liber, în raport uree:oleum de 1:2 și temperatura de 65 - 85°C. A.E. Sowerby în brevetele lui /68,69/, propune utilizarea oleumului cu 20% SO₃ liber în raportul uree: oleum de 1:1,2 - 1:1,65 și temperatura de 60°C, iar W.H. Morris /70/ propune utilizarea trioxidului de sulf pur în exces de 10% față de cel stoechiometric și temperatura de 60 - 85°C.

2.- Obținerea acidului sulfuric din trioxid de sulf și amoniac

2.a.- Reacția dintre trioxid de sulf și amoniac

Prima încercare de a studia producția de reacție dintre amoniacul gazos și trioxidul de sulf gazos, a fost făcută de H. Rose în prima jumătate a sec. al XIX-lea /4/. El a constatat că în urma reacției dintre amoniac și trioxid de sulf, se formează două feluri de produși solizi : o crustă vitroasă și o pulbere albă. Prin dizolvarea în apă a crustei vitroase, se obține o soluție care are reacție acidă, din care se separă o substanță albă, cristalină, pe care o denumește "parasulfatanon" cu compoziția :

$3 \text{NH}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. Soluția apoasă a produsului, sub formă de g. liberă, are reacție neutră și din ea se pot separa cristale de "sulfentanon", cu compoziția $4 \text{NH}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. Mai târziu, E. Deilgründ (1975), arată că cele două săruri derivă de la același acid și anume: parasulfat amoniac este hidrosulfonatul de diazoniu $\text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ și sulfat amoniac este hidrosulfonatul de triazoniu $\text{NH}_4\text{S}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$.

P. Baumgarten și A.H. Krummocher /57/ arată, că reacția dintre amoniac și trioxid de sulf, în fază gazoasă, decurge după ecuația :



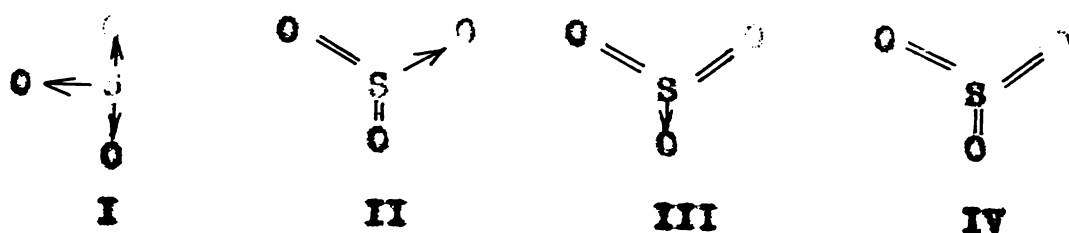
și care în exces de amoniac duce la hidrosulfonatul de triazoniu.

Aceșiași autori au studiat și reacția dintre o soluție apoasă de amoniac și trioxid de sulf gazos și au constatat că 2/3 din trioxidul de sulf introdus, se transformă în hidrosulfonatul de triazoniu, 5% din trioxidul de sulf trece în hidrosulfonatul de diazoniu și restul trioxidului de sulf introdus, trece în sulfat de amoniac.

Studii mai recente arată, că în urma reacției dintre amoniac și trioxid de sulf, rezultă un produs de reacție în care predomină hidrosulfonatul de diazoniu /54,58,71-76/.

În privința mecanismelor de reacție, H. Appel, G. Huber și H.A. Lehmann și colaboratorii /59,71,76/ indică diferite posibilități, plecând de la considerații asupra structurii electronice a trioxidului de sulf.

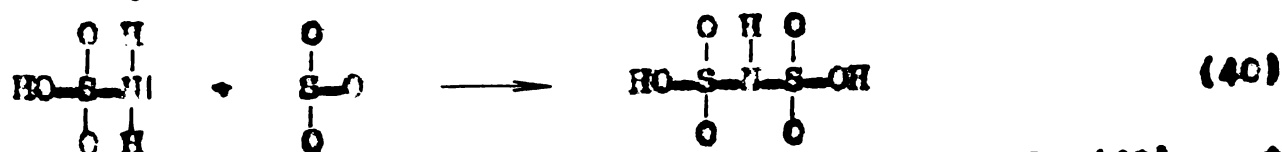
Se știe că (K. Palmer /77/), în molecula de trioxid de sulf în stare de vapori, distanța S-O este mai scurtă decât cea corespunzătoare unei legături simple. Se poate admite, că între atomul de sulf și cei de oxigen există legături parțial duble. În această interpretare, moleculei trioxidului de sulf i-ar reveni structurile electronice reprezentate prin formulele I - IV :



Dacă se consideră că atomul de sulf din molecula de trioxid de sulf este înconjurat cu un sextet electronic, formula I, el va căuta să și-l completeze la octet, prin adăugare de electroni de la o substanță nucleofilă (bază Lewis). În acest mod se pot explica unele reacții ale trioxidului de sulf, cum ar fi: polimerizarea lui în diferite modificări, adăugarea de apă, de dioxid, etc. Configurația cu 10 electroni (formulele II și III), este puțin stabilă și ea tinde să treacă în configurația cu 12 electroni, (formula IV), așa cum se află sulfurul în ionii sulfat și în hexafluorură. În primele trei formulări, trioxidul de sulf apare cu o structură electronică incompletă pentru o stare stabilă, tinde să adăugareze electroni de la substanțe nucleofile, de exemplu de la molecula de amoniac. Astfel, formarea acidului sulfamic se poate explica prin adăugarea la trioxidul de sulf a perechii de electroni liberi ai azotului din amoniac, urmată de migrarea unui proton, după schema :



S-ar putea admite, că și formarea inidosulfonatului de amoniac, care este produsul principal de reacție dintre trioxidul de sulf și amoniac, să urmeze o cale asemănătoare și anume adăugarea unei molecule de trioxid de sulf la perechea de electroni neparticipanți ai azotului din acidul sulfamic și migrarea unui proton.

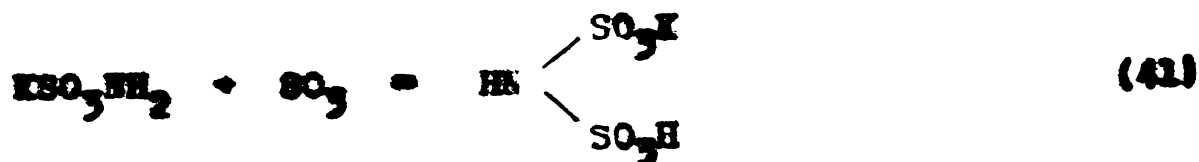


Formarea inidosulfonatului de amoniac, după reacția (40), este posibilă în cazul când trioxidul de sulf este în exces. Dar în cazul când amoniacul este în exces, este de așteptat ca reacția

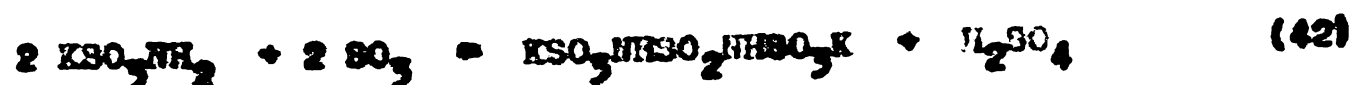
să decurgă după ecuația (39). Practic, în producția reacției dintre trioxid de sulf și amoniac, în exces, predomină izidosulfonatul de amoniac și prin urmare, decurgerea reacției după ecuația (40) nu este posibilă.

O verificare a posibilității ca acidul sulfuric cristalin și trioxidul de sulf să reacționeze ca mai sus, a fost efectuată și de R. Appel, W. Huber /V1/, R. Appel și H. Goehring /V2/. Ei au introdus cristale de acid sulfuric în trioxid de sulf lichid sau într-o soluție de trioxid de sulf în nitroacetan. În ambele cazuri s-a constatat că acidul sulfuric nu reacționează cu trioxidul de sulf.

Inerția acidului sulfuric la reacția cu trioxidul de sulf, se datorează structurii sale de "anfion", după cum s-a arătat mai înainte. În această formulare a acidului sulfuric la stăruință de acid, nu mai apare perechea de electroni neparticipanți și deci nu mai este posibilă adiția trioxidului de sulf. Spre deosebire de acidul sulfuric, sulfamații de sodiu și de potasiu, pot reacționa în stare solidă cu trioxidul de sulf și să formeze izidosulfonatul acid de sodiu sau de potasiu :



sau după ecuația (42), de pe urma căreia apare sulfamid-sulfonatul de potasiu și acidul sulfuric :

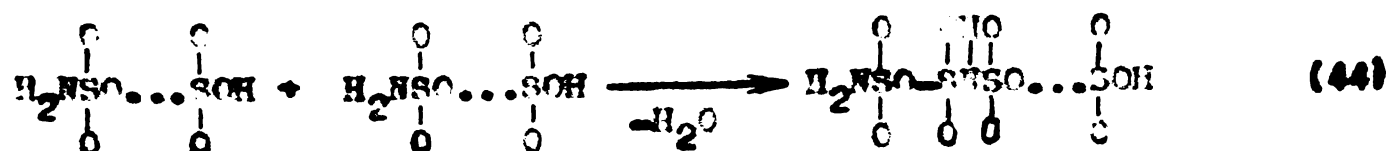


Într-o lucrare mai recentă, H.A. Lehmann și colaboratorii /V8/ au reluat cercetările privind posibilitatea unei reacții între acidul sulfuric solid și trioxidul de sulf. Într-o coastă cu bile, ei au introdus acidul sulfuric sub formă de pulbere și trioxidul de sulf lichid, și au constatat că trioxidul de sulf

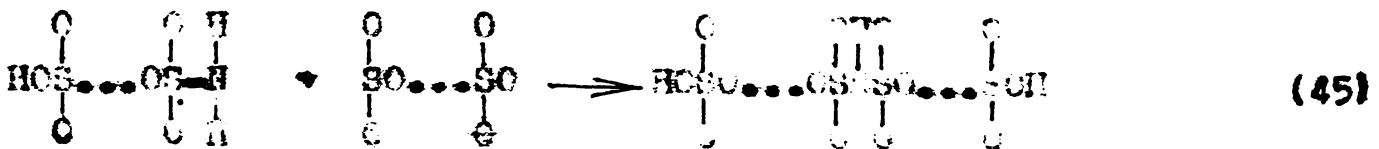
reacționează cu acidul sulfuric solid cu o ușoară ridicare a temperaturii. Produsul de reacție se separă sub formă de cristale la temperatura de 30 - 40°C și rămâne în suspensie în trioxidul de sulf lichid, în timp ce acidul sulfuric nereacționat se poate decanta. După îndepărtarea acidului sulfuric, suspensia se filtrează pe o placă poroasă, se spală cu trioxid de sulf lichid și se ține în aer bine uscat. Produsul uscat se prezintă ca o pulbere fină, care în atmosferă degajă treptat ceașă de trioxid de sulf, deci treptat se descompune. Pentru a se îndepărta mai repede trioxidul de sulf, slab legat, produsul s-a încălzit la 50, 70, 120, 140, 170°C. Debyogramele au arătat că produsul încălzit la 50 - 70°C are aceeași structură ca și produsul brut, iar la probele încălzite la 120 - 170°C pe debyograme apar linii suplimentare caracteristice acidului sulfuric, a căror proveniență nu poate fi explicată. Analiza calitativă a produsului de reacție obținut, s-a efectuat prin cromatografie pe hirtie, prin care s-au putut separa o serie de produși și derivă prin hidroliza acidului acidopolisulfuric. Acesta se presupune că se formează astfel : datorită structurii de "anfion" a acidului sulfuric solid, trioxidul de sulf nu se poate adăuga la școlul din molecula acidului sulfuric, ci la un atom de oxigen al grupei SO₃ din acidul sulfuric, urmată de migrarea unui proton, conform ecuației (43) :



Este posibilă și formarea acidului imido-di-polisulfonic printr-o condensare ce are loc între grupările NH și NH₂ ale acidului acidopolisulfuric, conform ecuației (44) :



Acești autori propun încă un mecanism de reacție pentru formarea acidului imido-dipolisulfonic și anume, aditia de trioxid de sulf la perechea de electroni liberă a azotului din molecula de acid amidopolisulfonic :

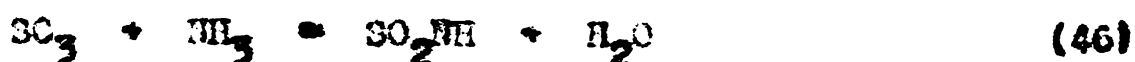


Indiferent care este cursul real al reacției între acidul sulfuric solid și trioxidul de sulf lichid, produsul rezultat conține punți S-N-S izolate printr-un număr mai mare sau mai mic de punți S-O-S. La încălzirea acestui produs, el pierde trioxid de sulf, prin scindarea lui din rețea și duce în final la un compus polimerizat de forma $(\text{HNSO}_2)_x$, sulfina.

R. Appel și W. Huber /71/ au studiat experimental și comportarea ionului sulfuric față de trioxidul de sulf pentru a putea explica mecanismul formării imidosulfonatului de amoniu. În acest scop au folosit o soluție apoasă amoniacală de acid sulfuric marcat (S^{35}) în care au barbotat trioxid de sulf, diluat cu azot. La sfârșitul reacției analiza produselor de reacție a arătat următoarele : cantitatea de acid sulfuric a rămas cea inițială și și-a păstrat practic întreaga activitate radiochimică. Imidosulfonatul de amoniu care s-a format a fost complet lipsit de activitate radiochimică, deci nu s-a format prin intermediul sulfatului de amoniu, deși ionul sulfuric poate fi conceput și cu o pereche de electroni liberă la atomul de azot (vezi p. 3).

Reacția dintre amoniac și trioxidul de sulf în exces, conform ecuației (39), ar trebui să ducă la formarea imidosulfonatului de amoniu. Studiile întreprinse de R. Appel, H. Goehring /72/ H.A. Lehmann, G. Koepe, M. Ruppert /76/ au demonstrat că între amoniac și trioxidul de sulf în exces, se formează un produs de

condensare. Pentru a se izola produşii primari de reacţie, deci pentru evitarea unei hidrolize posibile, trioxidul de sulf s-a izolat în nitroetan, care este un bun solvent pentru trioxidul de sulf. În soluţia de nitroetan este stabil trioxidul de sulf anomer. Dacă în această soluţie se introduce amoniac gazos, se obţine alături de un produs solid, alb şi amorf trisulfatul de amoniu, un amestec de produşii în care predomină sulfinaida şi care rămân izolat în nitroetan. Formarea trisulfatului de amoniu necesită prezenţa apei şi aceasta ar putea rezulta în urma reacţiei :



pe reacţionează în continuare cu trioxidul de sulf şi cu amoniacul, formând trisulfatul de amoniu :

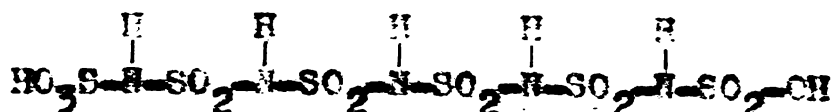


după separarea trisulfatului de amoniu, prin filtrare, soluţia rămasă se evaporă în vid, la temperatura camerei, pentru a se îndepărta nitroetanul şi astfel se obţine un reziduu alb, amorf, sulfuros, foarte higroscopic, de compoziţia probabilă: $(SO_2NH)_x \cdot H_2SO_4$ - acizi sulfimid-sulfonici. În acest produs condensat indicele x poate lua valori de la 3 la 6. Din el s-a izolat cao 3% sulfinaidă polimerizată, $(SO_2NH)_x$, restul fiind un produs neunitar, din care nu s-au putut separa substanţe individuale.

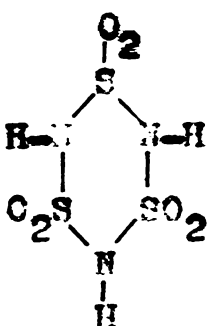
Produsul rezultat la evaporarea nitroetanului, dizolvat în apă, formează o soluţie cu un caracter puternic acid. Prin hidroliza care are loc, se identifică acid sulfuric, acid sulfamic şi sulfamidă. Pentru evitarea hidrolizei, reziduu s-a tratat cu amoniac uscat. S-a constatat că el îşi măreşte masa cu aproximativ 24%, deci absoarbe amoniac. Produsul astfel prelucrat a fost dizolvat în apă. Analiza produşilor rezultaşi prin hidroliza care are loc, a pus în evidenţă prezenţa inidosulfonatului de triamoniu, a sulfatului de amoniu şi a sulfamidei, dar nu şi a

sulfuratului de amoniu.

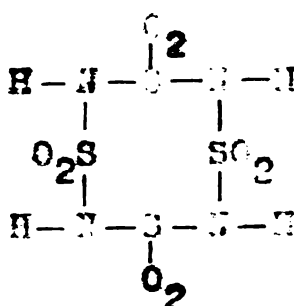
Acidul polisulfimidulfonic în care $x = 5$, are următoarea formulă:



Formarea acestor acizi are loc în modul următor : trioxidul de sulf reacționează cu amoniacul și formează sulfimida, conform ecuației (46). Sulfimida monomă, formată inițial, este instabilă și se polimerizează în trimer și tetramer. Acești polimeri au fost izolați sub formă de sare de argint de către E. Appel, W. Huber /71/, E. Appel, H. Goehring /72/, H.A. Lehmann, G. Kempe, H. Ruppert /76/, H.A. Lehmann, W. Roscher, K. Wulf /78/, H.I. Emsleus, H.G. Sharpe /79/, care propun următoarele formule ciclifice pentru tri- și tetramer (V și VI) :



(V) trisulfimidă



(VI) tetrasulfimidă

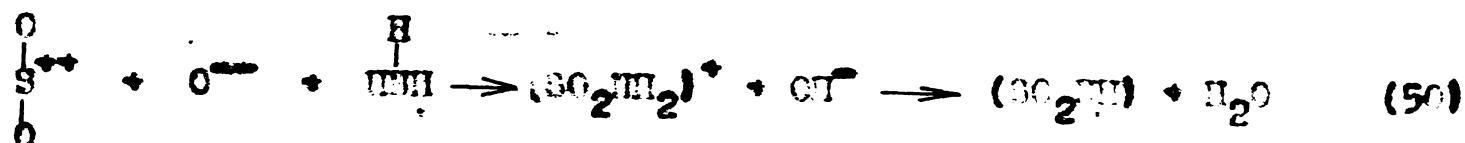
Sulfimidele polimerizate reacționează mai departe cu apa formată în reacția (46) și cu trioxidul de sulf, formând acizii polisulfimidulfonici conform ecuației (48) :



Mecanismul formării sulfimidei și a acizilor polisulfimidulfonici care derivă dintr-însule, este următorul : considerând că trioxidul de sulf ar avea structura (II) sau (III), cu șase electroni la atomul de sulf, acesta ar ajunge la un octet electronic prin cedarea unui ion de oxigen :



Acest lucru este posibil numai dacă există acceptori pentru ionul de oxigen, cum este de exemplu un proton ce provine de la molecula de amoniac :



Compusul $(\text{SO}_2\text{NH}_2)^+$, format intermediar, se stabilizează prin cedarea unui proton și astfel apare sulfonidul care polimerizează și reacționează în continuare cu apa și trioxidul de sulf și produce acizii polisulfonici.

După cum s-a arătat mai înainte, prin tratarea rezidului după evaporarea nitroetanului cu amoniac și hidroliza lui, rezultă un amestec de săruri, compus din sulfat de amoniu, acidosulfonat de amoniu și sulfonidul, astfel că poate fi luat în considerare și un mecanism mecanic pentru formarea acidosulfonatului de amoniu :



R. Appel și W. Huber /59/ caută să explice formarea cu precizie a acidosulfonatului de amoniu în produsele de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac, plecând de la faptul cunoscut, că în amoniacul lichid se găsesc cantități mici de ioni acizici NH_2^+ și de amoniu NH_4^+ ; acidosulfonatul de amoniu se formează prin acțiunea trioxidului de sulf la ionul acizic. Ionul NH_2^+ este o bază Lewis mai tare decât amoniacul datorită celor două perechi de electroni liberi ai azotului și astfel este mai reactiv față de trioxidul de sulf decât amoniacul. În produsele de reacție dintre trioxidul de sulf și amoniac în exces, alături de acidosulfonat de amoniu, se mai găsesc și sulfonat de amoniu, sulfat de amoniu,

nitrosulfonat de amoniu și sulfamidă. R. Appel și W. Huber admit că sulfatul de amoniu se formează prin adăugarea unei molecule de trioxid de sulf la perechea de electroni liberă a azotului din amoniac, cu migrarea ulterioară a protonului, iar nitrosulfonatul de amoniu se formează prin adăugarea unei molecule de trioxid de sulf la perechea de electroni liberă a azotului din molecula de imidosulfonat de amoniu cu migrarea protonului :



Sulfatul de amoniu se formează în cantitatea cea mai mare în cazul când în prezență există umiditate, și printre produșii de reacție există nitrosulfonat de amoniu. Nitrosulfonatul de amoniu este foarte instabil și hidrolizează formând imidosulfonat de amoniu și bisulfat de amoniu, conform reacției :



Sulfamida, în fine, se formează prin adăugarea ionului acid la ionul $(\text{SO}_2\text{NH}_2)^+$:



care la rândul lui se formează după ecuația (50).

În concluzie, între amoniac și trioxid de sulf pot avea loc următoarele reacții de adăugare și de condensare :

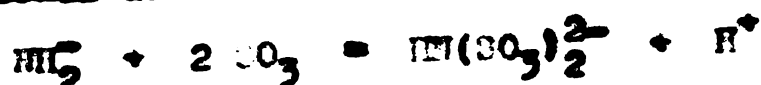


Reacții de adăugare :

- la molecula de amoniac :



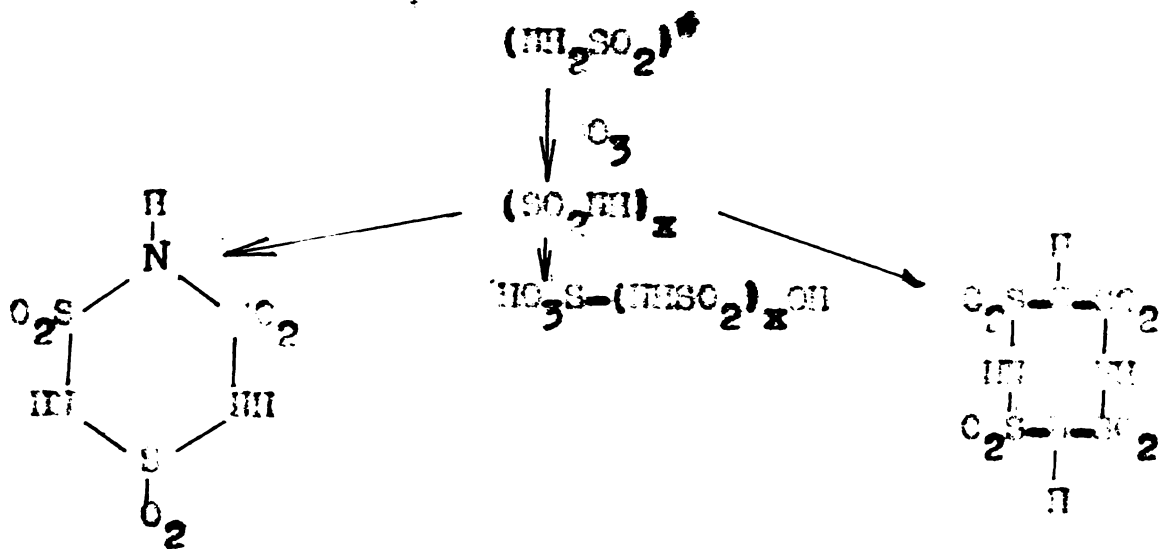
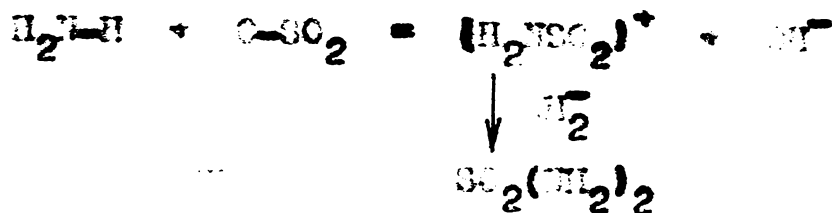
- la ionul acid :



- la ionul hidrosulfonic :



Reacții de condensare :



R. Appel și W. Huber /71/ au condus reacția între trioxidul de sulf și amoniac în diferite condiții, în scopul de a urmări influența acestora asupra formării diferiților compuși și asupra randamentelor lor. Datele lor experimentale sînt prezentate în tabela 1.

După cum se observă din tabelă, cantitatea cea mai mare de sulfamat de amoniu se formează cînd reactanții sînt în fază gazoasă, iar cea mai mare cantitate de sulfat de amoniu se formează cînd se folosește amoniacul sub formă de soluție apoasă, sau în prezență de umiditate, ca în cazul cînd din reacție rezultă apă (SO₃ în soluție de nitroetan).

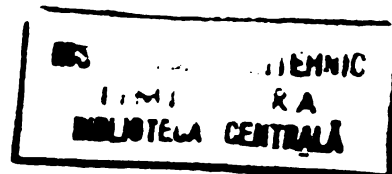


Tabela 1

SO ₃ + NH ₃ în exces					
Condiții de reacție	Produsul de reacție, %				
	NH ₄ SO ₃	NH ₄ SO ₄	NH ₄ (SO ₃ NH ₂)	N(SO ₃ NH ₂) ₂	SO ₂ (NH ₂) ₂
SO ₃ + NH ₃ gaze la 60-90°C	10-15		70-80	-	1-4
NH ₃ soluție apoasă + SO ₃ gaz	-		55-70	-	0,5 - 2
SO ₃ soluție în nitrocetan + NH ₃ lichid	4 - 9		52-58	-	8 - 11
(SO ₃) _n + NH ₃ lichid	1,8		83,4	-	9,2

1. Ito și colaboratorii /74-80/ au efectuat reacția între trioxid de sulf și amoniac ca și în aceleași condiții ca și H. Appel și W. Huber /71/, dar cu rezultate puțin diferite, așa cum se vede din tabela 2.

Tabela 2

SO ₃ + NH ₃ în exces					
Condiții de reacție	Produsul de reacție, %				
	NH ₄ SO ₃	NH ₄ SO ₄	NH ₄ (SO ₃ NH ₂)	N(SO ₃ NH ₂) ₂	SO ₂ (NH ₂) ₂
SO ₃ + NH ₃ gaze la 150°C	3,7		83,8	-	8,7
SO ₃ + NH ₃ gaze și vapori de apă	3,9		24,9	-	67,4
NH ₃ lichid + (SO ₃) _n	15,9		62,4	-	13,6
NH ₃ lichid + (SO ₃) _n -76°C	16,7		66,6	-	5,6

Intre rezultatele obtinute de R. Appel și colaboratorii, pe de o parte și Y. Ito și colaboratorii, pe de alta, există diferențe atât în ce privește componenții produselor de reacție, cât și proporțiile acestora. Astfel, R. Appel găsește că la reacția între amoniac lichid și trioxid de sulf solid se formează : sulfat de amoniu, 1,8%, inidosulfonat de diazoniu 83,4% , sulfat de amoniu 5,9 iar sulfamidă 9,2%. În același timp, Y. Ito găsește sulfat de amoniu 16,7%, inidosulfonat de diazoniu 66,6%, sulfamidă 4%, iar sulfat de amoniu 5,6%. Ito și colaboratorii n-au identificat prezența nitrilosulfonatalui de amoniu printre produsele de reacție. El arată că nitrilosulfonatul de amoniu se poate forma în reacția dintre trioxid de sulf și amoniac, dar în alte condiții și anume: el se produce în proporție de 50,8% dacă reacția are loc la 130 - 160°C și dacă raportul dintre SO_2 : NH_3 este de 1:1,66. Dacă în reacția dintre trioxid de sulf și amoniac se urmărește un randament maximal de acid sulfuric, atunci apariția nitrilosulfonatalui de amoniu nici nu este de dorit, deoarece la prelucrarea ulterioară a produselor de reacție el duce la micșorarea proporției de acid sulfuric.

Y. Ito și colaboratorii /54,73-75,80-81/ , au întreprins studii sistematice și amănunțite privind stabilirea condițiilor optime de obținere a acidului sulfuric din reacția dintre trioxid de sulf și amoniac. Acești cercetători au stabilit că proveniența trioxidului de sulf nu influențează sensibil proporția produselor de reacție rezultați. Fie că se pleacă de la trioxid de sulf obținut din oleum, fie că se folosește trioxid de sulf de la sobele de oxidare a bioxidului de sulf, se obțin aproximativ aceeași produși dacă se lucrează în aceleași condiții de temperatură și la același raport între reactanți. Prin utilizarea tri-

oxidului de sulf din oleum se obține aproape integral inidosulfonat de diazoniu lipsit aproape complet de sulfat de amoniu, iar dacă se utilizează trioxid de sulf de la scobele de oxidare, produsul de reacție conține mici cantități de sulfat de amoniu. Dioxidul de sulf uscat nu reacționează aproape deloc cu amoniacul uscat, însoțit el se evacuează în gazele reziduale. Dar în prezență de umiditate ele reacționează cu amoniacul, înăi producții formază (sulfid și bisulfid de amoniu) se descompun în procesul prelucrării acide a produsilor de reacție.

Un randament bun în acid sulfuric, la capătul prelucrării acide a produselor de reacție, se realizează după cum arată grupul de cercetători japonezi, dacă între trioxid de sulf și amoniac se asigură un raport molar de 1:2 și dacă temperatura de reacție este menținută la 150-155°C. În aceste condiții gazele reacționează aproape complet și produsele de reacție conțin drept component principal inidosulfonatul de diazoniu.

În mod practic, reacția se execută într-un cilindru din oțel prevăzut cu un sistem de evacuare a produsului solid rezultat. Deoarece ea este puternic exotermă, temperatura produsului de reacție s-ar putea ridica mult, (300°C), în care caz acestel rezultat se topește, formind o crustă ce se lipește pe pereții reactorului. Pentru îndepărtarea ei, procesul ar trebui întrerupt. Se evită aceasta dacă în reactor se asigură un regim optim de temperatură și se prevede un sistem de răcire.

H. Yasua și colaboratorii /82/ și H. F. Hofmeister /83/ propun unele ameliorări acestei reacții, toate fiind axate pe realizarea unui proces continuu și mărirea productivității reactorului.

2.b.- Hidroliza produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac

Obținerea acidului sulfuric din produsele reacției dintre trioxid de sulf și amoniac, necesită o prelucrare ulterioară a acestora și anume hidroliza lor în mediu acid. După cum s-a văzut, în produsele de reacție predomină imidosulfonatul de diaconiu, iar în cantități mai mici se găsesc sulfamat de amoniu, sulfat de amoniu și amoniac liber. Din acest amestec acidul sulfuric se obține prin hidroliza imidosulfonatului de diaconiu și prin tratarea acidă a sulfamatului de amoniu.

Reacțiile procesului de hidroliză acidă sînt :



În practică, pentru hidroliză se utilizează acid sulfuric, ieftin, care asigură recuperarea soluției ruse ca sulfat de amoniu ca și separarea acidului sulfuric liber, solubilitatea acestuia scăzînd mult cu creșterea concentrației de acid sulfuric.

Cercetări amănunțite privind stabilirea condițiilor optime la hidroliza acidă au fost efectuate de S. Vchida și colaboratorii /56/. După ei, hidroliza se poate realiza în două moduri :

a.- Produsele de reacție se dizolvă în apă și soluției i se adaugă încet acid sulfuric concentrat, astfel ca temperatura să nu se ridice peste 70°C, spre a se evita hidroliza acidului sulfuric format. Cantitatea de acid sulfuric care se adaugă, trebuie să asigure o concentrație finală de 70%.

b.- Produsele de reacție în stare solidă se introduc treptat în acid sulfuric de 70% menținîndu-se temperatura de 70°C.

Cele două metode de hidroliză își au fiecare avantajele și dezavantajele. În metoda "a" este necesar să se răcească energia acestecul de reacție supus hidrolizei, pentru a îndepărta căldura produsă prin diluarea acidului sulfuric. Prin această metodă se obțin cristale de acid sulfuric mari, care se filtrează și se spală ușor. În metoda "b" nu este necesară răcirea, deoarece căldura degajată la hidroliză nu ridică temperatura peste 70°C , în schimb se obține un terci de cristale mici care se filtrează și se spală anevoios.

Asupra consumului de acid sulfuric se arată următoarele : dacă se adaugă numai cantitatea corespunzătoare reacțiilor (56,57) apare pericolul cristalizării concomitente a acidului sulfuric și a sulfatului de amoniu sub formă de sare dublă $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ce conține 42,2% acid sulfuric /84,35/. Pentru a se evita acest inconvenient, se utilizează o cantitate mai mare de acid sulfuric și în acest caz, sulfatul de amoniu rămâne sub formă de bisulfat de amoniu, iar acidul sulfuric se separă sub formă de cristale. (Sulfatul de amoniu în soluție de acid sulfuric mai concentrată de 55% se găsește sub formă de bisulfat de amoniu - NH_4HSO_4 . În soluții de acid sulfuric mai diluate de 55%, sulfatul de amoniu se găsește sub formă de triamoniu hidrosulfat - $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$).

Practic, cantitatea optimă de acid sulfuric pentru hidroliza unui kg de produse de reacție, este de 3 l acid sulfuric 92%, în care randamentul de cristalizare al acidului sulfuric este de 94%. Soluția în mână, după separarea cristalelor de acid sulfuric, conține acid sulfuric și bisulfat de amoniu. Prin acest procedeu rezultă la 1 kg de acid sulfuric 7 kg sulfat de amoniu ca produs secundar

Y. Ito /86/ indică o metodă de hidroliză a produselor de

reacție și separarea acidului sulfuric chiar sub formă de sare dublă $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot 2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$. Separarea acidului sulfuric ca sare dublă, are avantajul că pe de o parte se economisește acid sulfuric iar pe de altă cristalele sării duble sînt mai mari și se filtrează mai ușor. După filtrare, sarea dublă se decompune prin tratare la 20°C cu acid sulfuric de 40-45%, cînd sulfatul de amoniu se dizolvă iar acidul sulfuric rămîne sub formă solidă. Prin acest procedeu la 1 kg acid sulfuric rezultă ca degeu numai 5 kg sulfat de amoniu.

Y. Ito și colaboratorii într-un brevet /37/ propun un mod de lucru aproximativ asemănător, care are însă ca rezultat reducerea cantității de sulfat de amoniu la numai 4,1 kg la 1 kg de acid sulfuric.

Y. Ito în lucrarea sa /38/ arată că sarea dublă $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot 2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ poate fi utilizată ca atare ca ierbicid. Această sare care se topește la $162-165^\circ\text{C}$ este solubilă în apă, la 20°C dizolvîndu-se 100,7 g în 100 g apă.

O variantă diferită a hidrolizei imidosulfonatului de diazoniu este indicată de L.P. Nichitina, V.I. Stepanova /39/ care constă în următorul mers al procesului : imidosulfonatul de diazoniu poate fi hidrolizat în absența acidului sulfuric, sodiul acid fiind asigurat de acidul sulfuric însuși, care în acest caz are și un rol autocatalitic. Reacția care are loc la hidroliză este :



Practic, imidosulfonatul de diazoniu se introduce într-o soluție de cea 30% acid sulfuric și se menține la temperatura de $5-60^\circ\text{C}$. După terminarea hidrolizei, amestecul de reacție se răcește și acidul sulfuric cristalizează parțial. Cristalele de acid sulfuric se filtrează, iar soluția rămasă se returnează în proces.

Tot cu hidroliza imidosulfonatului de diazoniu se ocupă T. Shiro și colaboratorii într-un brevet /90/ în care se aduc unele modificări procesului de hidroliză cu acid sulfuric.

Cristalele de acid sulfamic au tendința de a se aglomera în timpul depozitării. Aglomerarea se evită prin amestecarea lor cu etanol (o parte etanol la 100 părți acid sulfamic), prin adăugarea unor cantități de acid sulfuric, acid fosforic, glicerină în proporție de 0,05 - 0,5%, sau prin adăugarea a 2,5% sulfat de calciu /91,92/.

3.- Obținerea sulfatului de amoniu

3.a.- Obținerea sulfatului de amoniu prin neutralizarea soluțiilor apoase de acid sulfamic

O cale comodă de a obține sulfatul de amoniu este neutralizarea cu amoniac gazos a unei soluții apoase de acid sulfamic:



În timpul neutralizării, temperatura soluției trebuie menținută la 70°C pentru a se evita hidroliza acidului sulfamic.

În vederea obținerii sulfatului de amoniu prin acest procedeu, se poate utiliza fie acid sulfamic solid, dizolvat în apă, fie soluțiile de acid sulfamic ce rezultă la hidroliza imidosulfonatului de diazoniu. Primul caz are avantajul că utilizând acid sulfamic solid, deci mai pur, rezultă o soluție de sulfat de amoniu mai pură, sulfatul de amoniu fiind prezent numai dacă nu s-au respectat condițiile de temperatură în timpul neutralizării sau dacă acidul sulfamic a fost impurificat cu acid sulfuric.

Schema tehnologică completă propusă de V. Z. Tichitina și

V.N. Stepanova /39/, de preparare a sulfamatului de amoniu pe această cale, ar fi următoarea : produsele de reacție între trioxid de sulf și amoniac, ce se obțin în reactorul cilindric 1, trec în vasul de dizolvare și hidroliză 2, peste care se adaugă acid sulfuric concentrat din rezervorul 3. Soluția rezultată trece în al doilea vas de hidroliză, unde se mai adaugă acid sulfuric concentrat pentru ca în soluția finală, concentrația în acid sulfuric să ajungă la 55-65%, când cristalizează aproape întreaga cantitate de acid sulfamic. Suspensia obținută trece în centrifugă 4, unde cristalele de acid sulfamic se filtrează, se spală puțin cu apă și apoi sînt trecute în vasul de dizolvare-neutralizare 5. După terminarea neutralizării cu amoniac gazos, soluția de sulfamat de amoniu, cu un conținut de 50-65%, trece în evaporatorul 6, și de aici, la cristalizatorul tarbur 7. Sulfamatul de amoniu sub formă de solzi se ambalează, iar soluția mare, acidoasă, separată în centrifugă 4, care conține 40% acid sulfuric și 25% sulfat de amoniu, trece la neutralizare cu amoniac, pentru a se recupera sub formă de sulfat de amoniu (figura 3).

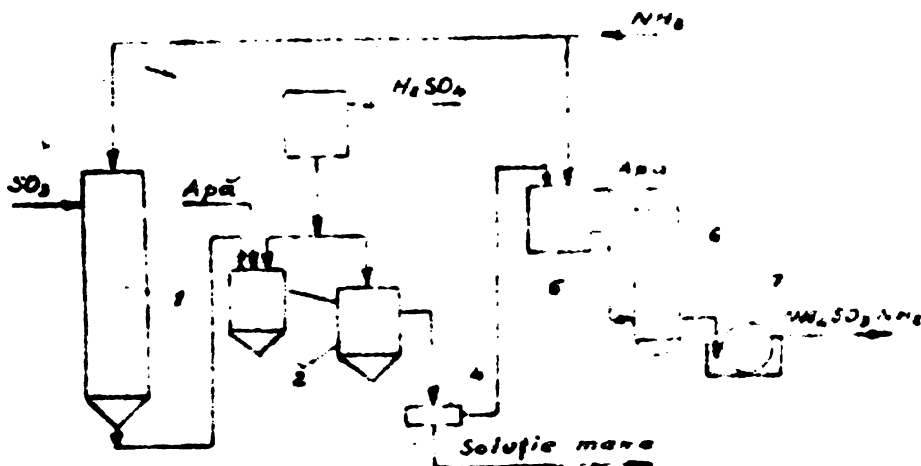


Fig. 3.

Neajunsul acestei metode este că se utilizează cantități mari de acid sulfuric și astfel rezultă cantități mari de soluții mare acide, ce trebuie recuperate.

Obținerea sulfamatului de amoniu din soluțiile de solzi

sulfamic ce rezultă neajlocit la hidroliza inidosulfonatului de diazoniu, necesită mai puține faze, în schimb apar dificultăți la separarea celor două produse care apar în proces, și anume: sulfatul de amoniu și sulfatul de amoniu (Figura 4).

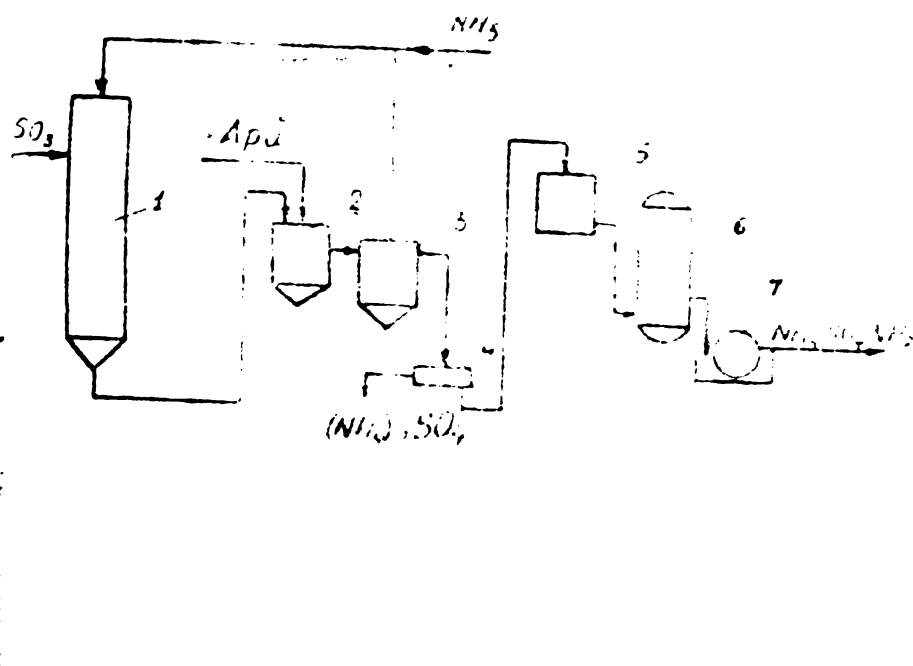


Fig. 4

Inidosulfonatul de diazoniu, obținut în reactorul 1, se introduce în aparatul de hidroliză 2. Soluția rezultată se scurge în vasul de neutralizare 3. Suspensie slab alcalină din vasul de neutralizare, se răcește la 20-25°C, când cristalizază cea mai mare parte din sulfatul de amoniu. Acesta se separă în centrifuga 4, iar soluția rămășiță cu un conținut de 55-59% $(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ și 9-12% $(NH_4)_2SO_4$ trece prin vasul tampon 5, în evaporatorul 6. Aici soluția trece la cristalizarea și centrifugarea cristalizatului de sulfat de amoniu. În acest proces nu se folosește acid sulfuric pentru hidroliză și nu apar soluții rămășiță acide, dar apar soluții rămășiță cu conținut destul de ridicat în sulfat de amoniu, de cea 55 sulfat și 11% sulfat de amoniu. Sulfatul de amoniu se recuperează din aceste soluții introducându-le în vasul de hidroliză în care se găsește soluția de acid sulfuric (de 30%), necesare hidrolizei inidosulfonatului de diazoniu. Acest lucru are dezavantajul că diluează soluția de acid sulfuric, ceea ce are, în schimb

timpul operației (cu o soluție de 1% acid sulfuric, pentru hidroliză se așteaptă de 4-6 ore).

Este mai avantajos ca să se utilizeze soluția în vederea separării sulfatului de amoniu, pentru purificarea sulfatului de amoniu brut. În acest scop, soluția se încălzește la 80-90°C și se introduce într-o masă sulfatului de amoniu brut până ce acesta atinge concentrația de 70%. La această concentrație cea mai mare parte din sulfatul de amoniu cristalizează și se separă prin filtrare la cald. Apoi soluția se răcește și din ea sulfatul de amoniu cristalizează mai pur, cu un randament până la 95%.

Cu studiul separării sulfatului de amoniu din soluțiile de sulfat de amoniu s-a ocupat S. Ichida și colaboratorii /93/. Autorii au determinat solubilitatea reciprocă în circuitul $\text{NH}_4\text{SO}_5\text{NH}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ la diferite temperaturi. În urma acestor cercetări, se constată că solubilitatea sulfatului de amoniu este puțin influențată de prezența sulfatului de amoniu, cât timp solubilitatea sulfatului de amoniu scade la jumătate în soluțiile conținând sulfat de amoniu și nu variază cu temperatura, după cum se observă în figura 5.

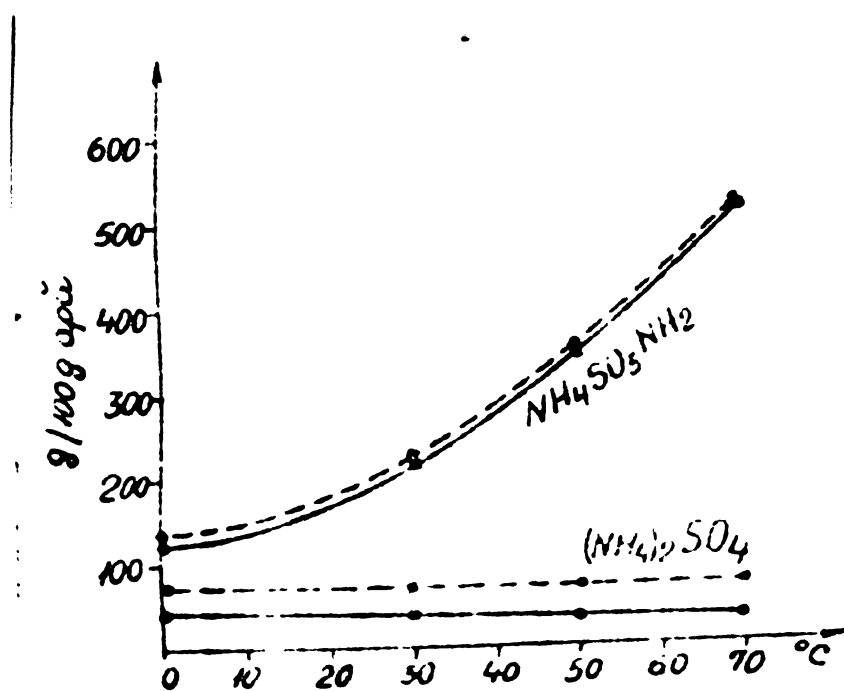


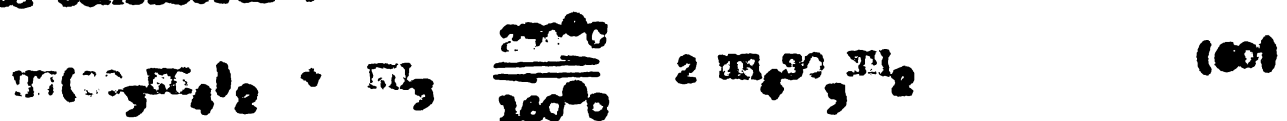
Fig. 5

Linile înterupte din diagramă reprezintă solubilitatea sărurilor singure, liniile continue reprezintă solubilitatea reciprocă la diferite temperaturi. Astfel, prin evaporarea soluțiilor ce conțin cele două săruri, sulfatul de amoniu cristalizează primul și este fiind faptul că solubilitatea lui nu este influențată de temperatura, se va putea filtra la cald evitându-se astfel pericolul cristalizării lui, concomitent cu sulfatul de amoniu.

În condiții industriale, sulfatul de amoniu se obține sub formă de topitură întărită, buci, sau sub formă de solzi. Produsul industrial conține cea 90% sulfat de amoniu, 5% sulfat de amoniu și 5% apă. Aplicarea sulfatului de amoniu în agricultură sub formă de buci, nu este convenabilă, și din această cauză este necesar ca el să se macine. H. Masayuki și colaboratorii /94/ propun un procedeu de a obține sulfatul de amoniu sub formă de particule mici, uniforme și care nu se aglomerează, ușor aplicabil în agricultură. Cu problema obținerii cristalizării și purificării sulfatului de amoniu se mai ocupă și S. Sughiura /95/, H. Masayuki și colaboratorii /96/ și H. Lohwerts /97/.

3.b.- Obținerea sulfatului de amoniu prin amonierea hidrosulfatului de diazoniu

Între hidrosulfatul de diazoniu și sulfatul de amoniu există echilibrul :



Creșterea temperaturii la 290°C favorizează reacția spre dreapta, iar la 160°C reacția decurge către formarea hidrosulfatului de diazoniu. Un alt parametru al echilibrului îl constituie presiunea amoniacului.

Această reacție este recomandată de E.H. Sisler și colaboratorii /7/ chiar ca metodă de preparare a hidrosulfatului de diazoniu în scopuri de laborator.

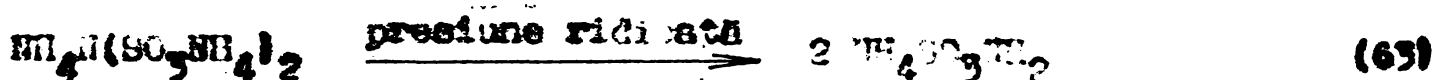
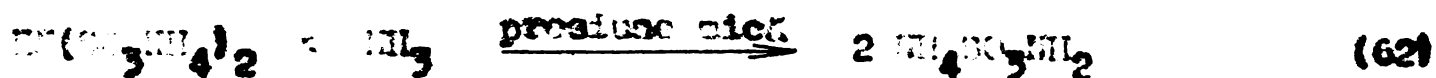
Yukio Ito /98,99/ a efectuat studii aprofundate asupra mecanismelor de reacție din procesul (60), ca și asupra condițiilor optime de transformarea a hidrosulfatului de diazoniu în sulfat de amoniu.

Într-un alt demers Divers și Haga /4/ au constatat că introducând hidrosulfat de diazoniu sub formă de pulbere fină într-o autoclavă de amoniac, acesta își schimbă volutul ca urmare a absorbției amoniacului și trece într-o pulbere albă, aerofilă, anhidră stabilă în aer uocat. Această pulbere în prezența amoniacului degajă amoniac. Prin încălzire, ea degajă de asemenea amoniac, pierzând prin aceasta, la temperatura de 120-130°C oca 5,4% din greutate. Pulberea aceasta este hidrosulfatul de triamoniu, rezultat conform reacției :



În studiul său Y. Ito pleacă de la faptul, că hidrosulfatul de triamoniu, sub presiunea de 16 at și păstrează stabilitatea pînă la 220°C. Într-adevăr, dacă hidrosulfatul de triamoniu se introduce într-o autoclavă și se încălzește între 120-220°C, acesta se descompune și presiunea amoniacului în autoclavă crește treptat pînă la 16 at (figura 6, curba 1). Continuând încălzirea peste 220°C, presiunea amoniacului înregistrează o scădere bruscă semn pentru un zero diferit al reacției. Dacă încălzirea se face sub presiune inițială de 16 at de amoniac, atunci la 220°C nu se mai înregistrează o variație bruscă de presiune. În aceste

cazuri produsul de reacție este sulfatul de amoniu. În conformitate cu aceste date Y. Ito propune două mecanisme de reacție pentru formarea sulfatului de amoniu din hidrosulfatul de diazoniu și anume :



În concluzie, dacă presiunea de amoniac este mai mare decât presiunea de decompunere a hidrosulfatului de trisazoniu (16 at) formarea sulfatului de amoniu are loc după reacția (63), iar dacă presiunea de amoniac este mai mică are loc reacția (62). În ambele cazuri temperatura trebuie să fie mai mare de 220°C.

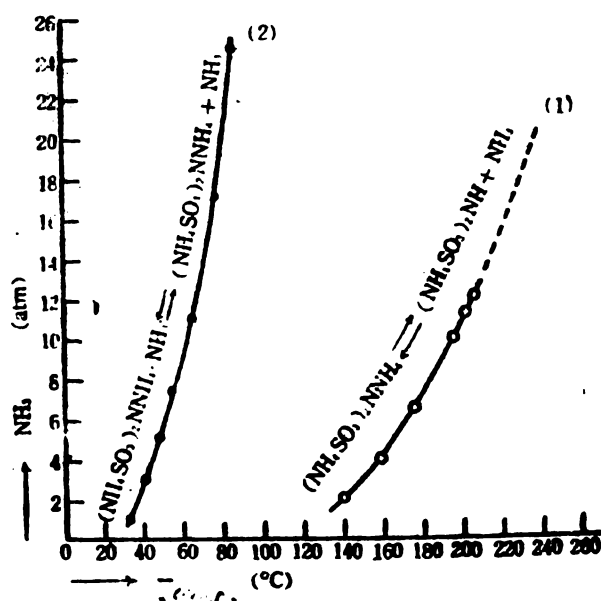
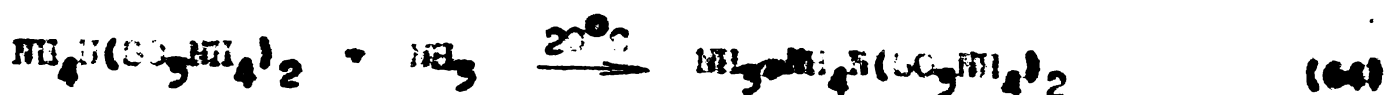


Fig. 6

În cadrul acestor cercetări Y. Ito arată că între hidrosulfatul de diazoniu și amoniac se mai formează încă un compus necunoscut în literatură. El se formează când se încălzește hidrosulfatul de trisazoniu în atmosferă de amoniac la temperatură constantă:

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ



Compusul acesta este instabil în condiții obișnuite de conservare și probabil din această cauză nu a putut fi descoperit de alți cercetători. Echilibrul de decompunere este prezentat prin curba 1 din figura 6, care arată o presieune de echilibru mult mai mare ca la hidrosulfonatul de triamoniu.

Încercările efectuate pentru stabilirea condițiilor optime în procesul de amonizare a hidrosulfonatului de triamoniu au dus la următoarele constatări: presiunea de amonizare și rol hotărâtor asupra randamentului de formare a sulfonatului de amoniu. Acest lucru este prezentat în figura 7 ca funcție de timpul de reacție a fost de 20 minute și temperatura de 23°C.

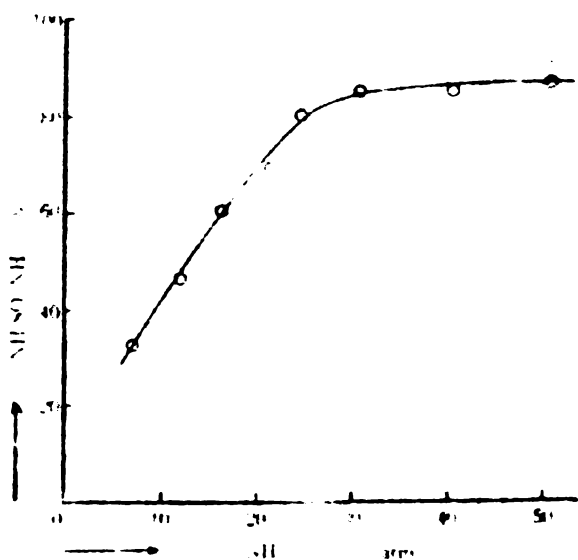


Fig. 7

În această diagramă se constată că la presiuni mai mici de 7 at randamentul de formare a sulfonatului de amoniu este slab, ca urmare a faptului că hidrosulfonatul de triamoniu absoarbe amoniacul în cantități mici și nu are la dispoziție de a reacționa. La presiuni mari, peste 30 at, randamentul de formare a sulfonatului de

amoniu este de 86% și totodată viteza de reacție este mare. Temperatura optimă este cuprinsă între 250-280°C. La temperaturi mai mari de 320°C, produsele de reacție conțin foarte mult sulfat de amoniu și în consecință conținutul de sulfanat de amoniu scade. Prezența acidității în timpul amonolizei duce de asemenea la creșterea conținutului de sulfat de amoniu în produsele de reacție. În același timp s-a constatat că se obțin aceleași rezultate, fie că se pleacă de la inidosulfanat de diazoniu pur sau de la produsele de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac.

Se poate conchide că: sulfanat I de amoniu se poate obține direct din produsele de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac însă acestea se tratează cu amoniac sub presiune de 30 at, la 290°C, timp de 30 minute. În aceste condiții sulfanatul de amoniu are puritatea de 80-90%.

Asupra realizării practice a amonolizei inidosulfanatului de diazoniu, o serie de brevete propun diferite soluții pentru mărirea randamentului în sulfanat de amoniu sau pentru amonoliza în proces continuu /100-105/.

CAPITOLUL III

METODE DE ANALIZĂ

Analiza cantitativă a acidului sulfuric și a sulfonatului de amoniu este relativ simplă, când este vorba de substanțele pure. Ea se complică însă când produsele sînt impurificate cu alți constituenți ca : acid sulfuric, sulfat de amoniu, hidrosulfonat de amoniu, respectiv sulfat de amoniu, și hidrosulfonat de amoniu. Compoziția chimică a produselor de reacție între trioxid de sulf și amoniac, este și mai complexă și în acest caz pot apărea nitrosulfonatul de amoniu și sulfonida.

Metodele de analiză indicate în literatură se bazează pe dozarea sulfurii sub formă de sulfat de bariu sau dozarea azotului prin una din metodele cunoscute.

1.- Analiza acidului sulfuric pur

1.a.- Prin neutralizarea cu o bază

Acidul sulfuric în soluție este un acid tare și se poate titra cu o bază tare în prezența indicatorilor cu interval de viraj $pH = 4-9$, ca : fenolftaleină, metiloranj, roșu de metil /39/40/.

Deoarece acidul sulfuric este stabil în condiții obișnuite de depozitare, cristalizează anhidru și printr-o recristalizare din apă se obține acid sulfuric pur, el a fost propus de Hoffmann și Nicolski /106/ ca titrosubstanță.

1.b.- Prin precipitare ca sulfat de bariu

Soluția clorhidrică de acid sulfuric tratată cu azotit alcalin, reacționează energic cu dezvoltare de azot.



În soluții mai concentrate se produce chiar o spumare. Tot în această soluție, la încălzire, poate apărea acid azotic, datorită la precipitarea sulfatului de bariu, deoarece acesta înglobează parțial azotat de bariu provocând rezultate mai mari. Se recomandă să se lucreze cu soluții diluate 0,1 - 0,2. Ionul SO_4^{2-} rezultate din acidul sulfuric se precipită cu o soluție de clorură de bariu și se măsoară într-unul din modurile cunoscute.

Identificarea calitativă a acidului sulfuric sau a sulfatelor se poate face pe aceeași cale a tratării soluției acide cu o soluție diluată de azotit; apariția unui precipitat dacă se adaugă clorură de bariu, denotă prezența ionului SO_4^{2-} .

1.c.- Prin dozarea azotului

În reacția dintre acid sulfuric și azotit de sodiu se degajă azot gazos. Măsurarea cu o instalație gas volumetrică a azotului degajat constituie o metodă suficient de exactă și expeditivă pentru dozarea acidului sulfuric.

Metoda Hjaldehl poate fi utilizată de asemenea pentru determinarea azotului azotic din acidul sulfuric.

2.- Analiza spectacului acid sulfuric - acid sulfuric

În acest caz sînt necesare două determinări :

2.a.- Determinarea acidității totale prin neutralizare cu o soluție titrată de hidroxid alcalin în prezența unui indicator obișnuit.

Determinarea acidului sulfuric prin precipitarea lui sub formă de sulfat de bariu, cu o soluție diluată de clorură de

bariu (1%), precipitarea executându-se la rece, pentru a preveni hidroliza acidului sulfuric.

2.b.- Dozarea acidului sulfuric sub formă de sulfat de bariu și apoi dozarea sulfurului total tot ca sulfat de bariu, după descompunerea acidului sulfuric cu azotit de sodiu.

2.c.- Dozarea acidului sulfuric sub formă de sulfat de bariu iar a acidului sulfuric prin dozarea azotului după metoda Kjeldahl

2.d.- Determinarea acidității totale prin neutralizare cu o soluție titrată de hidroxid alcalin, urmată de dozarea acidului sulfuric prin titrare conductometrică cu o soluție titrată de clorură de bariu /107/. Această metodă conodă va fi descrisă în cadrul părții experimentale, întrucât este originală.

2.e.- Acesta sul de acid sulfuric și acid sulfuric, poate fi determinat volumetric cu complexon tetrasodat. Această determinare este de asemenea originală și va fi acintită la partea experimentală.

3.- Analiza sulfamatului de amoniu

Determinarea cantitativă a sulfamatului de amoniu se poate efectua prin dozarea azotului total, după metoda Kjeldahl sau dozarea azotului amoniacal, prin distilarea amoniacului după tratarea cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu și absorbția amoniacului degajat într-o soluție titrată de acid sulfuric.

Ionul NH_4^+ din sulfamat poate fi dozat cu formaldehidă fără afectarea grupei amidice, după metoda descrisă de Bioci și Selikeon /100/. În acest scop, în proba înalicată la 50°C se adaugă formaldehidă de 13% și se neutralizează cu o soluție care vesea aciditatea formată, cu o soluție de hidroxid de sodiu n/10 în prezența rogului de metil. Această metodă este pa, în

laboricioasă și suficient de exactă.

4.- Analiza amestecului de sulfamat de amoniu și sulfat de amoniu

Un astfel de amestec poate fi analizat prin :

4.a.- Dozarea sulfatului de amoniu sub formă de sulfat de bariu, după o ușoară acidulare a soluției de analizat cu acid clorhidric și precipitarea la rece cu o soluție diluată de clorură de bariu. Dozarea sulfului total, tot ca sulfat de bariu, după acidulare și descompunere cu azotit de sodiu a sulfamatului de amoniu.

4.b.- Dozarea sulfatului de amoniu ca sulfat de bariu și a azotului total prin metoda Kjeldahl.

4.c.- Dozarea azotului total prin metoda Kjeldahl pe de o parte și dozarea NH_4^+ prin distilare, după tratare cu hidroxid de sodiu concentrat, sau prin legare cu formaldehidă 13% și neutralizarea acidității rezultate. Trebuie de remarcat că metoda conductometrică și cea complexometrică, în acest caz, nu dau rezultate satisfăcătoare.

5.- Analiza amestecului de imidosulfamat de amoniu, sulfamat de amoniu și sulfat de amoniu

O metodă de analiză completă a acestui amestec nu indicat-o F. Baumgarten și A.H. Bruncher /57/, metodă care este considerată în prezent clasică, deoarece toți autorii care s-au ocupat cu studiul acestor compuși, o indică drept metodă de verificare.

Sulfatul de amoniu se determină ca sulfat de bariu dar, pentru a se evita hidroliza imidosulfamatului de amoniu, precipitarea cu clorură de bariu se face la rece, pe bina de apă-gheață, iar acidularea se face numai până la virarea indicatoru-

lui rogu de metil. După o oră, precipitatul de sulfat de bariu se filtrează pe creuzet filtrant.

Dozarea imidosulfonatului de amoniu se efectuează tot ca sulfat de bariu. În acest scop, soluția de analizat se acidulează cu acid clorhidric diluat ($20 \text{ cm}^3 \text{ n}/10$) și se fierbe 2 minute, pentru hidroliza imidosulfonatului de amoniu. În urma hidrolizei dintr-un mol de imidosulfonat de amoniu rezultă un mol de acid sulfuric și un mol de sulfat de amoniu. Sulfatul de amoniu, rezultat în urma hidrolizei, plus sulfatul de amoniu existent în amestecul inițial, se precipită la cald ca sulfat de bariu. Diferența dintre această cantitate de sulfat de bariu și cea obținută la determinarea sulfatului de amoniu, înmulțită cu 2, reprezintă cantitatea echivalentă de sulfat de bariu corespunzătoare imidosulfonatului de amoniu.

Dozarea sulfatului de amoniu se face indirect, prin determinarea sulfurului total. Pentru aceasta este necesară hidroliza imidosulfonatului de amoniu și descompunerea cu acotit de sodiu a sulfatului de amoniu. Ionul sulfurat rezultat în urma acestor operații, se precipită tot ca sulfat de bariu.

O metodă de dozare a imidosulfonatului de amoniu singur sau din amestecuri cu ceilalți componenți, mai expeditivă și exactă a descris-o S. Uchida /75/. Această metodă se bazează tocmai pe faptul că imidosulfonatul de amoniu în soluție neutră sau slab acidă, hidrolizează la cald. Acidul sulfuric rezultat se determină prin neutralizare cu o soluție titrată de hidroxid de sodiu, în prezența roguului de metil ca indicator. Trebuie remarcat că, în soluții acide la fierbere, acidul sulfuric însoțit poate hidroliza, trecând în bisulfat de amoniu, dar și în acest caz, aciditatea totală nu se schimbă. În mod practic se procedează astfel: soluția de analizat se neutralizează cu acid clor-

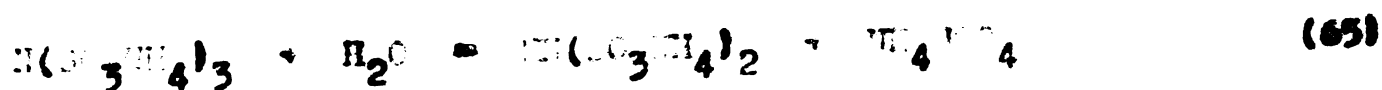
hidric n/10, față, de roșu de metil și apoi se adaugă încă 10 cm³ acid clorhidric n/10, se atagează un refrigerent ascendent și se fierbe 10-15 minute. După terminarea hidrolizei, conținutul vasului se răcește, se diluează cu apă și se neutralizează aciditatea totală cu o soluție n/10 de hidroxid de sodiu. Din experiența personală în laborator, am constatat că pentru hidroliza completă a imidosulfonatului de amoniu este suficient un timp de fierbere de trei minute, iar dacă soluția supusă hidrolizei se diluează cu 100-150 cm³ apă, fierberea se poate face fără refrigerent.

Această metodă simplifică numai dosarea imidosulfonatului de amoniu, rămânând ca sulfatul de amoniu și sulfatul de sodiu să se dosească sub formă de sulfat de bariu, sau determinând azotul amoniacal prin distilare, iar azotul total prin metoda Kjeldahl.

6.- Analiza nitrilosulfonatului de amoniu și azotului în acestec cu sulfata sulfat, imidosulfonate de amoniu și a sulfamidei

Printre produșii care apar la reacția dintre trioxid de sulf și amoniac, se află și nitrilosulfonatul de amoniu și sulfamide, pentru determinarea lor individuală și în acestec, am fost propuse metodele :

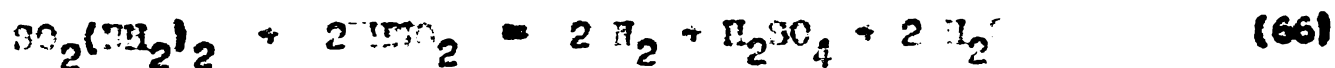
6.a.- Nitrilosulfonatul de amoniu în soluții neutre sau acide, la temperatura camerei hidrolizează și trece în imidosulfonate de diazoniu și bicarbonat de amoniu, după reacția :



Pentru a preveni hidroliza nitrilosulfonatului de amoniu, dizolvarea amestecului de analizat se face în apă cu o cantitate mică de amoniac. Soluția de analizat se neutralizează cu acid

clorhidric n/10, în prezența roșului de metil, se adaugă 5 cm³ de acid clorhidric n/10 și se menține la temperatura camerei 3 minute. Se neutralizează cu o soluție n/10 de hidroxid de sodiu, aciditatea existentă și cea forțată în urma hidrolizei. Iodoculfonatul de amoniu se dozează prin hidroliză la fierbere, iar ceilalți compuși prin una din metodele descrise mai sus. Această metodă este propusă de Y. Ito și colaboratorii /74/.

6.b.- Determinarea cantitativă a sulfamidei se poate efectua dozând azotul total prin metoda Kjeldahl sau prin dozarea sulfurii ca sulfat de bariu. Dozarea sulfamidei ca sulfat de bariu se poate efectua numai după ce ea se descompune cu azotit de sodiu, după reacția :



Deoarece metodele de dozare ale sulfamidei sînt identice cu ale sulfamatului de amoniu și dau aceleași rezultate, dozarea ei în prezența celorlalți produși de reacție ai amidicului cu trioxidul de sulf nu este posibilă. Din această cauză, sulfamida trebuie separată de restul produșilor prin extracție cu acetoni, într-un aparat Soxhlet și apoi dozată prin una din metodele descrise.

P A R T E A II

CAPITOLUL IV

PREPARAREA ACIDULUI SULFAMIC DIN UREE SI OLEUM, PURIFICAREA SOLUTIILOR DE ACID SULFAMIC, OBTINEREA ACIDULUI SULFAMIC PUR, ANALIZA ACIDULUI SULFAMIC IN AMESTEC CU ACID SULFURIC

1.- Obținerea acidului sulfamic din uree și oleum

Pentru obținerea micilor cantități de acid sulfamic necesare cercetărilor de laborator, cea mai simplă metodă de preparare este aceea din uree și oleum.

Rețetele indicate în literatură în principiu, sînt identice, dar diferă în ceea ce privește concentrația oleumului, raportul dintre uree și oleum, temperatura de lucru. Astfel din indicațiile din literatură /53,66-70/ se observă că raportul între uree și oleum (trioxid de sulf liber) poate să varieze între 1:1 pînă la 1:4,6, iar concentrația oleumului între 20 - 100% trioxid de sulf liber.

Dată fiind această diversitate de valori ale raportului uree:trioxid de sulf, în prima parte a lucrării am încercat să stabilesc o valoare optimă pentru acest raport.

Pentru încercări am utilizat uree p.a. cu conținut de acot de 46,2%, adică uree de 99,2%, oleum cu 50% trioxid de sulf liber și acid sulfuric c.p. cu $d = 1,851$. În toate variantele, încercările ce le-am efectuat am adăugat nică porțiuni de soluții sulfurice de uree, în oleum și nu invers, ceea ce a facilitat menținerea temperaturii între 80-100°C /107/.

Modul de lucru

Într-un balon cu trei gîturi de capacitate de 500 cm³ s-a introdus o cantitate cîntărită de oleum (100-150 g). Prin

gîtul central al balonului s-a introdus un agitator, printr-un gît lateral un termocostru, iar prin al doilea gît lateral se introduce soluția de uree în acid sulfuric și se elimină gazele de reacție. Balonul se încălzește pe o baie de apă. După ce temperatura oleului a atins 75°C , se introduce în balon o porțiune din soluția de uree și sub agitare continuă, se lasă să reacționeze. După câteva secunde reacția devine violentă, ceea ce se observă prin ridicarea bruscă a temperaturii (pînă la cca 100°C) spumarea intensă, a masei de reacție și degajarea abundentă de gaze. Ridicarea bruscă a temperaturii se datorește pe de o parte caracterului puternic exoterm al reacției, iar pe de altă parte, diluării oleului. Dioxidul de carbon ce se degajă, precum și ridicarea bruscă a temperaturii, antrenează o cantitate destul de mare de trioxid de sulf. Treptat, temperatura se coboară pentru ca în 5 - 8 minute să ajungă la 80°C cînd reacția este mai liniștită. După ce degajarea de dioxid de carbon și spumarea încetează, se adaugă o nouă porțiune de soluție de uree în acid sulfuric și se procedează ca mai sus. Cînd s-a adăugat cam $1/3$ din cantitatea de uree se observă în balon separarea sub formă de cristale a acidului sulfuric. Spre sfîrșitul adăugării soluției sulfurice de uree, reacția fiind mai puțin energică, timpul de reacție se lungeste. După ce s-a adăugat ultima porțiune de uree în acid sulfuric, amestecul se lasă o oră la 80°C , apoi balonul se răcoare la temperatura ambiantă, după care acidul sulfuric format se filtrează pe o pilnie de sticlă cu placă frittată G3, se spală cu o soluție de acid sulfuric 70% și se lasă sub vid $1/2$ oră. Durata procesului este de 3,5 ore.

În timpul filtrării s-a constatat că la probele în care raportul dintre uree și oleu era de 1:1 nu se degajă trioxid de sulf, iar turta obținută este mai uscată, pe cînd la probele

efectuate cu exces de trioxid de sulf, soluția rămânând funcție mai caldă sau mai puțin, în funcție de valoarea excesului, iar turta de acid sulfuric este mai uscată. Turta de acid sulfuric s-a cîntărit și pe o porțiune s-a făcut analiza cantitativă a constituenților.

Un exemplu : 119 g oleum cu 50% trioxid de sulf liber, în care se adaugă 44 g uree p.a. dizolvată în 31 cm³ acid sulfuric. Această rețetă corespunde unui raport ureeoleum de 1:1. S-au obținut 133 g acid sulfuric brut, care conține :

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_2 = 73,72$$

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 26,3$$

Rendamentul de acid sulfuric raportat la ureea inițială este deci de 70%.

Rezultă concomitent oca 150 cm³ soluție caldă care constă din acid sulfuric impurificat cu ceva bisulfat de amoniu, sau chiar oleum diluat, cu oca 5% trioxid de sulf liber, și soluție de acid sulfuric de 70%, utilizată ca soluție de spălare, care pentru cantitatea de acid sulfuric obținută este de oca 5 cm³. Soluția caldă s-ar putea utiliza pentru dizolvarea unei noi cantități de uree, însă acest lucru nu se poate repeta de prea multe ori, deoarece soluția se impurifică treptat cu bisulfat de amoniu și acesta poate impurifica în rîndul său acidul sulfuric format.

În tabela 3 se indică randamentul în acid sulfuric, raportat la uree pentru diferitele raporturi dintre uree și oleum la care s-a lucrat.

Din tabel se observă că randamentele în acid sulfuric raportate la uree au valori apropiate de cele indicate în literatură ceea ce arată că un exces prea mare de oleum nu-și are justificare.

Tabela 3

Nr. crt.	Raport molar uree:oleum	Randament în HSC_2NH_2 %
1.	1 : 1	70
2.	1 : 1,5	81
3.	1 : 2	85,5

Am încercat să evităm utilizarea de oleum substituindu-l cu trioxid de sulf pe care l-am introdus în soluția de bisulfat de uree (uree în acid sulfuric ca mai sus). Trioxidul de sulf s-a luat dintr-o sobă de oxidare a dioxidului de sulf (gazele au un conținut de cea 7% SO_3).

În balonul cu trei gaturi s-a introdus soluția de bisulfat de uree (30 g uree în 55 cm^3 acid sulfuric concentrat), s-a încălzit la $80-90^\circ\text{C}$ și apoi, printr-unul din gaturi, s-a introdus gazele cu trioxid de sulf, masa de reacție din balon fiind în continuă agitare. La început se observă o reacție energică, balonul este plin cu ceață de trioxid de sulf; treptat atmosfera din balon se clarifică și masa de reacție care inițial era o soluție se transformă într-un terci, ca după cea 5 ore să se solidifice. După întreruperea curentului de trioxid de sulf se observă că această masă cristalină fumegă. Se lasă să se răcească, apoi se transformă în terci prin adăugare de acid sulfuric concentrat și se filtrează pe o pânză din sticlă cu plasă poroasă. Masa filtrată se centrifugă și se analizează cantitativ.

Rezultatele obținute n-au fost satisfăcătoare nici sub aspectul randamentului (40-50%, nici sub aspectul purității produsului (25-32% acid sulfuric).

De exemplu compoziția unui produs obținut în acest decurs este:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_2 = 30,11$$

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 68,90$$

Randamentul în acid sulfuric, raportat la uree, este de abia 45,6%. Aceasta se explică prin faptul că, lipsind un exces continuu de trioxid de sulf liber în mediul de reacție, este favorizată sulfonarea ureei după reacția :



În continuarea experimentărilor proprii, am vădit influența temperaturii asupra randamentului în acid sulfuric și asupra vitezei de reacție. Literatura citată /53,66-70/ indică drept limite de temperatură 40-110°C.

Am folosit un balon cu trei gaturi cu capacitate de 250 cm³ prevăzut cu agitator. Balonul s-a introdus într-un ultratermostat. În balon am introdus 20 g oleum cu 50% trioxid de sulf liber, ceea ce reprezintă un exces de 7 ori mai mare decât cel stoichiometric necesar în reacția cu ureea, cînd după ce s-a încălzit la temperatura de lucru în el s-au introdus 3 cm³ acid sulfuric concentrat, care ținea în soluție un g uree /109/.

Definiția procesului s-a urădit prin determinarea cantitativă a dioxidului de carbon degajat în urma reacției dintre uree și oleum. Dioxidul de carbon care antrenase și o oarecare cantitate de trioxid de sulf s-a absorbit într-o soluție de hidroxid de potasiu n/2 aflată în vase absorbitoare.

Printr-un robinet cu trei cîi, curentul de gaze s-a dirijat pe rînd în vasele absorbitoare, după anumite intervale de timp. La sfîrșitul reacției, bioxidul de carbon, rămas în vasul de reacție a fost antrenat cu un curent de aer lipsit de bioxid de carbon (trecurt peste calce sodată). Cantitatea de bioxid de carbon, absorbită în soluția de hidroxid de potasiu, s-a determinat prin metoda Warden /116/. Rezultatele experimentale sînt afectate într-o mare măsură de erori din cauza trioxidului de sulfură degajat, care barbotează și el în soluția absorbantă și din cauza vitezei mari de barbotare a gazelor, mai ales în cazul temperaturilor mai ridicate. Totuși, aceste determinări arată că viteza reacției dintre uree și oleum crește cu temperatura (figura 3).

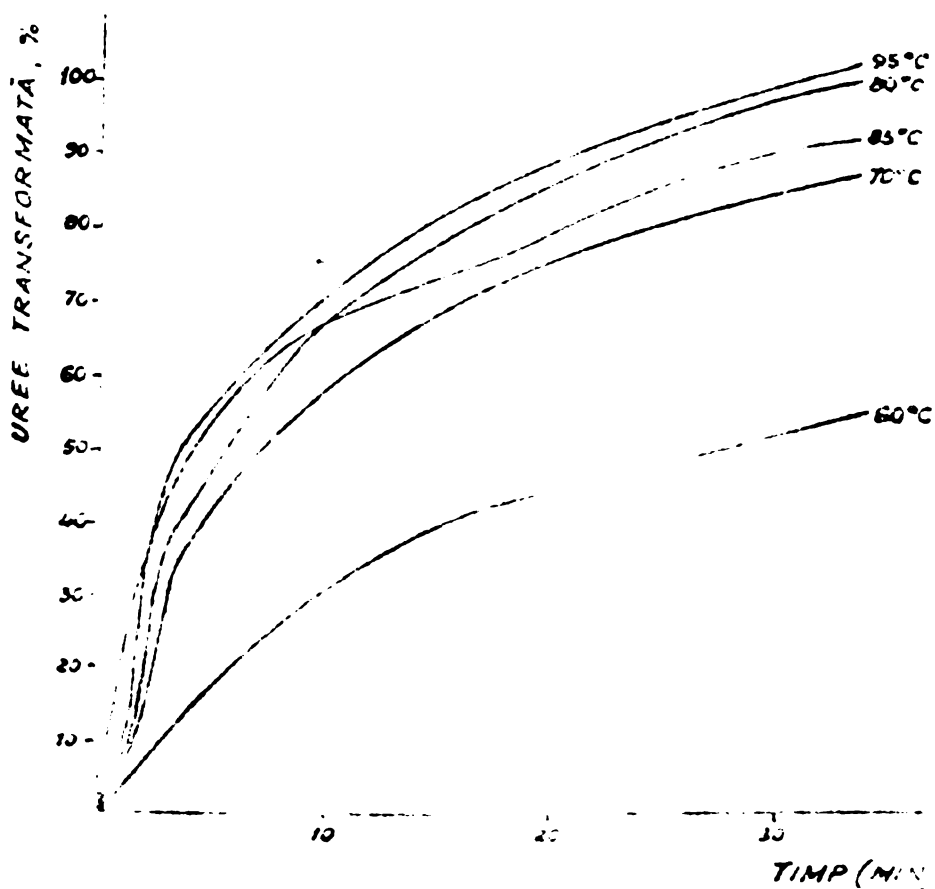


Fig. 3.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
TIMI. ARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Din curbele prezentate în figură, rezultă deci că o temperatură mai ridicată avantajează procesul, reacția fiind mai rapidă în intervalul de 70-95°C. La temperatura de 60°C reacția de transformare a ureei decurge foarte lent și chiar după un timp îndelungat (2 ore) transformarea nu atinge decât valori de 67%. Sub temperatura de 50°C, reacția practic nu are loc.

Din cauza variațiilor mari și bruște de temperatură la adăugarea soluției sulfurice de uree în oleum, determinări ale vitezei de reacție nu au putut efectua. În tabela 4 se arată evoluția în timp a temperaturii la amestecarea reactanților.

Tabela 4

Temperatura de lucru	Variația temperaturii la amestecarea reactanților după diferite intervale de timp, în °C							
	30"	60"	90"	120"	150"	180"	210"	240"
60	35	24	15	10	6,5	4	1	0
70	35	16	5	2	0			
80	27,5	14	0	3	1	0		
35	25	7	0					
95	12	6	2	0				

Creșterea temperaturii la diluarea oleumului cu acid sulfuric, în toate cazurile, nu depășește 6 - 8 %.

După cum se știe, creșterea temperaturii la amestecarea reactanților, se datorează nu numai exotermicității reacției, ci și efectului de diluare al oleumului. Din tabel se observă că la temperaturi de lucru mai mari, variația de temperatură la amestecarea reactanților este mai mică, deși poate ar fi de așteptat tocmai invers, dat fiind că reacția decurge mai rapid tocmai în primele minute.

O viteză mare de transformare a ureei, deci și o temperatură mai ridicată, nu este favorabilă deoarece se obțin randamente mai slabe în acid sulfuric. Cântărirea și analiza produsului obținut au arătat, că la toate temperaturile de lucru, randamentul în acid sulfuric este mai mic decât gradul de transformare a ureei fapt ilustrat în tabela 5.

Tabela 5

Temperatura de lucru, °C	Grad de transformare a ureei, %	Randamentul în acid sulfuric, %
70	37,52	31,63
80	90,61	75,58
85	83,91	70,12
95	93,03	54,35

Acest lucru se datorează probabil faptului că la început, la temperaturi mai ridicate, reacția fiind foarte energică, bioxidul de carbon ce se degajă antrenează o cantitate mare de trioxid de sulf din oleum. În aceste condiții, când concentrația trioxidului de sulf scade sub concentrația corespunzătoare pentru acidul piro sulfuric (45% SO₃ liber), se poate produce fie o sulfonare a acidului sulfuric de către acidul sulfuric deja format, fie o sulfoliză obișnuită a ureei.

În primul caz este vorba de o reacție secundară de descompunere a acidului sulfuric format, în al doilea caz de o reacție nedorită în timpul formării acidului sulfuric.

Concluzia acestor cercetări duce la următoarele : la obținerea acidului sulfuric din uree și oleum este indicat să se lucreze cu un oleum de concentrație ridicată în trioxid de sulf liber (peste 50%), care să se afle într-un exces de 2:1 față de cantitatea de uree și la temperaturi cuprinse între 70 - 80°C.

2.- Purificarea soluțiilor de acid sulfuric cu ajutorul schimbătorilor de ioni

Acidul sulfuric obținut din uree și oleum este impurificat cu cantități apreciabile de acid sulfuric (15-25%). Separarea celor doi acizi se poate face prin recristalizări, dată fiind solubilitatea relativ mică a acidului sulfuric. Metoda poate duce la un acid sulfuric liber de acid sulfuric. Recuperarea integrală a acidului sulfuric însă nu este posibilă, datorită faptului că soluția mare rezultată la prisa cristalizare, având un conținut ridicat în acid sulfuric, nu este potrivită pentru recirculare.

Inconveniențele segnalate au ridicat problema găsirii unei alte căi de purificare a acidului sulfuric. Diferitele încercări efectuate în această direcție au indicat ca avantajoasă metoda separării celor doi acizi cu ajutorul schimbătorilor de ioni, (anioniți), metodă care să permită și o creștere concentrare în acid sulfuric a soluției rezultate.

Încercările orientative efectuate cu diferite rășini schimbătoare de ioni, au condus la concluzia că anioniți puternic baziți (Amberlit IRA-410, Duolit A 102 B, Wofatit L 150, Ionensustenecher III) sînt improprie pentru scopul urmărit. Dintre anioniții baziți și slab baziți s-au experimentat : Lemtit III, Permutit E, Amberlit IR 45, Amberlit IR 4 B, Vionit AS 1.

Principiul metodei de separare este următorul : coloana ce conține schimbătorul de ioni în formă de OH^- este alimentată cu soluția care conține amestecuri de acizi. La început rășina reține anionii acizi. La un moment dat, anionul sulfuric reținut inițial, este substituit în rășină cu anionul sulfuric și efluentul se îmbogățește treptat în acid sulfuric. După un timp oarecare, în efluent apare și acidul sulfuric a cărui concentrație

crește în detrimentul concentrației de acid sulfuric, ajungându-se final la compoziția efluentului identică cu a soluției inițiale.

Se poate admite că în acest caz este vorba de o cromaografie prin deplasare /111/.

Reactivul utilizat pentru deplasarea anionului sulfuric este chiar soluția de alimenteasă coloana, soluție ce conține acizi acizi de aproape aceeași tărie, dar care se diferențiază printr-o selectivitate ceva mai mare a anionitului pentru anionul sulfuric, bibasic.

Dintre anioniții slab bazei, rezultate bune au dat : Amberlit IR 4 B, Amberlit IR 45, Lewatit M1H. ceilalți anioniți slab bazei încercați, Vionit AS1, Ferantit E, nu au pentru cazul nostru proprietăți de reținere selectivă.

Rezultatele experimentale obținute cu anioniții care au dat rezultate bune, sînt redată în figura 9 și tabela 6.

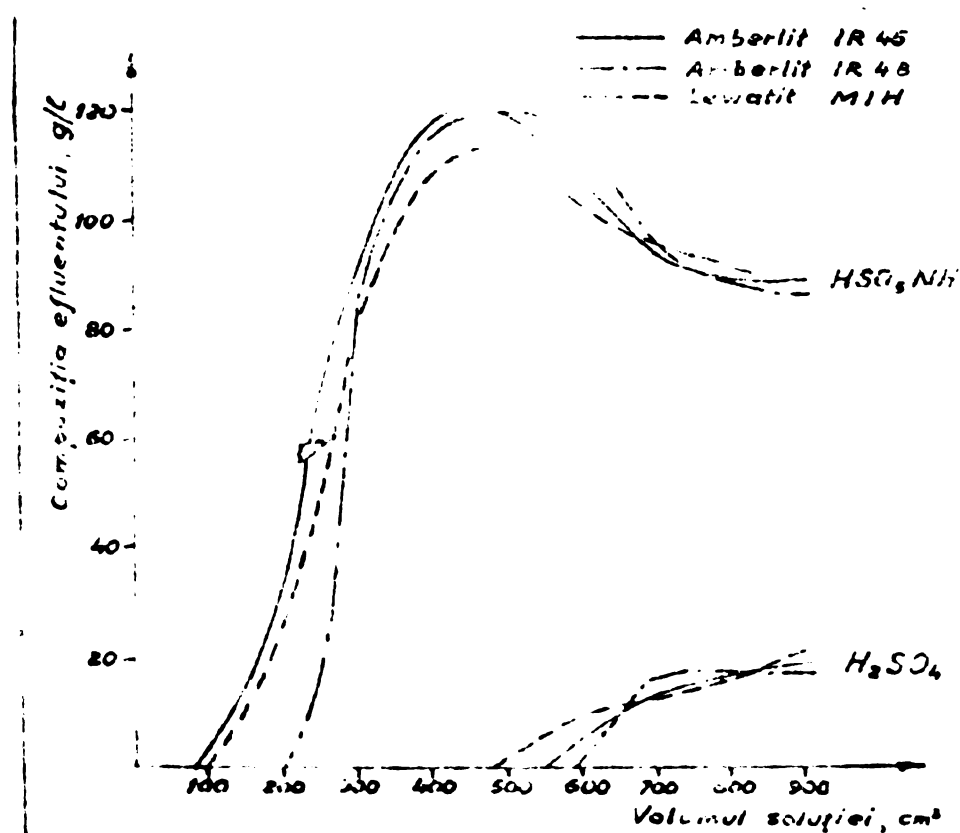


Tabela 6

Volumul efluen- tului, cm ³	Amberlit IR 4 B		Amberlit IR 45		Lematit MII	
	H ₂ SO ₄ NH ₃ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	H ₂ SO ₄ NH ₃ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	H ₂ SO ₄ NH ₃ g/l	H ₂ SO ₄ g/l
100	-	-	-	-	-	-
200	-	-	30,90	-	22,60	-
300	77,50	-	90,60	-	82,42	-
400	116,80	-	118,00	-	108,95	-
500	119,20	-	120,05	-	113,40	2,53
600	116,10	1,47	107,96	5,34	105,00	9,11
700	93,50	17,44	93,85	15,53	97,00	13,23
800	91,33	17,66	90,56	17,20	91,70	17,12
900	89,34	17,80	-	-	-	-

Din datele prezentate în figura 9 și tabela 6, se poate calcula randamentul în acid sulfuric pur, obținut în urma trecerii soluției peste diferiți anioniți. Acest lucru este prezentat în tabela 7.

Tabela 7

Schimbătorul de ioni	Randamentul în H ₂ SO ₄ pur, %
Amberlit IR 4 B	71,3
Amberlit IR 45	79,4
Lematit MII	59,3

În toate cazurile studiate, coloanele de schimbători de ioni au avut dimensiunile : $\phi = 20$ mm, $h = 250$ cm și au fost alimentate cu soluții conținând în medie 90 g/l acid sulfuric și 17,8 g/l acid sulfuric, pe lângă viteza de scurgere de 2 cm³/min.

După saturarea masei schimbătorului de ioni, coloana se golește de lichidul interstițial și este supusă operației de

spălare. Spălarea se face în contracurent cu apă distilată.

Trizele porțiuni ale apelor de spălare au un conținut destul de ridicat de acid sulfamic și acid sulfuric. Concentrația în acid sulfamic și acid sulfuric a apelor de spălare este relatată în figura 10, pentru rășina Amberlit MB 4 B.

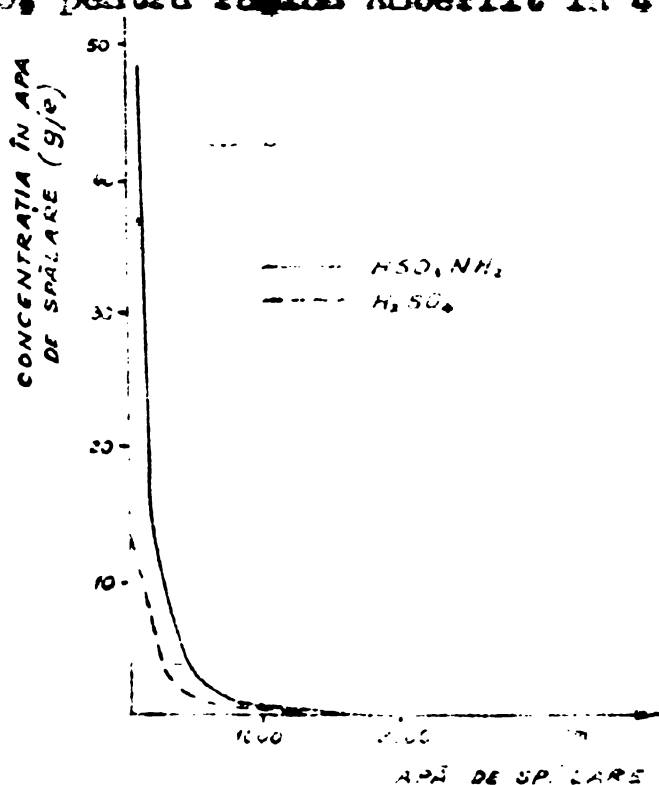


Fig. 10

Aceste ape, împreună cu fracțiunile de efluent care conțin acid sulfuric, vor servi la dizolvarea de noi porțiuni de produs brut. Scăderea rapidă a concentrației celor doi acizi în apele de spălare, face neîndoielă din punct de vedere economic, al productivității instalației, reutilizarea apelor de spălare.

Pierderile de acid sulfamic nerecuperabile, nu depășesc 5%. Porțiunile de efluent lipsite de acid sulfuric, se colectează separat, se amestecă și rezultă o soluție cu un conținut de cca 90 g/l acid sulfamic (aproximativ concentrația inițială). Această soluție poate fi utilizată la prepararea electroliților în vederea degunerii și rafinării metalelor.

Regenerarea anionilor se efectuează cu o soluție de hidroxid de sodiu 5%. În soluția rezultată după regenerare, se au

determinat felul și cantitatea anionilor și s-a constatat că anionitul la sfârșitul ciclului de separare, se găsește legat exclusiv sub formă de SO_4^{2-} , după cum reiese din valorile capacităților de schimb. În tabela 8 se indică valorile capacității de schimb cu care se livrează anioniții și valorile capacității de schimb găsite după epuizarea lor /111,112/.

Tabela 8

Anionitul	Capacitatea de schimb	Capacitatea de schimb găsită
Amberlit IR 4 B	2,5 mech/cc ³	2,7 mech/cc ³
Amberlit IR 45	2,0 mech/cc ³	1,8 mech/cc ³
Leantit MII	1,9 mech/cc ³	1,60 mech/cc ³

Din cele prezentate rezultă că, se poate separa acidul sulfuric dintr-o soluție concentrată de acid sulfuric, cu ajutorul rășinilor anionice, slab bazice, cu randamente bune și cu posibilitatea recuperării aproape integrale a acidului sulfuric prin recircularea soluțiilor impure și a primelor porțiuni a apelor de opărire a rășinilor.

Analiza conținutului celor doi acizi s-a făcut prin neutralizarea probei cu o soluție de hidroxid de bariu n/10 față de fenolftaleină și retitrarea bariului neprecipitat cu complexon tetraodot.

3.- Obținerea acidului sulfuric pur

Pentru obținerea acidului sulfuric pur se pleacă de la uree tehnică, cristalizată, calitatea I, STAS 5698-70, de la Combinatul de Ingrășăminte azotoase Piatra Neajă, oleu tip 65 STAS 3101-74 de la Uzina Chimică de la Valea Mîngîreacii și acid sulfuric p.a. de la Uzina de Ingrășăminte azotoase din Ilvodari.

Produsul tehnic l-a-a obținut într-o instalație adecvată din sticlă.

Acidul sulfuric obținut în aceste condiții a avut compoziția :

HSO_3NH_2	85 - 90 %
H_2SO_4	10 - 15 %

Acidul sulfuric brut de această compoziție l-a-a supus purificării prin recristalizarea lui din apă distilată.

Solubilitatea acidului sulfuric în apă crește cu creșterea temperaturii $/12/$ după cum reiese din figura 11.

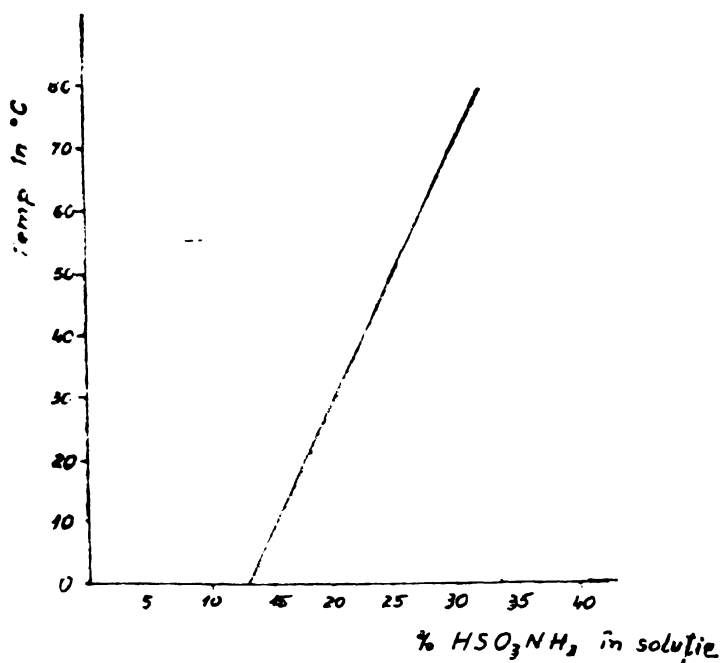


Fig. 11

Creșterea apreciabilă a solubilității acidului sulfuric în apă cu creșterea temperaturii, ar recomanda, la prima vedere, utilizarea unei temperaturi cât mai ridicate la dizolvarea produsului brut. Considerentele arătate anterior, referitoare la stabilitatea relativ redusă (pagina 5) a acidului sulfuric în soluție la cald, impun limitarea temperaturii de dizolvare la maximum $60 - 70^\circ\text{C}$.

Produsul brut l-a-a dizolvat deci în apă distilată, obținând o soluție saturată la temperatura maximă de 70°C . Soluția fierbinte se filtrează repede printr-o pânză cu placă frittată (G_2) și apoi se răcește la $5 - 10^{\circ}\text{C}$. După câteva ore, cristalele se filtrează pe o pânză Michner obișnuită, se usucă bine pe pânză la trompa de apă și apoi în etuvă la $50 - 60^{\circ}\text{C}$. Randamentul de cristalizare este suficient de bun, însă produsul obținut în aceste condiții are încă un conținut ridicat de acid sulfuric.

Mai departe am procedat în trei moduri :

a)- Produsul obținut prin recristalizare din apă a-a supus unei noi recristalizări, tot în apă distilată. Am obținut un produs liber de acid sulfuric, dar cu un randament prea mic.

b)- Cristalele obținute la prima recristalizare, după îndepărtarea cât mai completă a soluției mame, le-am spălat pe filtru sub vid, cu o cantitate mică de apă rece, după care cristalele se usucă la trompa de vid și apoi în etuvă la $50-60^{\circ}\text{C}$. În acest fel am obținut un produs cu $99,9\%$ $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, restul fiind impurități.

c)- Pentru a îmbunătăți și mai mult randamentul de cristalizare, am utilizat recircularea soluției mame. Astfel, dintr-o porție de 100 g produs brut, se iau două treimi și se tratează cu cantitatea de apă necesară pentru a le solubiliza la 70°C (aproximativ 140 cm^3 apă distilată). Soluția se filtrează repede, iar cristalele ce se obțin prin răcirea ei se separă decantând soluția mame peste cea de-a 3-a treime a produsului brut inițial. Se încălzește din nou la 70°C , se filtrează de impurități peste cristalele obținute din prima porțiune. Se răcește la $5-10^{\circ}\text{C}$ și apoi cristalele se filtrează pe pânză Michner. După îndepărtarea cât mai completă a soluției mame, cristalele se spală

cu o cantitate mică de apă distilată, răcită la 5-10°C. Cantitatea apei de spălare reprezintă circa 1/2 din cantitatea de cristale spălate. Cristalele de acid sulfuric se usucă la treapta de apă la temperatura camerei și apoi în etuvi la 60°C.

Datele experimentale obținute sînt ilustrate în tabela 9.

Tabela 9

Modul de operare	Căminuri recristalizare						Rendament, %
	Compoziția produsului		Compoziția soluției mază		Compoziția apelor de spălare		
	H ₂ SO ₄ %	H ₂ SO ₄ %	H ₂ SO ₄ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	
Fără spălare	94,4	5,5	175	36-45	-	-	65
Cu spălare	99,9	Nedeterminabil	130-135	35-45	150-160	7-10	50
Cu recircularea soluției mază și cu spălarea cristalelor.	99,9	Nedeterminabil	95-105	60-70	135-170	2-13	65-70
<u>Cu două recristalizări, fără spălare</u>							
	99,9	Nedeterminabil	150-160	Drept	-	-	26-29

Trebuie remarcat că randamentele de recristalizare se raportează la acidul sulfuric din produsul brut.

Din această tabelă se observă că cea mai economică metodă de purificare, este prin recircularea soluției mază și spălarea cristalelor pe filtru cu apă răcită. Soluția mază obținută la această purificare nu se mai poate utiliza la dizolvarea unei noi cantități de produs brut, deoarece conține o cantitate prea mare de acid sulfuric, (60-70 g/l H₂SO₄). Din soluții ce conțin mai mult de 70 g/l H₂SO₄, cristalele de acid sulfuric sînt puternic

impurificate cu acid sulfuric și o simplă spălare a lor pe filtru cu apă răcită, nu este suficientă pentru a obține un produs pur.

Rendamentul total în acid sulfuric pur raportat la ureea folosită ca materie primă este în jur de 97%.

Analiza chimică a acidului sulfuric obținut prin metoda descrisă, este prezentată în tabela 10.

Tabela 10

	Conținut în %
Acid sulfuric (H_2SO_4)	99,90
Sulfat (SO_4^{2-})	0,02
Fier	0,003
Plumb	lipsă
Cupru	lipsă
Substanțe nevolatile	lipsă
Umiditate	0,03
Aspectul soluției	incoloră și clară

Analiza acidului sulfuric se face prin neutralizare cu o soluție de NaOH 0,1 N, în prezența reșului de metil.

Analiza sulfatilor se efectuează prin precipitarea lor cu sulfat de bariu, luat în lucru între 5 și 10 g acid sulfuric.

Analiza fierului se face colorimetric, folosind ca indicator acidul sulfosalicilic.

Analiza plumbului se face colorimetric, folosind ca indicator ditazona.

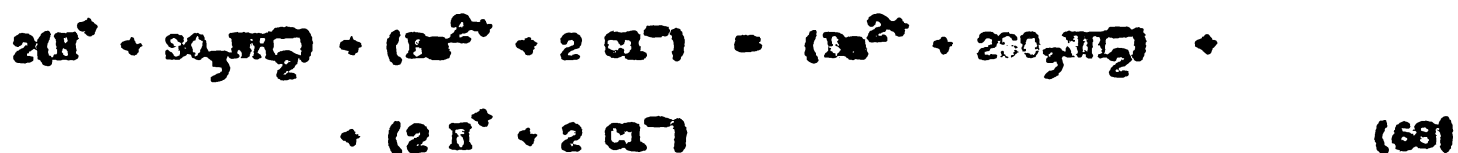
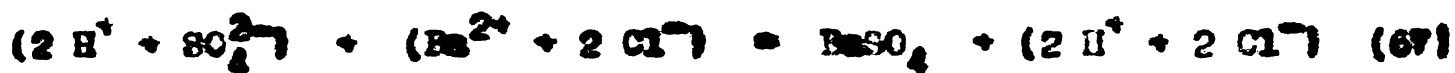
Analiza cuprului se face tot colorimetric, folosind ca indicator ditazona.

4.- Analiza amestecului de acid sulfuric și acid sulfamic

Analiza cantitativă a acidului sulfuric alături de acidul sulfuric se efectuează atât pe cale conductometrică, cât și pe cale complexometrică /107/.

- Metoda conductometrică constă : soluția amestecului de acizi se neutralizează cu o soluție titrată de hidroxid alcalin, urmată de dozarea acidului sulfuric prin titrare conductometrică cu o soluție de clorură de bariu n/10 /113/.

Aceste metode se bazează pe însușirea acidului sulfuric de a forma cu metalele alcalino-pământoase, săruri cu solubilitate superioară sărurilor corespunzătoare ale acidului sulfuric. Principiul dozării conductometrice a acidului sulfuric alături de acidul sulfamic se bazează pe reacțiile :



Adăugând soluția de clorură de bariu la soluția conținând amestecul celor doi acizi, în prima fază se formează sulfatul de bariu insolubil, fapt care atrage după sine scăderea conductibilității sistemului. În momentul consumării acidului sulfuric, adăucul de clorură de bariu este însoțit de creșterea continuă a conductibilității sistemului. În mod practic, se lucrează astfel : soluția celor doi acizi se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu n/10, în prezența reagentului de metil, obținând astfel valoarea acidității totale. Soluția neutralizată se supune titrării conductometrice cu o soluție de clorură de bariu n/10. Reactivul se adaugă în porțiuni de 0,5 cm³ la intervale

de 3 minute, intruocit ionul sulfatic intrinzie precipitarea sulfatului de bariu. Curba de titrare conductometrică este indicată în figura 12.

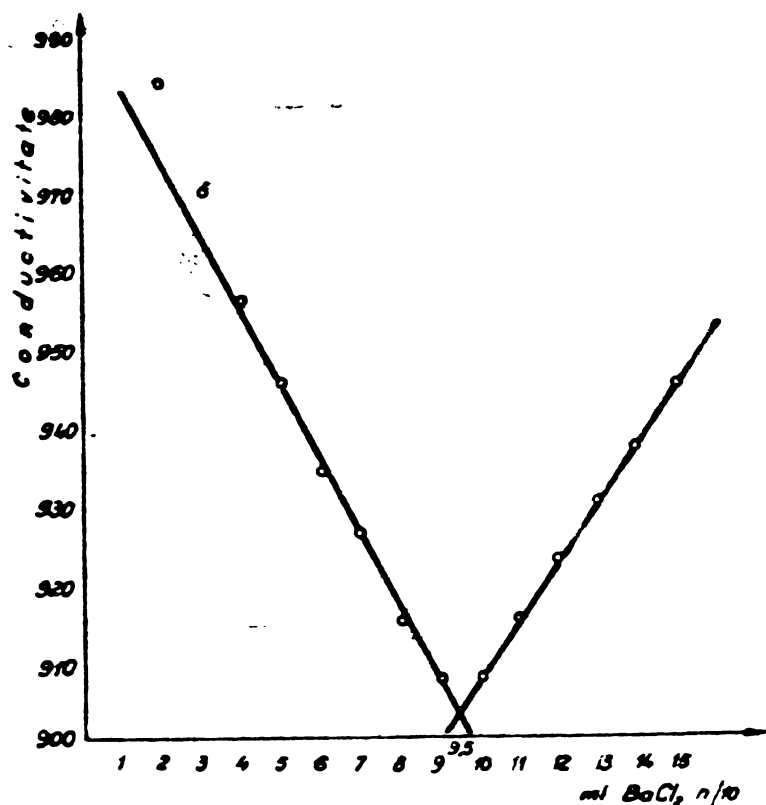


Fig. 12

Punctul de inflexiune indică volumul soluției de clorură de bariu n/10, corespunzător conținutului de acid sulfuric. Conținutul de acid sulfatic se calculează prin diferență, din valoarea acidității totale.

- O altă posibilitate de a dosă amestecurile de acid sulfamic și acid sulfuric, simplă și expeditivă, constă în aplicarea metodei volumetrică cu complexon tetrasodat /114/, la cazul considerat. Principiul metodei constă în neutralizarea acidității totale cu o soluție de hidroxid de bariu, în prezență de fenolftaleină, albastru-tirol, etc. (interval de viraj pH = 8-10).

Din reacție rezultă sulfat de baria insolubil și sulfonat de baria solubil. Pe aceeași probă, baria solubilă se dozează prin titrare complexometrică cu complexon tetrasodat :



Din reacție rezultă complexonul de baria și sulfonat de sodiu, fapt care asigură menținerea pH-ului la valoarea inițială (pH = 6). Eficacitatea reacției se recunoaște prin virarea indicatorului (fenolftaleină) la un exces de complexon tetrasodat.

Metoda a fost verificată pe amestecuri conținând cantități cunoscute de acid sulfuric și acid sulfonic, obținând rezultate satisfăcătoare, care se încadrează în limitele de erori admisibile. În tabela 11 se prezintă rezultatele efectuate pe un amestec cunoscut prin metodele propuse și prin metoda de dozare, sub formă de sulfat de baria.

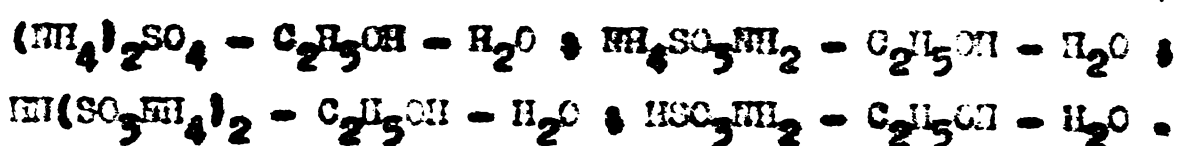
Tabela 11

Compoziția amestecului cunoscut	Rezultatele determinărilor experimentale						
	gravimetric		conductometric		complexometric		
H_2SO_4 %	H_2SO_4 %	H_2SO_4 %	H_2SO_4 %	H_2SO_4 %	H_2SO_4 %	H_2SO_4 %	H_2SO_4 %
89,95	10,05	89,98	12,79	88,49	10,62	89,49	10,46

Trebuie de remarcat, că la raportul acid sulfonic:acid sulfuric, cuprins între 1 și 10, ambele metode descrie date la erori admisibile. La raporturi mai mari, adică la concentrații mici în acid sulfuric, determinările sînt afectate de erori mai mari.

CAPITOLUL V

STABILUL SOLUBILITĂȚII SISTEMELOR TERNARE :



După cum s-a mai arătat, solubilitatea sulfatului de amoniu în apă este relativ mare 63,87% /12/, 63,33% /2/, 67% /5/, la 25°C, iar purificarea lui prin recristalizare este dificilă. Pe de altă parte, soluțiile sale saturate au vâscozitate ridicată, sînt alciocase, ceea ce împiedică procesul de cristalizare. În literatură /7/ se dă ca metodă de purificare a sulfatului de amoniu, recristalizarea din etanol cald, fără să se indice precis solubilitatea și condițiile de lucru.

Încercările de laborator pe care le-am efectuat în vederea purificării sulfatului de amoniu, prin adăugarea de etanol la soluțiile apoase, saturate, au dus la următoarea constatare : la adăugarea etanolului, în soluții saturate de sulfat de amoniu, se separă o cantitate de cristale albe, iar lichidul de deasupra lor se desparte în două straturi nemiscibile. Acest fenomen apare și în cazul altor sisteme ternare ce conțin săruri anorganice, cum ar fi : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, etc. /15,116/.

Plecînd de la această observație și pentru că în literatură nu se găsesc date privind solubilitatea sulfatului de amoniu în soluții apoase de etanol, am întreprins determinarea solubilităților în acest sistem, la temperaturile de 25°C și 40°C, /17/.

1.- Verificarea modului de lucru pentru aparatul :



Într-un vas cilindric din sticlă cu diametrul de 2 cm, s-au introdus cea 10 g sulfat de amoniu (99,5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), și o cantitate de apă distilată, astfel ca să rezulte o soluție saturată (cea 12 cm³). Dintr-o biuretă se adăugă alcool etilic, pînă la apariția cristalelor (1 - 2 cm³). Vasul de dizolvare s-a introdus într-un ultratermostat și s-a închis cu un dop, prevăzut cu un agitator. După atingerea temperaturii de lucru, s-a lăsat totul sub continuă agitare timp de 2 ore. După aceasta s-a scos agitatorul, iar vasul de dizolvare s-a lăsat în termostat să stea liniștit câteva minute, pentru ca să se depună cristalele și să se separe complet cele două straturi de lichid. Cu ajutorul a două pipete, prevăzute cu tub capilar și uscate, se scot cu atenție probe, atât din stratul inferior, cât și din stratul superior. Probele se introduc în fiole de cîntărire ce se pot închide etanș, se cîntăresc la balanța analitică, conținutul lor se trece într-un balon cotat și apoi se completează cu apă distilată. În balonul cotat se iau probe pentru determinarea sulfatului de amoniu și a etanolului.

Se decantează lichidul de pe cristale, se introduce din nou în vasul de dizolvare, se adăugă 1 cm³ apă distilată și se continuă agitarea ca mai sus. În acest caz nu mai apar cristale ci doar două straturi nemiscibile. Luarea probelor și analiza se face în modul descris mai sus.

Se continuă determinarea nemiscibilității celor două lichide, adăugînd alternativ fie etanol, fie apă.

Analiza conținutului de sulfat de amoniu s-a efectuat prin

doarea acidității după legarea amoniacului dintr-încălzi cu formaldehidă /110/ și prin evaporare la sec a unei probe exact măsurate.

Analiza conținutului de etanol s-a efectuat prin oxidarea lui cu o soluție titrată de bicromat de potasiu $n/2$ în acid puternic acid, urmată de retitrarea excesului de bicromat de potasiu prin metoda iodometrică /118/.

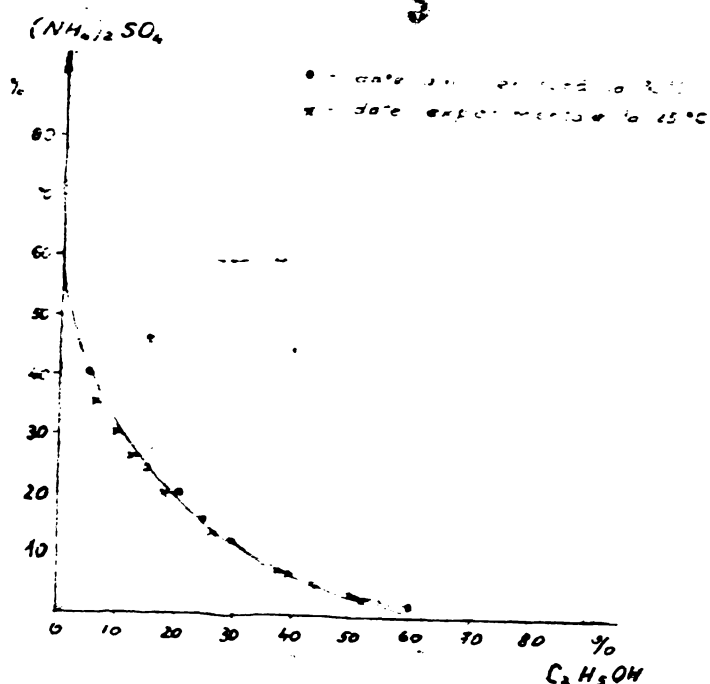
Concentrația constituenților analizei s-a exprimat în % masă : % $(NH_4)_2SO_4$, % C_2H_5OH , iar apa s-a calculat prin diferență.

Datele experimentale obținute pentru echilibrul sistemului $(NH_4)_2SO_4 - C_2H_5OH - H_2O$ la $25^\circ C$, sînt arătate în tabela 12.

Tabela 12

$(NH_4)_2SO_4$	C_2H_5OH	H_2O	$(NH_4)_2SO_4$	C_2H_5OH	H_2O
%			%		
35,01	6,47	58,52	3,08	51,42	45,50
30,32	9,26	60,43	5,61	42,99	51,40
26,34	12,29	61,37	7,85	37,24	54,91
20,35	18,38	61,27	14,07	26,70	59,23

Ilustrație comparativă a datelor experimentale cu cele din literatură, este prevăzută în figura 13. După cum se observă, din figură, solubilitatea sulfatului scade puțin cu scăderea temperaturii.



2.- Solubilitatea sistemului $NH_4SO_3NH_2 - C_2H_5OH - H_2O$

Determinările experimentale în vederea stabilirii echilibrului ternar $NH_4SO_3NH_2 - C_2H_5OH - H_2O$ le-am efectuat în același mod, cum s-a descris mai sus. Sulfatul de amoniu utilizat a avut o puritate de 99,7% $NH_4SO_3NH_2$. Determinarea concentrației soluțiilor în sulfat de amoniu s-a efectuat prin dozarea acidității, după legarea amoniacului cu formaldehidă /108/ și prin evaporarea la sec a unei probe exact măsurate. Evaporarea la sec a probei cu sulfat de amoniu trebuie făcută atent, la temperaturi până la $80^\circ C$, pentru a se evita hidroliza.

În cazul determinărilor la $40^\circ C$ am întâmpinat unele dificultăți la colectarea probelor. Pentru a se evita cristalizarea sulfatului de amoniu pe pipetele cu care s-au scos probele din cele două lichide, acestea s-au încălzit în etuvă la cea $50^\circ C$,

Iar operațiile de umplere și golire a pipetei s-au făcut cu cea mai mare viteză.

Concentrațiile componentelor soluțiilor s-au exprimat în % masă, în toate cazurile apa s-a determinat prin diferență.

Datele experimentale obținute sînt prezentate în tabela 13.

Tabela 13

$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O
%			%		
25°C			40°C		
66,85	-	31,15	73,65	-	26,35
66,44	4,54	29,02	73,11	2,64	24,25
59,95	5,81	34,24	61,20	6,39	32,41
56,74	7,50	35,76	53,56	8,23	38,21
50,94	9,10	39,96	45,79	12,86	41,35
43,03	13,82	43,85	31,39	25,67	42,94
32,76	22,91	44,33	22,21	37,35	40,44
30,51	25,80	43,69	10,70	56,67	32,63
21,63	36,65	41,72	6,31	66,87	26,89
19,38	40,60	40,02	4,11	72,28	23,61
11,04	54,04	34,92	1,71	82,61	15,68
7,81	64,08	28,91	0,24	90,76	-
5,02	68,89	26,09			
3,87	72,86	23,27			
2,86	77,04	20,10			
0,16	99,86	-			

După cum se observă din această tabelă, solubilitatea sulfamului de amoniu în etanol este foarte mică, la 25°C soluția saturată conține 0,16% $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ și la 40°C soluția conține 0,24% $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. Prin urmare, o purificare prin recristalizare a sulfamului de amoniu din etanol cald, așa cum indică literatura /7/ se pare că practic nu se poate realiza.

Reprezentarea grafică a solubilității unui sistem cu trei componente se realizează într-o diagramă triunghiulară. În colțurile triunghiului echilateral se înscriu cei trei componente puri. Pe laturile triunghiului se înscriu solubilitățile între cei doi componente, reprezentați în virfurile triunghiului ce limitează latura respectivă (punctul A) din figura 14.

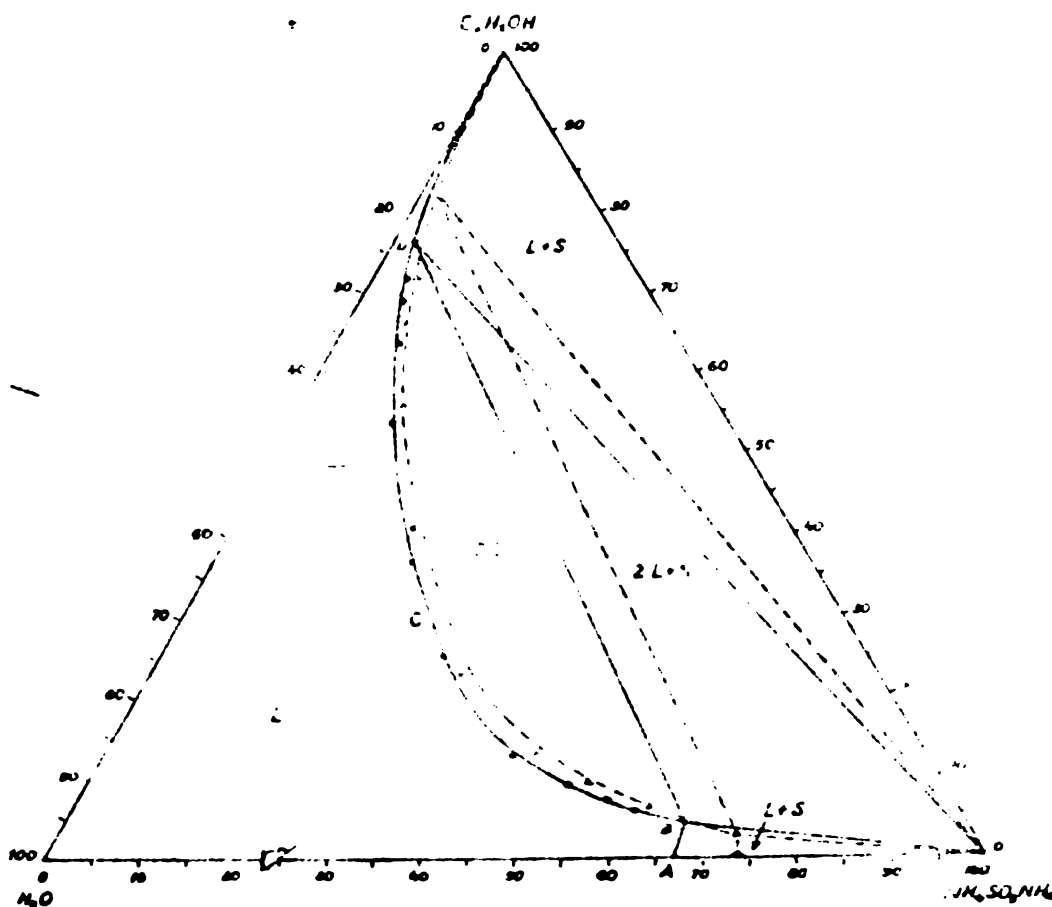


Fig. 14

INSTITUTUL TEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

În cazul miscibilității totale a doi componente sau a nemiscibilității totale, pe laturile triunghiului nu apare nici un punct /15,16/. Compozițiile soluțiilor se exprimă în procente masă și din această cauză laturile triunghiului se vor împărți în diviziuni de la 1 - 100. Fiecare punct din interiorul triunghiului este un punct ternar (el reprezintă o proporție a celor trei constituenți ai sistemului). Înscrierea sau citirea unui punct ternar din diagramă (din interiorul triunghiului) se realizează prin metoda paralelelor sau prin metoda perpendiculararelor.

Diagrama de solubilitate a fost construită cu datele experimentale obținute la aceeași temperatură.

Principalele puncte înscrise pe diagramă au fost punctele B și D din figura 14, corespunzătoare sistemului $ZL + S$ (două lichide nemiscibile în echilibru cu un solid), urmate de înscrierea celorlalte puncte ce corespund sistemului ZL (două soluții nemiscibile în echilibru). Unind punctele înscrise pe diagramă, am obținut curba binodală $B - C - D$, care delimitează zona de nemiscibilitate a celor două straturi lichide. Perechile de puncte în echilibru din interiorul acestei zone sînt legate prin liniile de legătură (conodele). Stabilirea punctului critic C, adică compoziția corespunzătoare unei soluții care nu se mai separă în straturi nemiscibile, nu s-a putut efectua pe calea analizei chimice, deoarece este afectată de erori foarte mari (cele două soluții au compoziție foarte apropiată). Punctul critic C s-a determinat grafic prin trasarea curbei conjugate, figura 15.

Cu ajutorul curbei conjugate se mai poate determina și compoziția unei faze lichide, c, cînd se cunoaște compoziția celeilalte faze lichide, a, cu care este în echilibru.

Curba trasată cu linie continuă, din figura 14, reprezintă echilibrul ternar la 25°C , iar cea prin linie întreruptă reprezintă echilibrul ternar la 40°C . Mărirea temperaturii influențează și pentru solubilitatea sulfamatului de amoniu în apă și în acid oțet solubilitatea sării în etanol.

Diagrama ternară de solubilitate a sistemului $\text{NH}_4\text{SC}_2\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, ca și a sistemului $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, este formată din cinci domenii distincte.

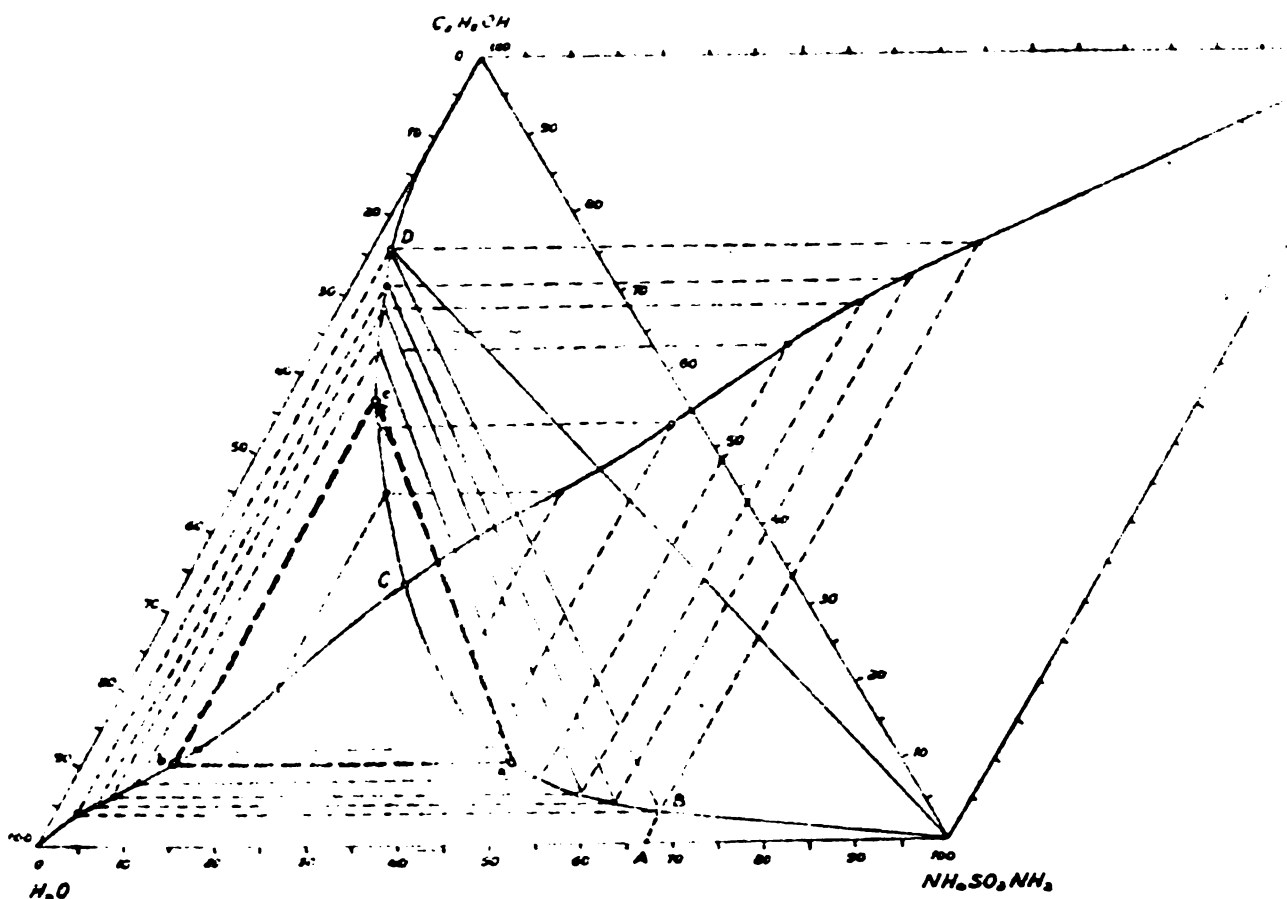


Fig. 15

Acest gen de diagrame se mai numesc diagrame pe zone. Fiecare domeniu reprezintă un echilibru între două sau trei faze care conțin cei trei componenți. Aplicând legea fazelor pentru fiecare domeniu, se poate determina varianta sistemului (gradele de libertate) :

$$F + V = C + 2$$

unde:

F - numărul de faze,

V - varianta sistemului (gradele de libertate),

C - numărul de componenți ai sistemului.

Se admite că factorii de echilibru, temperatura și

presiunea, au valori fixe, echilibrul dintre fazele unui domeniu va depinde numai de compoziția soluțiilor.

În domeniul de miscibilitate totală a celor trei componente, notat pe grafic ca L (suprafața $H_2O-A-B-C-D-C_2H_5OH$), nu apare un echilibru, ci numai o soluție diluată a cărei compoziție C poate fi precizată prin concentrația a doi componente :

$$C = f(C_{H_2O}, C_{NH_4SO_3NH_2})$$

Al treilea component este precizat prin condiția triunghiului echilateral :

$$C_{H_2O} + C_{NH_4SO_3NH_2} + C_{C_2H_5OH} = 100$$

În domeniul de miscibilitate parțială a două soluții în echilibru, notat pe grafic ZL (suprafața B-C-E) variația sistemului este :

$$V = 3 - 2 = 1$$

În acest domeniu, se formează câte două soluții în echilibru a căror compoziție se găsește pe cele două ramuri B-C și C-D ale curbei de solubilitate (binodală), unite prin linii de echilibru (conode). Ultima linie de echilibru B-D închide suprafața în care coexistă câte două soluții în echilibru.

Variabila independentă în acest domeniu rămâne compoziția unei din faze. Se poate, deci, schimba independent compoziția unei din fazele lichide, cealaltă fiind implicit o anumită compoziție, dependentă riguros de prima.

În domeniul de coexistență a unei faze lichide în echilibru cu solidul, (sulfat de amoniu), notat pe grafic L + S, (suprafața

$D - C_2H_5OH - NH_4SO_3NH_2$, variația sistemului este :

$$v = 3 - 2 = 1$$

În acest domeniu, faza lichidă este formată din soluții cu compoziție variabilă și cristale de sulfat de amoniu, cu compoziție fixă. Pentru acest domeniu, rămâne o singură variabilă independentă, adică schimbând concentrația unui singur component (unui din cei doi solvenți) se va schimba și compoziția fazei lichide, care se găsește pe curba $D - C_2H_5OH$. Trebuie de remarcat că soluțiile pe curba $D - C_2H_5OH$ sînt bogate în etanol și prin urmare sînt în sulfat de amoniu. În etanol curat, solubilitatea sulfatului de amoniu este foarte mică, și punctul figurativ al solubilității sulfatului de amoniu în etanol se confundă practic cu punctul figurativ al etanolului curat.

Al doilea domeniu $L + S$ este cuprins pe suprafața $A - B - NH_4SO_3NH_2$. Și în acest caz variația sistemului este 1, adică faza lichidă a cărei compoziție se găsește pe ramura $A - B$ a curbei de solubilitate se poate schimba prin adăugarea unui component (unui din cei doi solvenți). În acest caz, punctul A reprezintă compoziția soluției sponse, saturate.

În domeniul $2L + S$, ($B - D - NH_4SO_3NH_2$), coexistă în echilibru două faze lichide (două soluții neciscibile), în același timp în echilibru cu cristale de sulfat de amoniu. Variația sistemului este :

$$v = 3 - 3 = 0$$

În acest domeniu, variația sistemului este 0, adică compoziția soluțiilor în echilibru nu este dependentă de cantitatea relativă a celor trei componente. Se poate schimba numai compoziția globală a sistemului format din cele trei faze, adică ne putem

situa oriunde în domeniul $2L + S$, dar compoziția celor două faze lichide și a solidului rămâne constantă.

Legea fazelor precizează că schimbarea compoziției fazelor lichide în echilibru, depinde numai de temperatură și presiune.

Diagrama ternară de solubilitate în sistemul $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ servește la calculul randamentelor de cristalizare, figura 16.

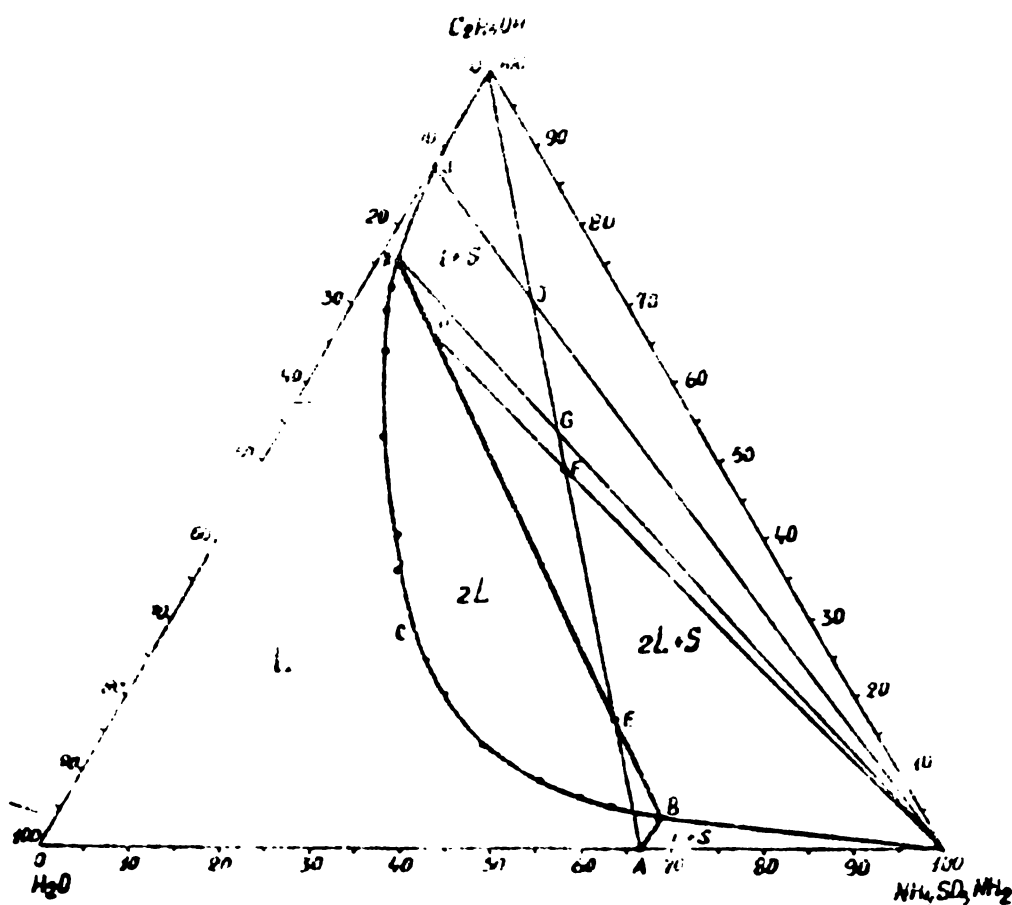


Fig. 16

Pentru soluții formate numai din apă și sulfamat de amoniu situate pe latura $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ depunerea cristalelor necesită evaporarea acestor soluții.

În domeniul $L + S$, format din suprafața $A-B-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ cristalele de sulfamat de amoniu nu apar decât se adaugă cantități mici de etanol, cristalizarea are loc numai la evaporarea soluțiilor.

Adăugând cantități ceva mai mari de etanol la soluția apoasă, saturată, de sulfamat de amoniu, se ajunge în domeniul 21 în care se formează două soluții nemiscibile, în echilibru. Cantitatea maximă de etanol ce se adaugă la soluția apoasă, saturată, de sulfamat de amoniu pentru a se forma două soluții nemiscibile în echilibru corespunde punctului E de pe diagrama figurii 16. Compoziția celor două soluții corespunde punctelor B și D. Cantitatea de soluție cu compoziția corespunzătoare punctului B este proporțională cu lungimea segmentului E-D și cantitatea de soluție cu compoziția corespunzătoare punctului D este proporțională cu lungimea segmentului E-B. În mod concret, la 1 kg soluție apoasă, saturată de sulfamat de amoniu la 25°C, trebuie să se adauge 0,197 kg etanol pentru a se obține un amestec ce corespunde punctului E.

Dacă la 1 kg soluție apoasă, saturată de sulfamat de amoniu se adaugă 1 kg etanol (punctul P din domeniul 21 + 8) se obțin cristale de sulfamat de amoniu și două soluții nemiscibile. Cantitatea de cristale de sulfamat de amoniu ce se separă corespunde segmentului H-F, iar cantitatea de amestec lichid, nemiscibil, corespunde segmentului F-NH₄SO₃NH₂. Compoziția celor două straturi de lichid corespunde punctelor B și D, iar cantitatea lor se deduce tot din regula segmentelor inverse (lungimea segmentului D-H este proporțională cu cantitatea de soluție B și lungimea segmentului B-H este proporțională cu cantitatea de soluție D). Pentru cele 2 kg de amestec (1 kg soluție apoasă, saturată de sulfamat de amoniu și 1 kg etanol), se separă 0,5031 kg cristale de sulfamat de amoniu, ceea ce reprezintă un randament de cristalizare de $0,5031 \times 100 : 0,6635 = 72,85\%$.

Adăugând o cantitate și mai mare de etanol (1,2 kg la 1 kg soluție apoasă, saturată de sulfamat de amoniu), se ajunge în punctul G, când se separă cristale de sulfamat de amoniu în prezența unei soluții saturate, cu compoziția corespunzătoare punctului D. Cantitatea de cristale separate corespunde segmentului G-D, dar cantitatea de soluție corespunde segmentului G-NH₄SO₃NH₂. Randamentul de cristalizare în acest caz, este $0,6426 \times 100 : 0,6695 = 96,12\%$.

Dacă se adaugă 2,5 kg etanol la 1 kg soluție apoasă, saturată de sulfamat de amoniu (punctul I din domeniul L + S), se obțin cristale de sulfamat de amoniu în prezența unei soluții saturate în cei trei componenți. Cantitatea de cristale ce se separă, corespunde segmentului I-J și în cazul de față este de 0,6434 kg. Randamentul de cristalizare este $0,6434 \times 100 : 0,6695 = 96,24\%$. În acest domeniu, mărirea randamentului de cristalizare necesită un aport mare de etanol, care va trebui recuperat prin rectificare.

Practic, se poate lucra cel mai avantajos în domeniul 2L+S cu amestecuri a căror compoziție să se situese în jurul punctului G, când randamentele de cristalizare a sulfamatului de amoniu sînt suficient de mari fără adăos mare de etanol.

În concluzie, prin această metodă se obțin cristale de sulfamat de amoniu la temperatură obișnuită, ce tehnologie constituie un avantaj indiscutabil, dată fiind nestabilitatea sării la temperaturi mari ce pot apărea în procesul de evaporare.

În figura 17 se reprezintă comparativ diagramele de solubilitate a sistemelor ternare (NH₄)₂SO₄ - C₂H₅OH - H₂O și NH₄SO₃NH₂ - C₂H₅OH - H₂O. După cum se observă pe aceste diagrame, suprafața delimitată de curba binodală, adică zona unde coexistă

door soluții nemiscibile, în echilibru în cazul sulfatului de amoniu, este mult mai mare și deplasată spre vârful $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ al triunghiului. În același timp, zona 2L + S, în cazul sulfatului de amoniu, ocupă o suprafață mai mică în diagramă decât în cazul sulfatului de amoniu. Acest lucru se datorează diferenței de solubilitate a celor două săruri. Solubilitatea sulfatului de amoniu în apă la 25°C este de 43,4% /119/ și a sulfatului de amoniu este de 66,85% /12/.

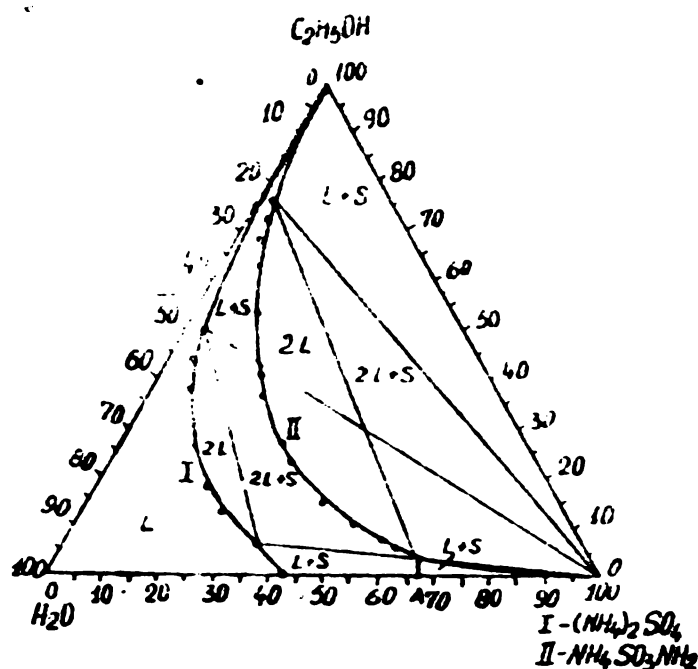


Fig. 17

O suprafață 2L + S mai mare, în cazul sulfatului de amoniu, indică posibilitatea unui randament mai mare la cristalizarea sării din soluție.

3.- Solubilitatea hidrosulfatului de diazoniu în soluții apoase de etanol la 25°C

Hidrosulfatul de diazoniu, după cum s-a arătat, este un produs intermediar la obținerea acidului sulfuric și a sulfatului de amoniu. Deși importanța lui practică a luat amploare

proprietățile sale fizico-chimice sînt încă relativ puțin cunoscute.

Solubilitatea hidrosulfonatului de diazoniu în apă, la temperaturi cuprinse între 0°C și 30°C , precum și în soluții slab aceniacale, care asigură un mediu alcalin spre a se evita decompunerea prin hidroliză, în intervalul de temperatură 0°C și 70°C , s-a efectuat de S. Uchida și colaboratorii /93/.

Deoarece hidrosulfonatul de diazoniu este un produs intermediar în fabricarea sulfamatului de amoniu, s-ar putea presupune că aceste două săruri au unele proprietăți asemănătoare. După cum s-a arătat deja, sulfatul de amoniu, produsul de decompunere hidrolitică a sulfamatului de amoniu, în soluții apoase de etanol, se comportă aproximativ la fel ca și sulfatul de amoniu. Din această cauză am urmărit și am determinat experimental solubilitatea hidrosulfonatului de diazoniu în soluții apoase de etanol, la 25°C , cînd la temperaturi mai ridicate începe decompunerea hidrolitică.

Hidrosulfonatul de diazoniu, utilizat, a fost preparat și purificat în laborator după indicațiile date de literatură /7/ și a avut o puritate de 98,80% $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$. Modul de lucru a fost identic cu și cel descris pentru sulfat, respectiv sulfamat de amoniu. Determinarea concentrației soluțiilor în hidrosulfonat de diazoniu s-a făcut prin analiza acestuia conform indicațiilor de la pag. 50. Determinarea conținutului în etanol s-a efectuat după metoda descrisă anterior.

Concentrația componentelor s-a exprimat în % uscat, de esență, conținutul de apă s-a determinat prin diferență.

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 14, pe baza lor s-a construit diagrama ternară de solubilitate

redată în figura 13.

Tabelul 14

$\text{HN}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$, %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, %	H_2O , %
0,46	64,34	35,20
2,03	58,47	40,01
2,95	43,92	53,23
4,95	35,10	59,95
8,47	25,55	65,98
11,77	18,96	69,67
17,03	12,34	70,63
17,61	11,56	70,83
23,48	5,99	70,54
31,02	-	68,98

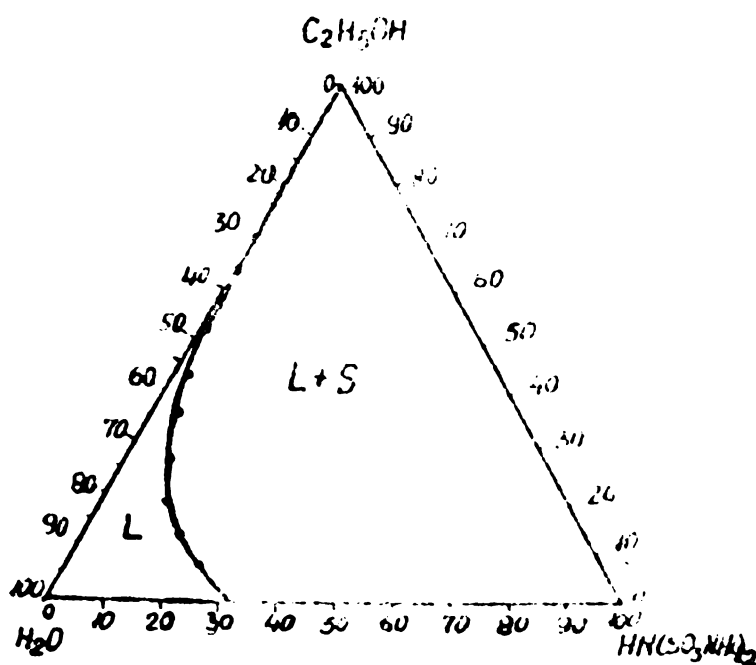


Fig. 13

Solubilitatea izidosulfonatului de diazoniu în apă fiind mai mică și suprafața ocupată cu soluțiile ocogene I din diagramele ternare, este corespunzător mai mică. Dar, contrar așteptărilor, izidosulfonatul de diazoniu în soluții apoase de etanol nu mai formează straturi lichide biniscibile în echilibru, ci numai soluții saturate de diferite compoziții, în echilibru cu cristalele de izidosulfonat de diazoniu (L + S).

Diagramul I și II de pe diagramă, ocupă o suprafață foarte mare, deci există multe posibilități avantajoase de a cristaliza sarea din soluțiile sale saturate.

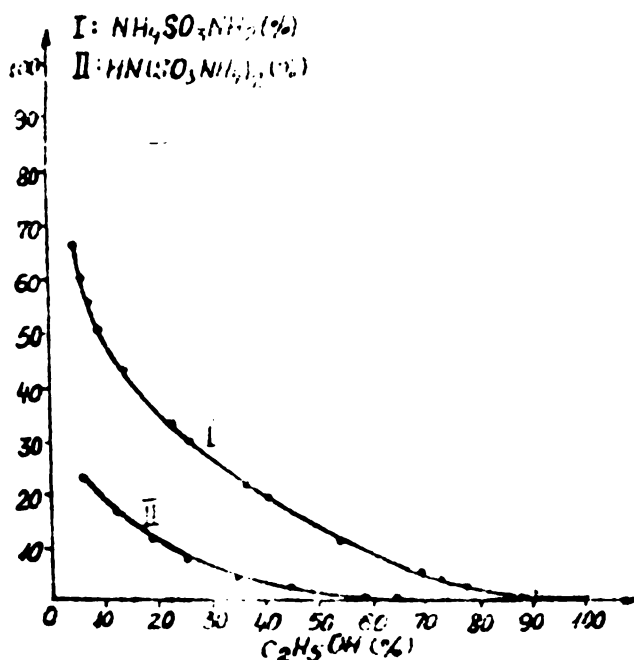


Fig. 19

În figura 19 se prezintă comparativ, dependența concentrației sulfamatului de amoniu (curba I) și a izidosulfonatului de diazoniu (curba II) de conținutul de etanol al soluțiilor saturate la 25°C. Și din acest grafic se observă, că solubilitatea izidosulfonatului de diazoniu este mai mică decât a sulfamatului de

amoniu în soluții apoase de etanol. În soluția apoasă de etanol (64,4% C_2H_5OH), solubilitatea acidulosulfenatului de diazoniu este practic 0.

4.- Solubilitatea acidului sulfuric în soluții apoase de etanol la 20°C

În literatură [12] se găsește că solubilitatea acidului sulfuric în apă este 17,9% la 20°C, iar într-o soluție de etanol cu 2% benzen, la 25°C este de 1,6%. Lipsesc însă date despre solubilitatea acidului sulfuric în soluții apoase de etanol.

Din această cauză, am întreprins determinarea experimentală a solubilității acidului sulfuric în amestecul de medii, la 20°C.

Modul de lucru a fost același ca și în cazurile precedente.

Determinarea concentrațiilor soluțiilor în acid sulfuric s-a efectuat prin neutralizarea acidității cu hidroxid de sodiu n/10, în prezența roșului de metil ca indicator, după metoda indicată de M.E. Cuperly [12]. Conținutul în etanol s-a determinat după metoda descrisă anterior.

Datele experimentale sînt înfățișate în tabela 15.

Tabela 15

H_2SO_4 , %	C_2H_5OH , %	H_2O , %
17,12	-	82,88
14,07	8,81	77,12
12,05	17,93	70,02
10,22	27,08	62,70
7,85	46,20	45,95
3,30	77,00	19,70
1,35	93,65	-

Din datele tabelului 15 și din diagrama figurii 20, se observă că solubilitatea acidului sulfuric, în soluții apoase de etanol, este mult mai mică, deconial I al soluțiilor coogene este foarte mic. Dizolvarea acidului sulfuric în soluții apoase de etanol, nici în acest caz nu dăse la formarea de lichide nemiscibile în echilibru, ci reprezintă o dizolvare simplă, obișnuită, adică soluțiile saturate sînt în echilibru cu acidul sulfuric solid. Este de remarcat faptul, de altfel indicat în literatură, că deși solubilitatea acidului sulfuric în apă este incomparabil mai mică decît a sulfatului de amoniu ; dar în etanol pur el are o solubilitate incomparabil mai mare ca a sulfatului de amoniu.

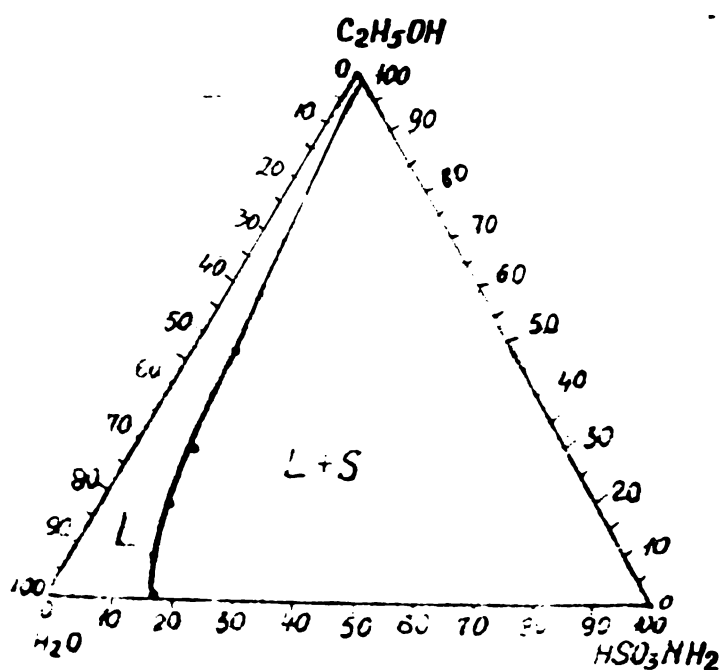


Fig. 20

Acest lucru face ca randamentul de separare a cristalelor de acid sulfuric, din soluțiile sale apoase la adăugarea cantităților mari de etanol, să scadă.

CAPITOLUL VI

DATE TERMICE ÎN SOLUȚII DE SULFAT DE AMONIU

1.- Coeficienții de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor de sulfat de amoniu

Sulfatul de amoniu se obține, în condiții industriale, prin neutralizarea cu amoniac gazos a unei soluții apoase de acid sulfuric /56,89,93,94,97/. Indiferent de metoda prin care acidul sulfuric se obține, el este întotdeauna impurificat cu o cantitate mai mare sau mai mică de acid sulfuric, sau chiar cu sulfat de amoniu. După cum s-a arătat mai înainte /107/, acidul sulfuric rezultat din uree și oleum, conține cea 15 - 20% acid sulfuric, iar cel preparat prin hidroliza acidă a produșilor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac, este impurificat cu o cantitate mai mică de acid sulfuric. La neutralizarea soluțiilor apoase de acid sulfuric, obținut în condițiile acintite, rezultă soluții de sulfat de amoniu, ce conțin 50 - 60% $\text{NH}_3\text{SO}_3\text{NH}_2$ și 10 - 20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /89/.

Soluțiile astfel obținute, sînt supuse evaporării pînă la concentrația la care începe să cristalizeze sulfatul de amoniu, adică pînă ce ajunge la 70 - 80% $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Concentrarea sulfatului de amoniu este o problemă dificilă din punct de vedere tehnologic și al aparaturii. El este relativ instabil, la intensități mari de fierbere. Concentrația finală ridicată, apropiată de substanța pură, pune probleme tehnice, dificile. În literatură nu există date asupra procesului de concentrare și nu se găsesc nici coeficienții de transfer de căldură, așa că proiectarea evaporatoarelor este empirică.

Dacă se extrapolează simplamente datele de transfer, obținute pentru soluțiile diluate la domeniul concentrațiilor mari, realizate tehnologic, se fac erori care depășesc limitele obișnuite de calcul. Mai mult, calculul coeficienților de transfer de căldură nu este posibil cu formulele usuale, lipsind datele fizico-chimice necesare. Din această cauză, pentru a se preciza condițiile de evaporare, am întreprins în cele ce urmează, determinarea coeficienților de transfer de căldură, la fierbere pentru domeniile de presiune și concentrație corespunzătoare tehnologiei de fabricare /120/.

Aparatele experimentale pentru determinarea coeficienților de transfer de căldură la fierbere, descrise în literatură, pot fi clasificate în următoarele trei tipuri constructive :

- aparate cu suprafață de transfer de căldură sub formă de fir metalic /121/ ,
- aparate cu suprafață de încălzire plană /122/ ,
- aparate cu suprafață de încălzire sub formă de tub cilindric /123,124/ .

Dintre aceste tipuri de aparate, cel cu suprafață de încălzire de tub cilindric, este mai apropiat din punct de vedere funcțional, de instalațiile industriale. Din acest motiv, determinările experimentale le-am efectuat într-o instalație cu suprafață de încălzire sub formă de tub cilindric.

Stabilirea coeficientului de transfer de căldură la fierbere, α , se bazează pe relația care redă cantitatea de căldură ce trece de la o suprafață încălzită către un lichid, prin rezistența opusă de către o peliculă laminară, adiacentă la perete. Forța motoare este dată de diferența de temperatură Δt , dintre temperatura suprafeței și a lichidului care fierbe :

$$Q = \alpha (t_p - t_f) A \cdot \tau$$

sau :

$$\frac{Q}{A \cdot \tau} = q = \alpha (t_p - t_f)$$

Din aceasta relație rezultă :

$$\alpha = \frac{q}{\Delta t}$$

in care :

- Q - cantitatea de căldură, in J ,
- q - încălzirea termică a suprafeței încălzitoare, in W/m² ,
- α - coeficientul de transfer de căldură, in W/m².grd. ,
- t_p și t_f - temperatura peretelui încălzitor, respectiv a lichidului care fierbe, in °C ,
- A - suprafața de transfer de căldură, in m² ,
- τ - timpul, in s.

1.8.- Descrierea instalației experimentale

Instalația din figura 21, se compune dintr-un vas de sticlă (2), ce joacă rolul de spațiu de fierbere, in interiorul căruia se găsește un corp încălzitor, cilindric (6). Capetele cilindrului sint fixate in două borne de cupru (4), cu diametrul de 30 mm, pentru a evita căderea de tensiune pe această porțiune. Corpul încălzitor, împreună cu bornele de cupru, se fixează in tubul de sticlă cu ajutorul a două dopuri de oțel. Tubul de sticlă este prevăzut cu un orificiu pentru introducerea termocetrului (3) , care măsoară temperatura de fierbere a lichidului și un al doilea orificiu in care se atachează un refrigerent (1).

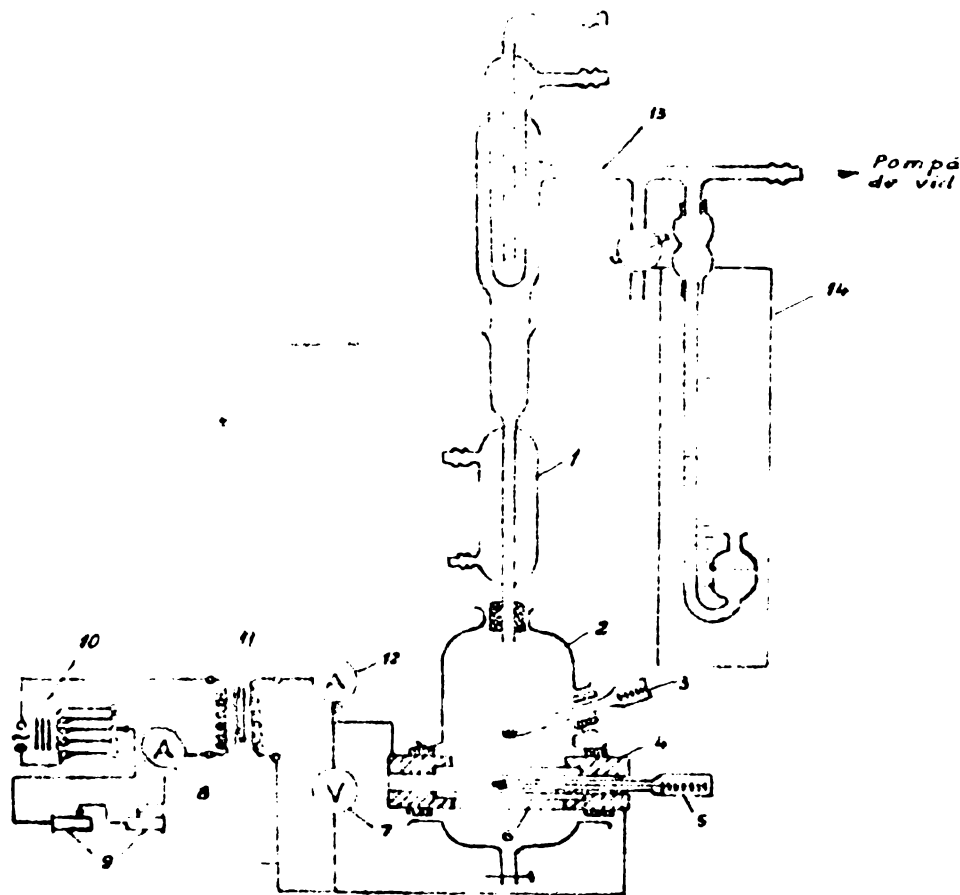


Fig. 21 - Schema instalației de laborator

În cazul când determinările se efectuează în vid, la partea superioară a refrigerentului se atașează un dispozitiv (13) cu care se asigură reglarea presiunii, legătura cu pompa de vid și manometrul diferențial cu mercur (14). Corpul încălzitor s-a intercalat într-un circuit electric de curent alternativ, compus dintr-un transformator coborîtor de tensiune (11), un transformator reglabil (10), rezistențele (9) și înregistratoarele de intensitate și tensiune (7), (8), (12).

În corpul încălzitor se introduce termometrul (5) cu ajutorul căruia se măsoară temperatura peretelui.

Pentru calculul coeficientului de transfer de căldură la fierbere, α , după cum s-a arătat mai sus, este necesar să se cunoască temperatura de fierbere a lichidului, care se măsoară

cu termometrul (3), temperatura peretelui încălzitor se măsoară cu termometrul (5) și încălzirea termică a suprafeței încălzitoare se determină din tensiunea și intensitatea curentului electric.

Din datele citite la voltmetru și ampermetru, se calculează valoarea încălzirii termice, q , cu relația :

$$q = \frac{U \cdot I}{\pi \cdot d_0 \cdot l}$$

în care :

U - tensiunea pe corpul încălzitor, în V ,

I - intensitatea curentului, în A ,

d_0 - diametrul exterior al corpului încălzitor, în m ,

l - lungimea corpului încălzitor, în m ,

Pentru a obține temperatura peretelui în contact cu lichidul care fierbe, indicațiile termometrului (5) trebuie să fie corectate conform relației :

$$t_p = t_1 - \frac{q \cdot d_0}{4 \lambda} \left[1 - \frac{2 \ln \frac{d_0}{d_1}}{\left[\frac{d_0}{d_1} \right]^2 - 1} \right] \quad /123/$$

în care :

t_p - temperatura peretelui, °C ,

t_1 - temperatura citită cu termometrul (5), în °C ,

d_0 - diametrul exterior al corpului de încălzire, în m ,

d_1 - diametrul interior al corpului de încălzire, în m ,

λ - coeficientul de conductivitate termică al peretelui, în W/m.grd.

1.b.- Determinări experimentale pentru α

Determinările experimentale ale coeficienților de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor de sulfamat de amoniu, le-am efectuat pentru diferite concentrații cuprinse între 10 și 70%. Pentru a se evita hidroliza, am lucrat la presiunea de 100 mm Hg, în care caz, atât soluția, cât și suprafața încălzitoare nu au depășit temperatura de 80 - 85°C, adică s-au aflat cereu sub pragul de hidroliză /8/. Domeniul încălzirii termice a suprafeței încălzitoare, a fost cuprins între 1×10^5 și $4 \cdot 10^5$ W/m².

Am efectuat două serii de determinări, utilizând corpuri încălzitoare confecționate din materiale diferite. Unul din corpurile încălzitoare a fost un tub cilindric din aliaj Uranus-B6, cu lungimea de 55 mm, diametrul exterior de 12,02 mm și grosimea pereților de 0,96 mm. Aliajul Uranus-B6 are următoarea compoziție :

Fe	47,5%	Si	0,71%	P	0,025%
Ni	24,58%	Cu	0,40%	S	0,016%
Cr	19,36%	C	0,15%	Nb	urme
Mo	2,70%	Co	0,48%	Zr	urme
W	2,51%	Al	0,59%		
Mn	0,80%	N	0,17%		

Celălalt corp încălzitor, confecționat din oțel 16 NC 180, cu lungimea tubului cilindric de 50 mm, diametrul exterior de 10 mm și grosimea pereților de 0,5 mm.

Dependența coeficientului de transfer de căldură, α , la fierberea soluției de sulfamat de amoniu, în funcție de încălzirea termică a suprafeței încălzitoare, q , este prezentată în figurile 22 și 23.

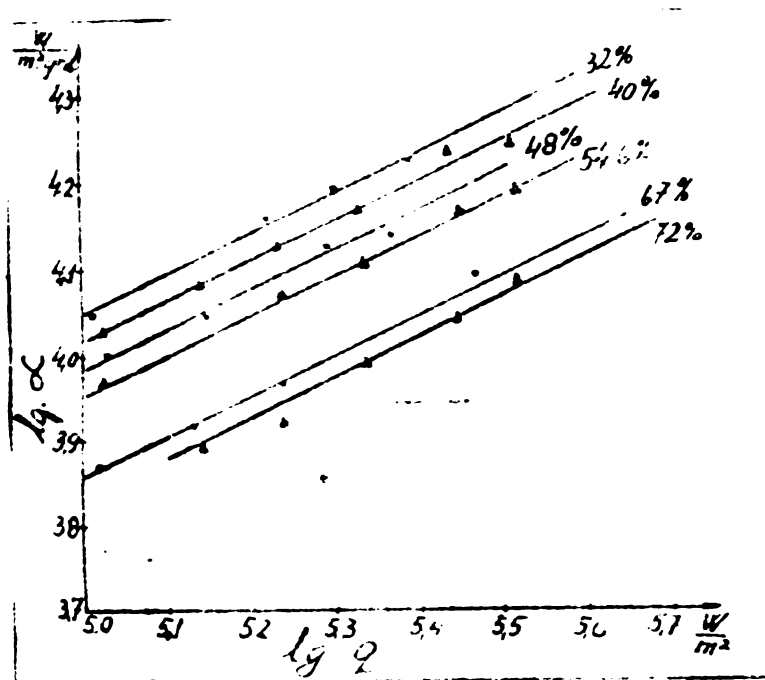


Fig. 22 - Variația lui α
 în funcție de q ,
 la presiunea de
 100 mm Hg, pentru soluțiile
 apoase de sulfamat de amo-
 nia, pe suprafața incalzi-
 toare din aliajul Uranus-
 -B6.

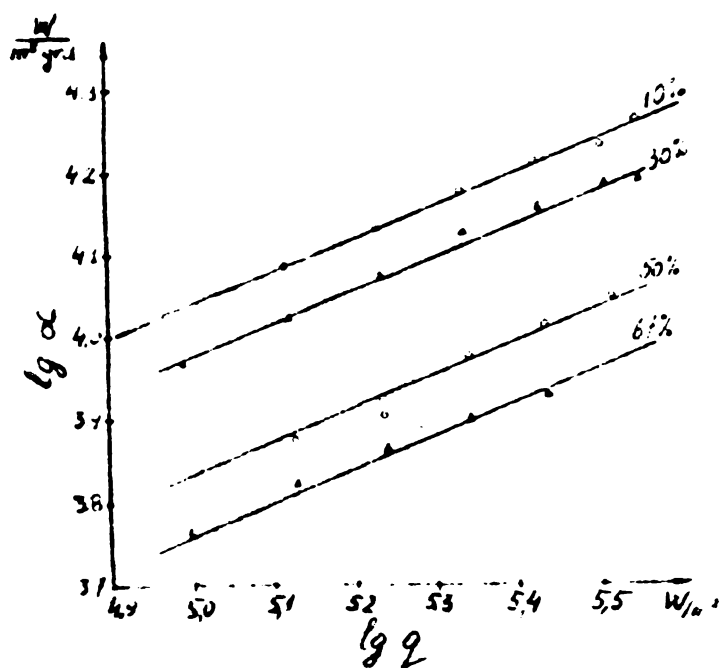


Fig. 23 - Variația lui α
 în funcție de q ,
 la presiunea de
 100 mm Hg, pentru soluțiile
 apoase de sulfamat de amo-
 nia, pe suprafața din oțel
 inoxidabil 10 NC 180.

În figura 22 se prezintă determinările efectuate pe suprafața incalzitoare, confecționată din aliajul Uranus-B6, iar în figura 23 determinările efectuate pe suprafața confecționată din oțel 10 NC 180. În ambele cazuri se observă creșterea coeficientului α , cu creșterea lui q , respectiv scăderea valorilor lui

α , cu creșterea concentrației la valori constante ale încălzirii termice q .

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit o relație între α și q , de forma :

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^{\beta}$$

care, pentru determinările efectuate pe suprafața încălzitoare din aliajul Uranus-B6, are expresia :

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^{0,472}$$

iar pentru cele efectuate pe suprafața încălzitoare din oțel 10 NC 180 :

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^{0,40}$$

În aceste expresii ε , este o funcție de concentrație C a sulfatului de amoniu în soluție (figurile 24 și 25).

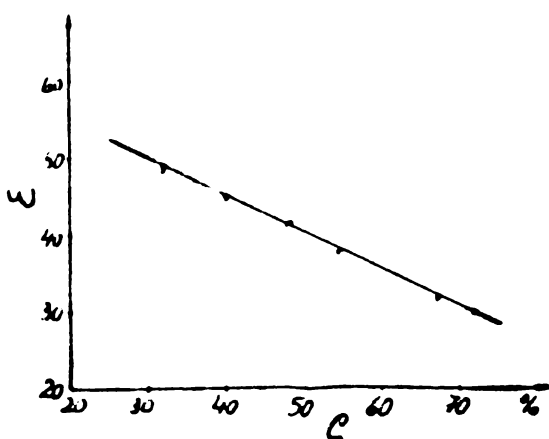


Fig. 24 - Dependenta coeficientului ε , de concentrația soluțiilor de sulfat de amoniu (aliaj Uranus-B6).

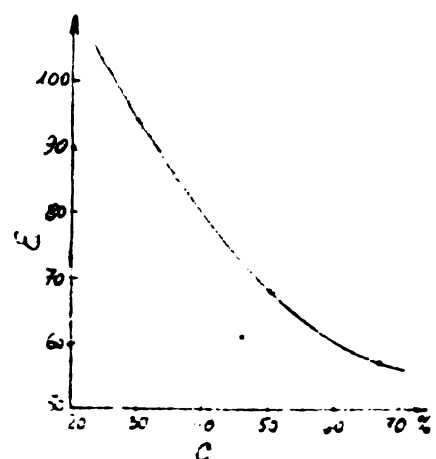


Fig. 25 - Dependenta coeficientului ε , de concentrația soluțiilor de sulfat de amoniu (aliaj oțel 10 NC 180).

Din graficele acestor figuri s-au stabilit următoarele ecuații de corelare între \bar{E} și C :

$$\bar{E} = 63,8 - 0,475 \cdot C - (\text{Uranus-B6})$$

și :

$$\bar{E} = 794 \cdot C^{-0,625} - (\text{oțel 10 NC 180})$$

Ecuațiile generale care permit calculul coeficientului α sînt :

- pe suprafața încălzitoare din aliaj Uranus-B6, în domeniul concentrațiilor 30 - 72% :

$$\alpha = (63,8 - 0,475 \cdot C) \cdot q^{0,472}$$

- pe suprafața încălzitoare din oțel 10 NC 180, la concentrația de 10% :

$$\alpha = 109 \cdot q^{0,4}$$

iar între concentrațiile de 30 - 70% :

$$\alpha = 7,94 \cdot C^{-0,625} \cdot q^{0,4}$$

Diferența mică în variația lui α , în funcție de q , și diferențele dintre valorile absolute ale lui α , în cele două serii de determinări, trebuie să fie atribuite influenței naturii suprafeței și compoziției metalului.

Reprezentarea comparativă a variației lui α , în funcție de q , pentru câteva concentrații, obținută pe cele două suprafețe, este redată în figura 26.

Dependența coeficientului de transfer de căldură α , la fierberea soluțiilor apoase de sulfamat de amoniu, de diferența de temperatură Δt , dintre temperatura suprafeței încălzitoare (oțel 10 NC 180) și temperatura la fierbere a soluției, este prezentată în figura 27.

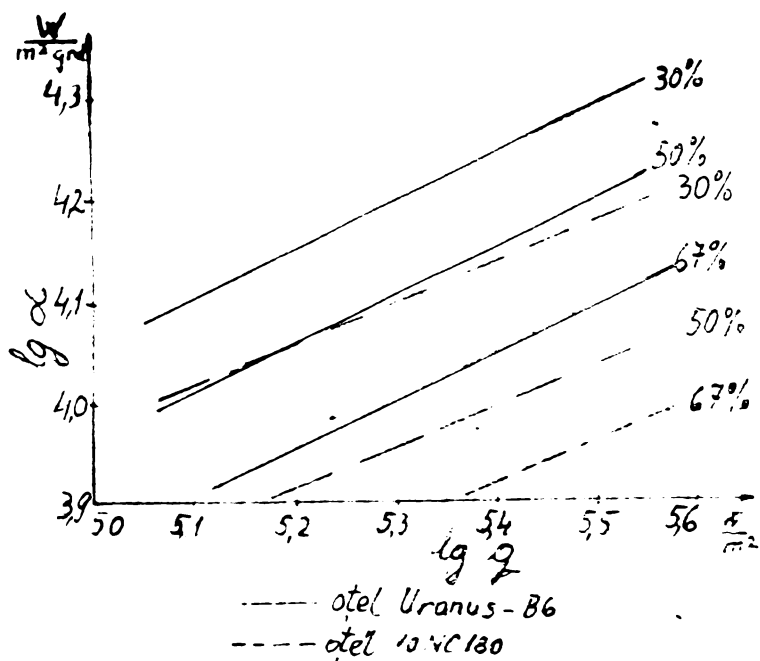


Fig. 26 - Influența netaurii suprafeței și a compoziției metalului asupra valorilor lui α , în diferite concentrații ale soluțiilor de sulfamat de amoniu.

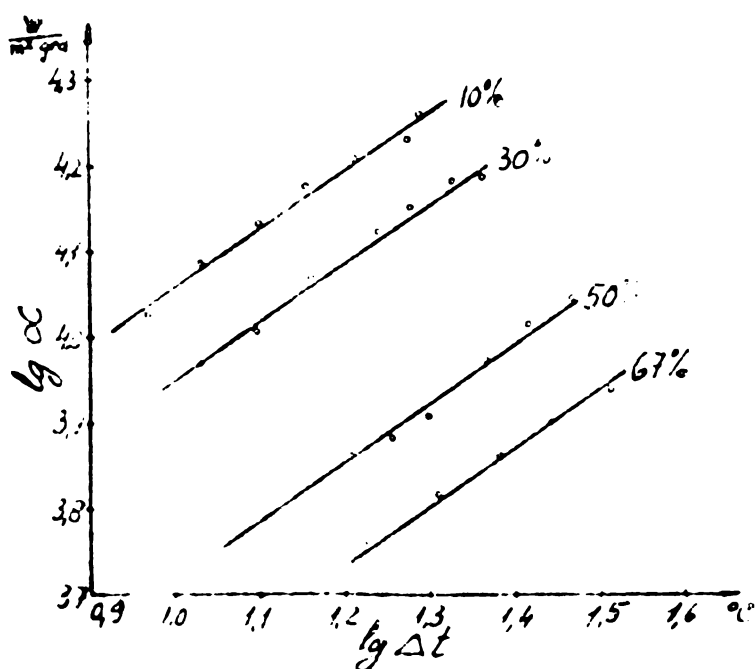


Fig. 27 - Variația lui α în funcție de Δt , la presiunea de 1 MPa, pentru soluțiile sature de sulfamat de amoniu, pe oțel 10VC130.

Creșterea concentrației soluției de sulfamat de amoniu duce și în acest caz la o scădere a coeficientului de transfer de căldură α , la fierbere. În diagramă se poate stabili o

ecuație de formă :

$$\alpha = \epsilon_1 \cdot \Delta t^{0,688}$$

unde : ϵ_1 este un coeficient care depinde de concentrație.

Variația acestui coeficient în funcție de concentrație, este reprezentată în figura 28, din care se poate stabili relația de dependență a lui ϵ_1 de concentrație :

$$\epsilon_1 = 5,92 \cdot 10^4 \cdot c^{-1,025}$$

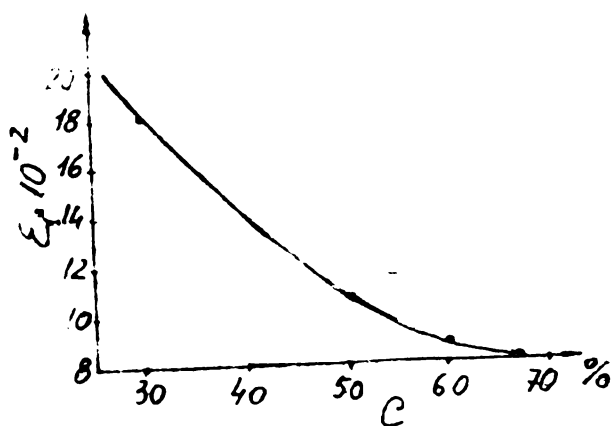


Fig. 28 - Dependența coeficientului ϵ_1 de concentrația soluțiilor de sulfat de amoniu.

Ecuația globală pentru calculul coeficientului α , în domeniul de concentrație 30 - 67% este :

$$\alpha = 5,92 \cdot 10^4 \cdot c^{-1,025} \cdot \Delta t^{0,688}$$

Determinări similare au efectuat și pentru soluțiile de sulfat de amoniu, în domeniul de concentrație de 10 - 40%. Dependența coeficientului de transfer de căldură α , la fierbere, în funcție de încălzirea terică a suprafeței încălzitoare q , pentru concentrațiile studiate, sînt redată în figurile 29 și 30.

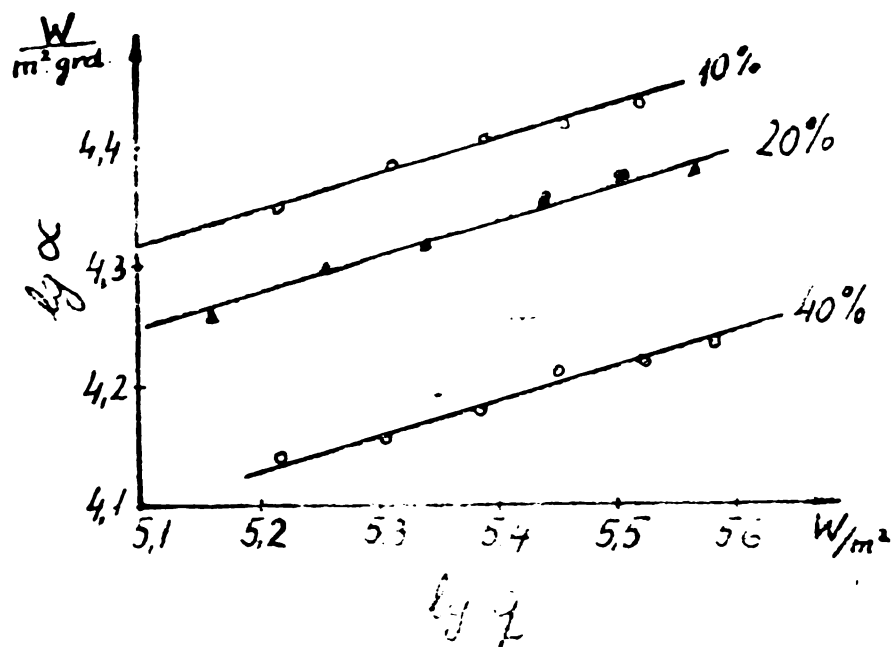


Fig. 29 - Variația lui α în funcție de q , pentru soluții apoase de sulfat de amoniu, la presiunea de 100 mm Hg (pe oțel URANIC-DS).

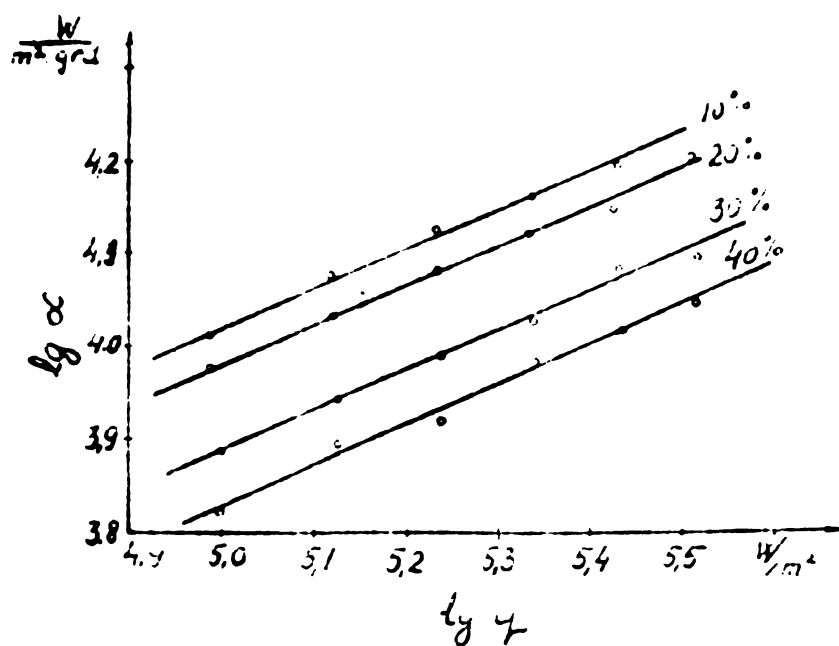


Fig. 30 - Variația lui α în funcție de q , pentru soluții apoase de sulfat de amoniu, la presiunea de 10 mm Hg (pe oțel URANIC-DS).

Relațiile deduse sînt următoarele :

- pe suprafața de oțel Uranus-B6 :

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^{0,294}$$

- pe suprafața de oțel inoxidabil 10 NC 130 :

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^{0,43}$$

Variația coeficienților α în funcție de concentrația soluției de sulfat de amoniu, este redată în figurile 31 și 32 .

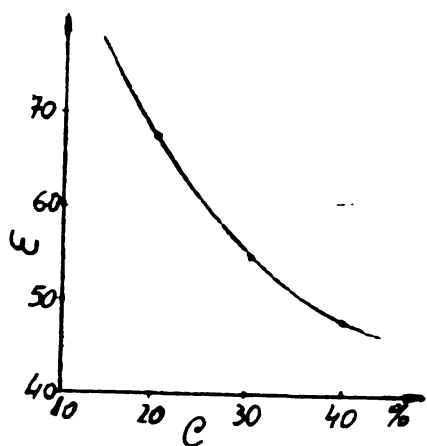


Fig. 31 - Dependenta coeficientului ε de concentrația soluțiilor de sulfat de amoniu (pe oțel Uranus-B6).

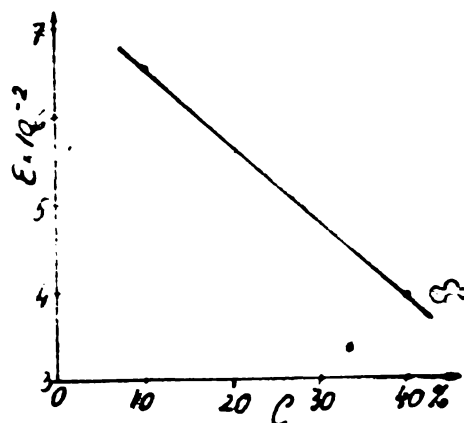


Fig. 32 - Dependenta coeficientului ε de concentrația soluțiilor de sulfat de amoniu (oțel 10 NC 130).

Relațiile deduse din aceste diagrame sînt :

- pe suprafața din oțel Uranus-B6 :

$$\varepsilon = 745,5 - 8,39 \cdot c$$

Iar ecuația globală pentru calculul lui α , este :

$$\alpha = (745,5 - 8,39 \cdot c) \cdot q^{0,294}$$

- pe suprafața din oțel 10 NC 130, relația de calcul e

lui ϵ , este :

$$\epsilon = 288 \cdot c^{-0,484}$$

iar ecuațiile pentru calculul coeficientului α , pentru soluția de 10% este :

$$\alpha = 73,7 \cdot q^{0,43}$$

și pentru soluțiile de 20 - 40% este :

$$\alpha = 288 \cdot c^{-0,484} \cdot q^{0,43}$$

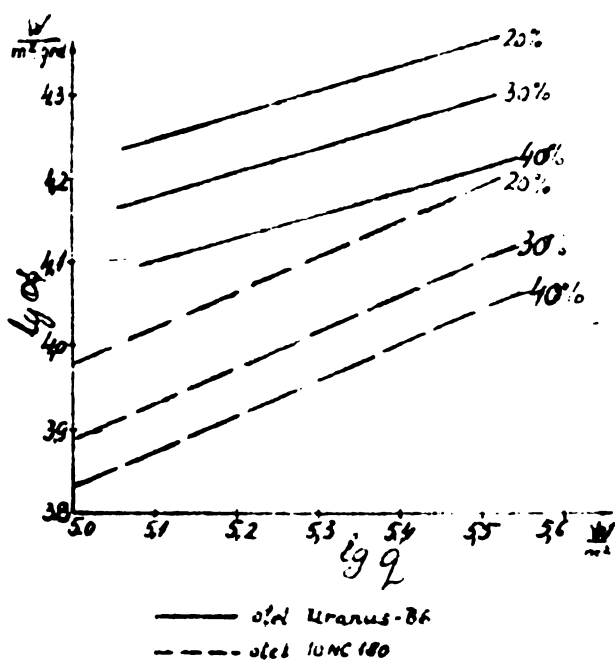


Fig. 33 - Influența naturii metalului asupra valorilor lui α , la diferite concentrații ale soluțiilor de sulfat de amoniu.

În figura 33 se redă comparativ variația coeficientului de transfer de căldură α , în funcție de încălzirea termică q , pentru cele două oțeluri din care este construită suprafața încălzitoare la cîteva concentrații ale soluției de sulfat de amoniu.

Ca și în cazul soluțiilor de sulfat de amoniu, valoarea coeficientului α și dependența sa de încălzirea terciului q , se datorează metalului, cât și calității de prelucrare a suprafeței.

Dependența coeficientului de transfer de căldură α , la fierbere a soluțiilor apoase de sulfat de amoniu, de concentrații de la 10 - 40%, în funcție de concentrație și de diferența de temperatură Δt , este prezentată în figura 34.

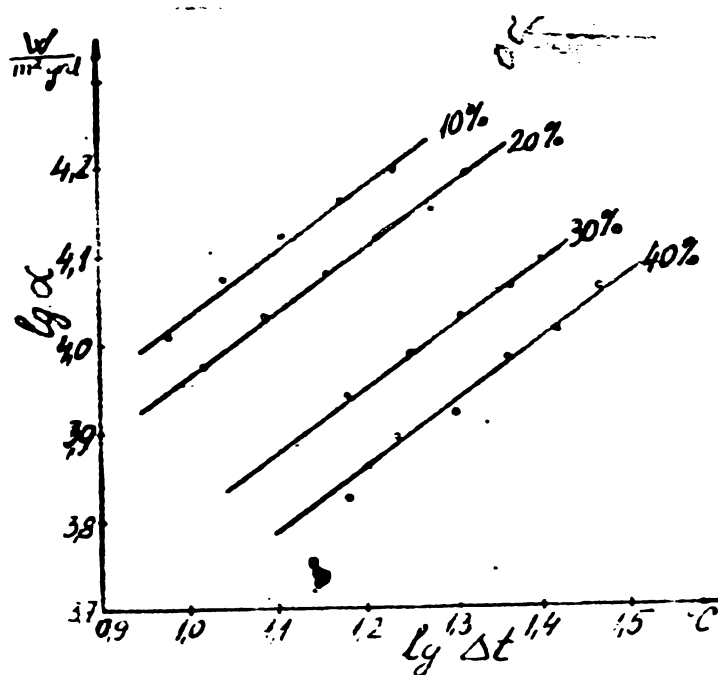


Fig. 34 - Variația lui α în funcție de Δt , la presiunea de 100 mm Hg, pentru soluțiile apoase de sulfat de amoniu (pe oțel 10 NC 130) .

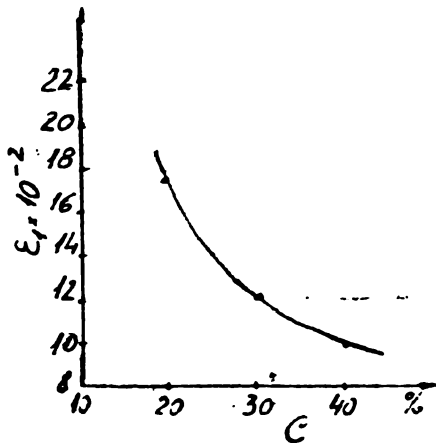
Relația dedusă din această diagramă are forma :

$$\alpha = \epsilon_1 \cdot \Delta t^{0,72}$$

în care : ϵ_1 este un coeficient care depinde de concentrația soluției.

Fig. 35 - Dependența coeficientului

ϵ_1 de concentrația
soluțiilor de sulfat de
amoniu.



Din diagrama (figura 35), care redă variația lui ϵ_1 în
funcție de concentrație, se poate stabili relația :

$$\epsilon_1 = 1,96 \cdot 10^4 \cdot c^{-0,81}$$

valabilă pentru concentrațiile de 30 - 40%.

Ecuția globală pentru calculul coeficientului α , în
funcție de Δt , va fi deci :

- pentru concentrația de 10% :

$$\alpha = 2,045 \cdot 10^3 \cdot \Delta t^{0,72}$$

- pentru concentrațiile de 20 - 40% este :

$$\alpha = 1,96 \cdot 10^4 \cdot c^{-0,81} \cdot \Delta t^{0,72}$$

Deoarece soluțiile obținute în procesul tehnologic al
sulfamatului de amoniu, care urmează a fi concentrate prin
evaporare, conțin și sulfat de amoniu, este necesar să se cunoască
valorile coeficientului de transfer de căldură la fierberea
acestui amestec. Măsurătorile experimentale s-au efectuat la
un amestec de 1:1 (în greutate) de sulfamat de amoniu și sulfat
de amoniu.

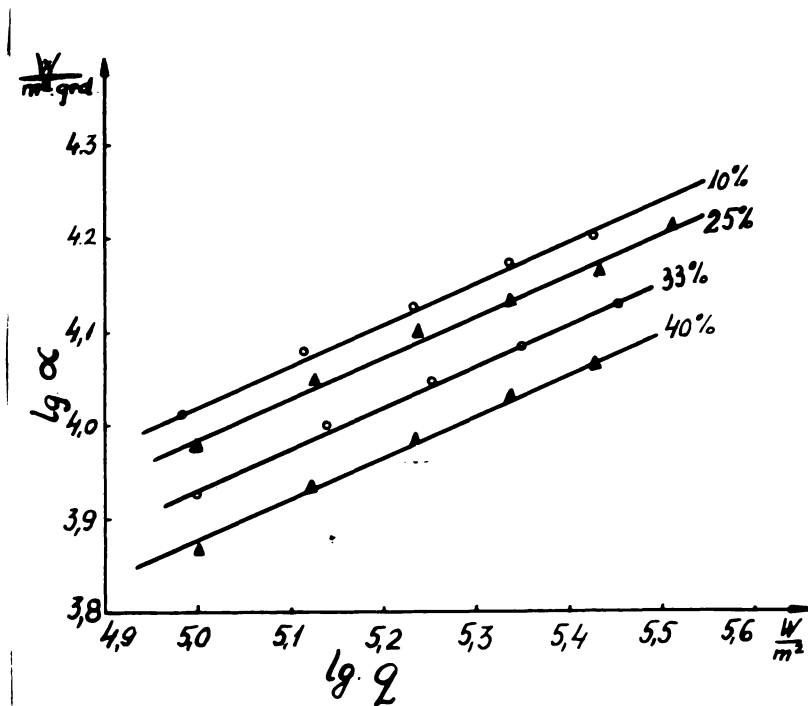


Fig. 36 - Variația lui α în funcție de q , la presiunea de 100 mm Hg, pentru soluțiile apoase ale amestecului de sulfat de și sulfat de amoniu, în raport 1:1 (pe oțel inoxidabil 10 NC 180).

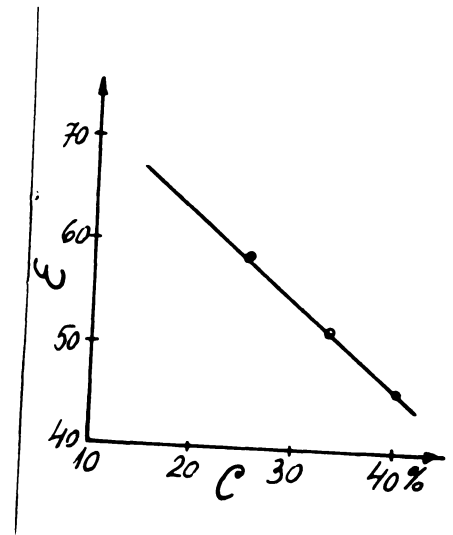


Fig. 37 - Dependența coeficientului E de concentrația soluțiilor amestecului de sulfat și sulfat de amoniu.

Pentru amestecul de sulfat și sulfat de amoniu, dependența coeficientului α , de încălzirea termică q , a suprafeței încălzitoare (oțel inoxidabil 10 NC 180), este dată în figura 36. Pe baza acestor date experimentale se poate deduce o relație de formă :

$$\alpha = E \cdot q^{0,443}$$

în care E este un coeficient dependent de concentrație. Această dependență este reprezentată în figura 37.

Ecuația dreptei obținute pentru domeniul de concentrație de 25 - 40% este :

$$\alpha = 79,4 - 0,853 \cdot C$$

iar ecuațiile pentru calculul coeficientului de transfer de căldură α , la fierbere, vor fi :

- pentru soluția de 10% :

$$\alpha = 63,8 \cdot q^{0,443}$$

- pentru soluțiile de 25 - 40% :

$$\alpha = (79,4 - 0,833 \cdot c) \cdot q^{0,443}$$

Reprezentând variația coeficientului de transfer de căldură α , la fierberea soluțiilor de sulfamat de amoniu, de sulfat de amoniu și de amestec în proporție de 1:1, în funcție de concentrație la încălzirea termică a suprafeței încălzitoare de 100.000 m^2 (figura 38), rezultă că valoarea coeficientului α , al amestecului este o mărime aditivă în limita erorilor experimentale.

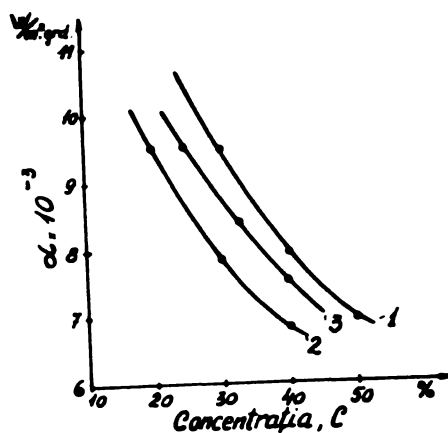


Fig. 38 - Variația lui α , în funcție de concentrația soluției de sulfamat de amoniu (1), sulfat de amoniu (2) și de amestec în raport 1:1 (3), la încălzirea termică de 100.000 m^2 și presiunea de 100 mm Hg (pe oțel inoxidabil 10 NC 150).

Pentru a completa datele cu privire la unele proprietăți fizice, am efectuat determinări pentru stabilirea densității relative a soluțiilor de sulfamat de amoniu, de diferite concentrații, la temperatura de 20°C (figura 39), precum și temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfat de amoniu în funcție de presiune. Datele experimentale pentru soluțiile de sulfat de

amoniu, in figura 40, la diferite concentrații.

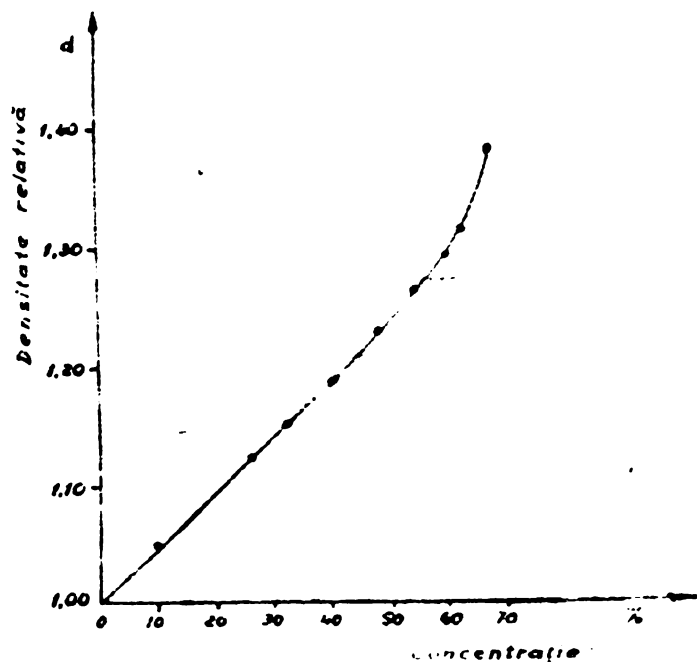


Fig. 39 - Densitatea relativă a soluțiilor de sulfat de amoniu, în funcție de concentrație, la temperatura de 20°C .

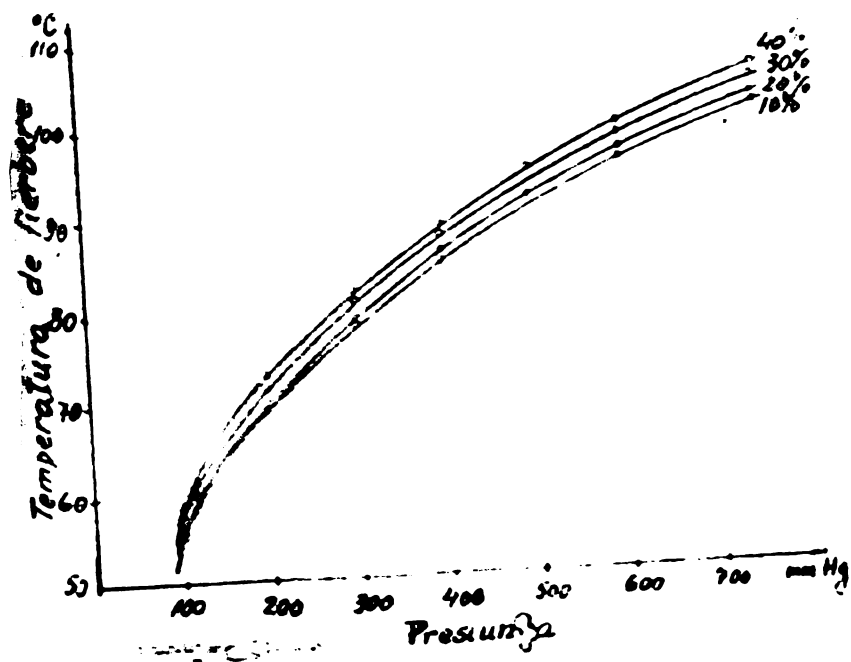
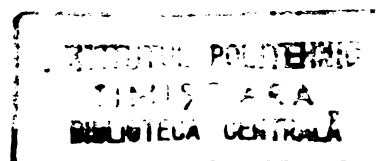


Fig. 40 - Temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfat de amoniu, în funcție de presiune.

**2.- Presiunea de vapori la temperatura de fierbere a
soluțiilor de sulfanat de amoniu. Calculul
căldurii de vaporizare**

Procesul de evaporare al soluțiilor de sulfanat de amoniu și în general al tuturor soluțiilor, necesită cunoașterea dependenței între presiunea de vapori și temperatura de fierbere. Această dependență a fost cercetată experimental de către K. Sasaki și L. Uclida /15/ pentru soluții saturate de sulfanat de amoniu, în intervalul de temperatură 11 - 45°C. Datele prezentate însă, nu sînt suficiente pentru calculul instalațiilor de evaporare ale soluțiilor de sulfanat de amoniu, deoarece nu cuprind valorile presiunii de vapori la temperaturile de fierbere ale acestor soluții. Stabilirea pe cale teoretică a dependenței între presiunea de vapori și temperatura de fierbere, este posibilă cu precizie numai pentru soluții diluate, pentru soluții concentrate, cum se folosesc în procesele tehnologice curente, datele obținute prin calcul sînt afectate de erori mari. Din această cauză a fost necesar să întreprind determinări experimentale, în instalația utilizată pentru stabilirea coeficientului parțial de transfer de căldură la fierbere, a dependenței dintre presiunea de vapori și temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfanat de amoniu.

Am efectuat determinări de dependență între presiunile de 760, 600, 500, 400, 300, 200 și 100 mm Hg și temperatura corespunzătoare pentru soluții de sulfanat de amoniu de diferite concentrații. Datele experimentale obținute sînt prezentate în figura 41.



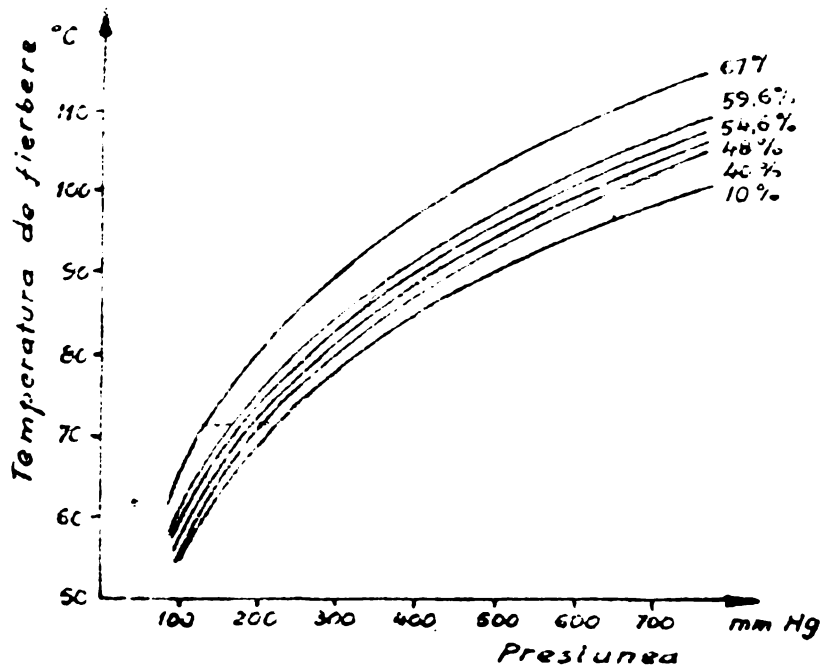


Fig. 41 - Dependența între presiunea de vapori și temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfamat de amoniu de diferite concentrații

Utilizând relația lui Clausius - Clapeyron :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta i_{\text{vap}}}{RT^2}$$

se calculat dependența între $\ln P$ și $1/T$, în vederea linearizării curbelor prezentate în figura 41. S-au obținut astfel dreptele prezentate în figura 42.

Din figura 42 se observă buna concordanță a datelor experimentale, privind dependența între presiunea de vapori și temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfamat de amoniu, de diferite concentrații.

Prin integrarea relației Clausius - Clapeyron, se poate calcula căldura de vaporizare Δi_{vap} a soluțiilor de sulfamat de amoniu, de diferite concentrații, într-un anumit interval de presiune P_1 și

P_2 , respectiv $1/T_1$ și $1/T_2$:

$$\Delta \Pi_{\text{vap}} = R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

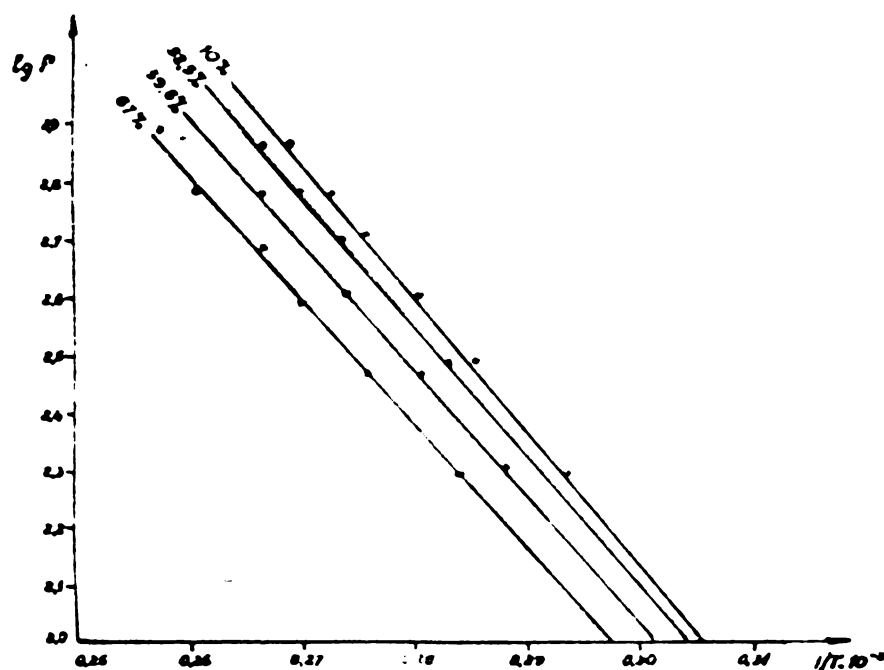


Fig. 42 - Dependența între logaritmul presiunii de vapori și inversul temperaturii absolute de fierbere a soluțiilor de sulfamat de amoniu de diferite concentrații .

Calculul căldurii de vaporizare Δi_{vap} pentru diferite intervale de presiune și pentru soluții de sulfamat de amoniu de diferite concentrații, l-am efectuat la un calculator electronic IRIS-50.

Programul de calcul, precum și rezultatele obținute sînt prezentate mai jos.

PRINT 81

81 FORMAT (10 I, 'P(1)', 10X, 'P(2)', 15X, 'T(1)', 9X, 'T(2)', 10X
'HVAP', 20X, '(PRES IN MM COL HG SI TEMP IN GRADE CELS)'
CALL SUBL

PRINT 82

82 FORMAT (25X, 'CONCENTRATIA = 10 PROC GREUT*')

CALL SUBL

CALL H (75., 69., 100., 200., HV)

CALL H (69., 78., 200., 300., HV)

CALL H (78., 84.8, 300., 400., HV)

CALL H (84.8, 90.4, 400., 500., HV)

CALL H (90.4, 95., 500., 600., HV)

CALL H (95., 100.8, 600., 750., HV)

CALL SUBL

PRINT 83

83 FORMAT (25X, 'CONCENTRATIA = 32,5 PROC GREUT*')

CALL SUBL

CALL H (56.9, 70.9, 100., 200., HV)

CALL H (70.9, 80., 200., 300., HV)

CALL H (80., 86.9, 300., 400., HV)

CALL H (86.9, 92.8, 400., 500., HV)

CALL H (92.8, 97.7, 500., 600., HV)

CALL H (97.7, 103.4, 600., 740., HV)

CALL SUBL

PRINT 84

84 FORMAT (25X, 'CONCENTRATIA = 59,6 PROC GREUT*')

CALL SUBL

CALL H (60.6, 74.8, 100., 200., HV)

CALL H (74.8, 84.8, 200., 300., HV)

CALL H (84.8, 91.4, 300., 400., IV)

CALL H (91.4, 97.4, 400., 500., IV)

CALL H (97.4, 102.2, 500., 600., IV)

CALL H (102.2, 108.7, 600., 745., IV)

CALL SUBL

PRINT 85

85 FORMAT (25X, 'CONCENTRATIA = 67,0 PROG. GRIND')

CALL SUBL

CALL H (64., 79.7, 100., 200., IV)

CALL H (79.7, 89.8, 200., 300., IV)

CALL H (89.8, 97.1, 300., 400., IV)

CALL H (97.1, 102., 400., 500., IV)

CALL H (102., 108., 500., 600., IV)

CALL H (108., 114., 600., 760., IV)

CALL SUBL

END

SUBROUTINE H (T1, T2, P1, P2, IV)

P1S1 = 10000./76. * P1

P2S2 = 10000./76. * P2

HF = 8925. * (ALOG(P2S2) - ALOG(P1S1) / (1./273. * T1) - 1 / (273. * T2))

PRINT 81, P1, P2, T1, T2, IV

81 FORMAT (9X, F5.1, 9X, F5.1, 14X, F5.1, 8X, F5.1, 19X, E14.6)

RETURN

END

SUBROUTINE SUBL

DATA SEH /18/

DIMENSION S(120)

DO 10 I = 1, 120

```

10 S(I) = SLEN
   PRINT S1, S
S1  FORMAT (2X, 120 A1)
   RETURN
   END
    
```

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 16.

Tabela 16

Presiunea în mm col Hg și temperatura în grade Cels.					
P(1)	P(2)	T(1)	T(2)	H _{vap}	H _{vap} calie
1.	2.	3.	4.	5.	6.
CONCENTRAȚIA = 10 PROC. GHEUȚ.					
100.0	200.0	55.0	69.0	.461000E+08	
200.0	300.0	69.0	78.0	.449000E+08	
300.0	400.0	78.0	84.8	.441000E+08	0,444x10 ⁸
400.0	500.0	84.8	90.4	.430000E+08	
500.0	600.0	90.4	95.0	.440000E+08	
600.0	750.0	95.0	100.8	.440000E+08	

CONCENTRAȚIA = 32.5 PROC. GHEUȚ.					

100.0	200.0	56.9	70.9	.467000E+08	
200.0	300.0	70.9	80.0	.449000E+08	
300.0	400.0	80.0	86.9	.440000E+08	0.436.10 ⁸
400.0	500.0	86.9	92.8	.414000E+08	
500.0	600.0	92.8	97.7	.419000E+08	
600.0	740.0	97.7	103.4	.426000E+08	

1.	2.	3.	4.	5.	6.
CONCENTRATIA = 59.6 PROC. GREUT.					
100.0	200.0	60.6	74.8	.470000E+08	
200.0	300.0	74.8	84.8	.419000E+08	
300.0	400.0	84.8	91.4	.472000E+08	0.476x10 ^B
400.0	500.0	91.4	97.4	.417000E+08	
500.0	600.0	97.4	102.2	.438000E+08	
600.0	745.5	102.2	108.7	.397000E+08	
CONCENTRATIA = 67.0 PROC. GREUT.					
100.0	200.0	64.0	79.7	.436000E+08	
200.0	300.0	79.7	89.8	.427000E+08	
300.0	400.0	89.8	97.1	.439000E+08	0.445x10 ^B
400.0	500.0	97.1	102.0	.525000E+08	
500.0	600.0	102.0	108.0	.360000E+08	
600.0	760.0	108.0	114.0	.483000E+08	

Din datele prezentate în tabela 16 se observă o uniformitate satisfăcătoare a valorilor căldurii de vaporizare, ΔR_{vap} , pentru concentrații mici de sulfamat de amoniu. La soluții saturate, fluctuațiile de valori ale căldurii de vaporizare sînt foarte mari, întrecînd uneori 20% valoarea medie. Aceste date dispuse se datoresc erorilor experimentale de citire a temperaturilor de fierbere. În special la soluții concentrate, fierberea are loc cu supraîncălziri locale și răbufniri de lichid, ceea ce face ca temperatura reală de fierbere să nu fie apropiată de cea înregistrată de termometru.

Pentru a ajunge la valori mai uniforme a căldurilor de vaporizare, se rectificat temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfacet de amoniu cu ajutorul diagramei $\log P$, în funcție de $1/T$ (figura 42 trasată la scară mărită). Introducând aceste noi valori ale temperaturii de fierbere în programul de calcul, se obținut pentru căldurile de vaporizare valorile din tabelul 17.

Tabela 17

Presiunea în mm Hg, temperatura în grade Cels.					
P(1)	P(2)	T(1)	T(2)	H_{vap}	H_{vap} calie
1.	2.	3.	4.	5.	6.
CONCENTRAȚIA = 10 PROC. GREUT.					
100.0	200.0	54.9	69.3	.449000E+08	
200.0	300.0	69.3	78.0	.465000E+08	
300.0	400.0	78.3	84.8	.441000E+08	
400.0	500.0	84.8	90.4	.430000E+08	0.448×10^8
500.0	600.0	90.4	95.0	.460000E+08	
600.0	750.0	95.0	100.0	.440000E+08	
CONCENTRAȚIA = 32.5 PROC. GREUT.					
100.0	200.0	57.7	71.3	.482000E+08	
200.0	300.0	71.3	80.4	.450000E+08	
300.0	400.0	80.4	87.2	.447000E+08	
400.0	500.0	87.2	92.8	.436000E+08	0.444×10^8
500.0	600.0	92.8	97.7	.419000E+08	
600.0	740.0	97.7	103.4	.426000E+08	

1.	2.	3.	4.	5.	6.
CONCENTRAȚIA = 59.6 PROC. GREUT.					
100.0	200.0	59.5	74.9	.435000E+08	
200.0	300.0	74.8	84.3	.419000E+08	
300.0	400.0	84.8	91.4	.472000E+08	
400.0	500.0	91.4	97.4	.417000E+08	0.439x10 ⁸
500.0	600.0	97.4	102.9	.438000E+08	
600.0	745.5	102.9	107.8	.450000E+08	
CONCENTRAȚIA = 67.0 PROC. GREUT.					
100.0	200.0	63.8	79.6	.433000E+08	
200.0	300.0	79.6	89.6	.431000E+08	
300.0	400.0	89.6	97.0	.433000E+08	
400.0	500.0	97.0	102.8	.444000E+08	0.435x10 ⁸
500.0	600.0	102.8	107.9	.425000E+08	
600.0	760.0	107.9	114.4	.446000E+08	

După cum era și de așteptat, valorile căldurilor de vaporizare, calculate cu temperaturile citite de pe graficul din figura 42, sînt mult mai omogene. Media aritmetică a căldurilor de vaporizare, pentru soluții de sulfat de amoniu de diferite concentrații, respectă regularitate și anume scade cu creșterea concentrației soluției.

O altă modalitate de a lineariza curbale de dependență între presiunea de vapori și temperatura de fierbere se poate realiza cu ajutorul diagramei Dühring /123/. Diagrama Dühring reprezintă dependența între temperaturile de fierbere a soluțiilor de diferite concentrații și temperatura de fierbere a apei, la aceeași presiune și se înfățișează în figura 43.

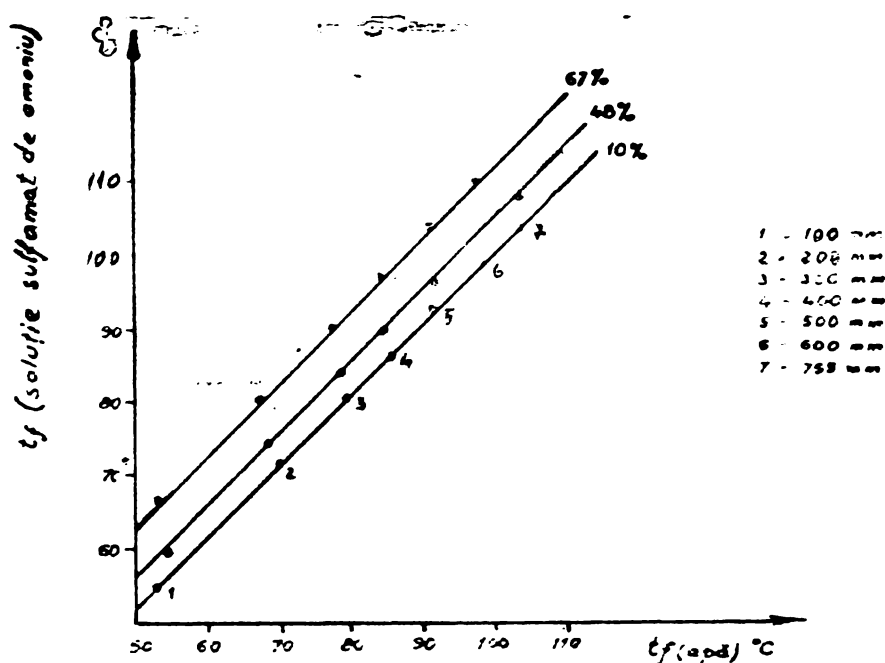


Fig. 43 - Dependența între temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfamat de amoniu de diferite concentrații și temperatura de fierbere a apei la aceeași presiune.

Pentru calculul instalațiilor de evaporare, este necesar să se cunoască și dependența dintre temperatura de fierbere a soluțiilor și concentrația lor la o anumită presiune. În cazul evaporării soluțiilor de sulfamat de amoniu, este necesar ca presiunea să fie cât mai mică, pentru ca temperatura de fierbere a soluțiilor să nu depășească 80°C , la care ar apărea pericolul deosecirii sării. În figura 44 se reprezintă dependența între temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfamat de amoniu și concentrația lor la presiunea de 100 mm Hg.

Din această curbă se observă că dependența între temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfamat de amoniu și concentrația la presiunea de 100 mm Hg, este relativ complicată,

este greu de stabilit o relație matematică a temperaturii, în funcție de concentrație, de forma $t = f(c)$.

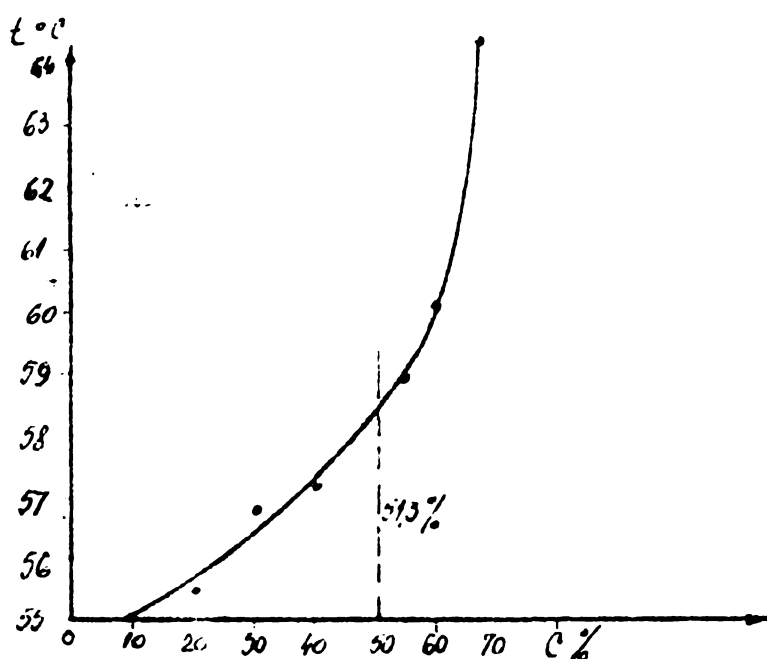


Fig. 44 - Dependența între temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfurat de arseniu și concentrația lor la 100 mg Hg.

Din această cauză s-a trasat curba de dependență între logaritmul temperaturii de fierbere și logaritmul concentrației. Această curbă este înfățișată în figura 45.

După cum se observă din figura 45, se pot obține rezultate satisfăcătoare, dacă se consideră această dependență liniară în două intervale distincte de concentrație și anume: pentru soluții de sulfurat de arseniu cu concentrația cuprinsă între 0 și 51,3%, dependența $t = f(c)$, ia forma:

$$t_2 = 48,5 c^{0,0433}$$

iar pentru soluții cu concentrația sulfuratului de arseniu cuprinsă între 51,3 și 69%, dependența $t = f(c)$, are valoarea 1

$$t_f = 7,85 C^{0,5}$$

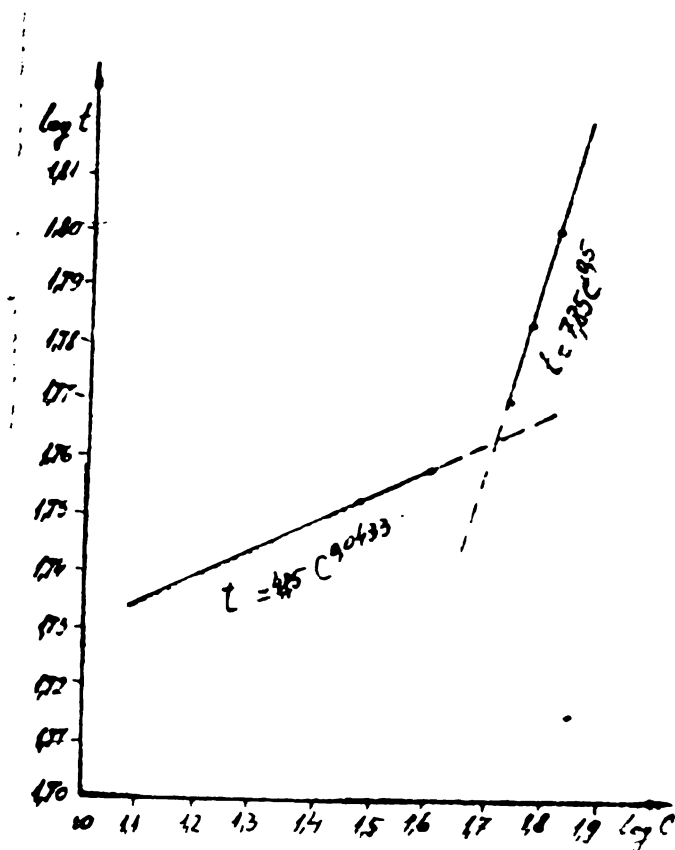


Fig. 45 - Diagrama logaritmică a dependenței între temperatura de fierbere și concentrație, a soluțiilor de sulfamat de amoniu, la presiunea de 100 mm Hg .

Toate aceste grafice și relații pot furniza datele necesare calculului evaporatoarelor de sulfamat de amoniu.

3.- Calculul rezistențelor termice la instalațiile de evaporare a soluțiilor de sulfamat de amoniu.

Determinarea suprafeței necesare a instalațiilor de evaporare a unei soluții de sulfamat de amoniu, în vederea concentrării și cristalizării, necesită cunoașterea coeficienților

tului total de transfer de căldură K :

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c} + \frac{\delta_p}{\lambda_p} + \frac{1}{\alpha_f}}$$

în care :

- K - coeficientul total de transfer de căldură, $\text{W/s}^2 \cdot \text{grad}$;
- α_c - coeficient parțial de transfer de căldură la condensarea vaporilor, $\text{W/s}^2 \cdot \text{grad}$;
- α_f - coeficient parțial de transfer de căldură la fierbere a soluției de sulfanest de amoniu, $\text{W/s}^2 \cdot \text{grad}$;
- δ_p - grosimea peretelui tuburilor încălzitoare, m ;
- λ_p - coeficientul de conductibilitate termică a peretelui, $\text{W/m} \cdot \text{grad}$.

Având coeficientul total de transfer de căldură, se determină suprafața S de transfer :

$$S = \frac{Q}{K \Delta t_{ut} \cdot \tau}$$

în care :

- Q - căldură transmisă, J ;
- Δt_{ut} - diferența utilă de temperatură, grad ;
- τ - timpul de evaporare, s .

Pentru calculul coeficientului parțial de transfer de căldură, la condensare α_c există formule teoretice aproximative. La determinarea lui α_c pentru condensarea în interiorul țevilor orizontale, se poate lua α_c egal cu cel obținut la condensarea vaporilor pe suprafațe exterioare $120/\text{s}$

$$\alpha_0 = 0,72 \sqrt[4]{\frac{r \rho^2 \lambda^3}{\eta \Delta t_0 d_1}} = 1,28 \sqrt[4]{\frac{r \rho^2 \lambda^3}{\eta \Delta t_0 d_1}}$$

in care :

d_1 - diametrul interior al țevii, m .

ρ - accelerația gravitației, m/s^2 ,

r - căldura de condensare, J/kg ,

Δt_0 - diferența de temperatură între temperatura t_v a vaporilor care se condensează și temperatura peretelui t_{p_0} de partea vaporilor, grad ,

λ - coeficientul de conductibilitate termică a peliculei de condensat, $W/m.grad$,

η - viscozitatea dinamică a condensatului, $kg/m.s$,

ρ - densitatea condensatului, kg/m^3 .

In această formulă r se ia la temperatura de condensare, iar celelalte valori la temperatura medie, t_{mp} a peliculei de condensat :

$$t_{mp} = \frac{t_{pa} + t_a}{2}$$

Pentru vaporii de apă care se condensează introducând constantele fizice respective, relația coeficientului parțial de transfer de căldură la condensare α_0 devine :

$$\alpha_0 = 2,04 A \sqrt[4]{\frac{r}{d_1 \cdot \Delta t}}$$

$$\text{in care : } A = 1,28 \sqrt[4]{\frac{\rho^2 \lambda^3}{\eta}}$$

Calculul transferului de căldură necesită exprimarea relației $A = f(t)$, sub forma unei ecuații simple. In acest scop s-a trasat graficul dependenței $A = f(t)$, reprezentat in

figura 46. Curba obținută astfel se poate exprima cu greu printr-o ecuație matematică. Din această cauză, s-a trasat dependența logaritmică a acestor două valori și s-a obținut o dreaptă prezentată în figura 47. Ecuația acestei drepte în intervalul $40 - 120^{\circ}\text{C}$ este :

$$A = 52,9 t^{0,266}$$

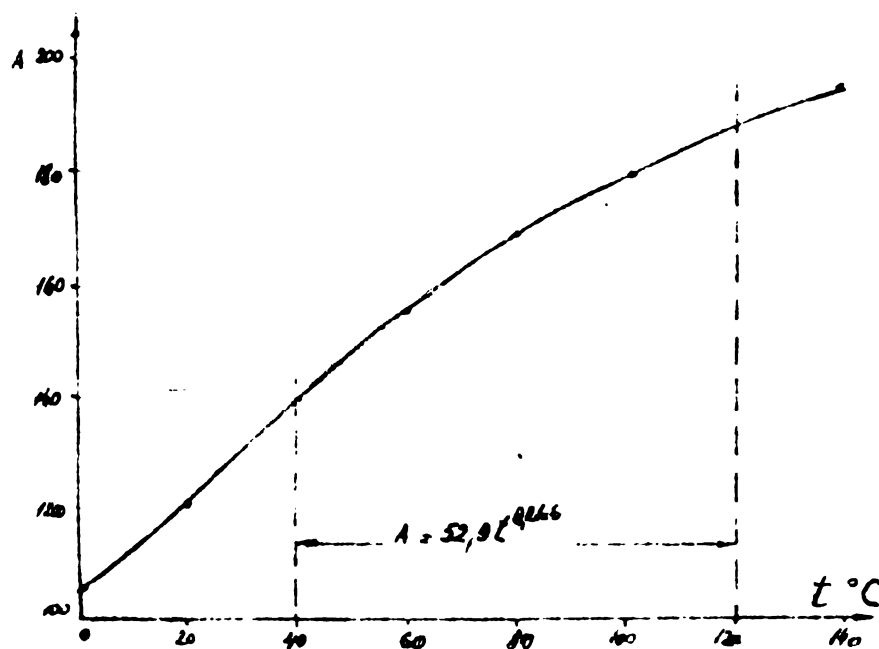


Fig. 46 - Dependența constantei A în funcție de temperatură

Existența termiei de partea condensării este egală cu inversul coeficientului parțial de transfer de căldură la condensare.

Cantitatea de căldură Q_0 transferată prin pelicula de condensat este :

$$Q_0 = 52,9 \left(\frac{t_g + t_{pe}}{2} \right)^{0,266} \cdot \sqrt[4]{\frac{2,26 \cdot 10^6}{0,037(t_g - t_{pe})}} \cdot (t_g - t_{pe}) \cdot S_1 \cdot Z$$

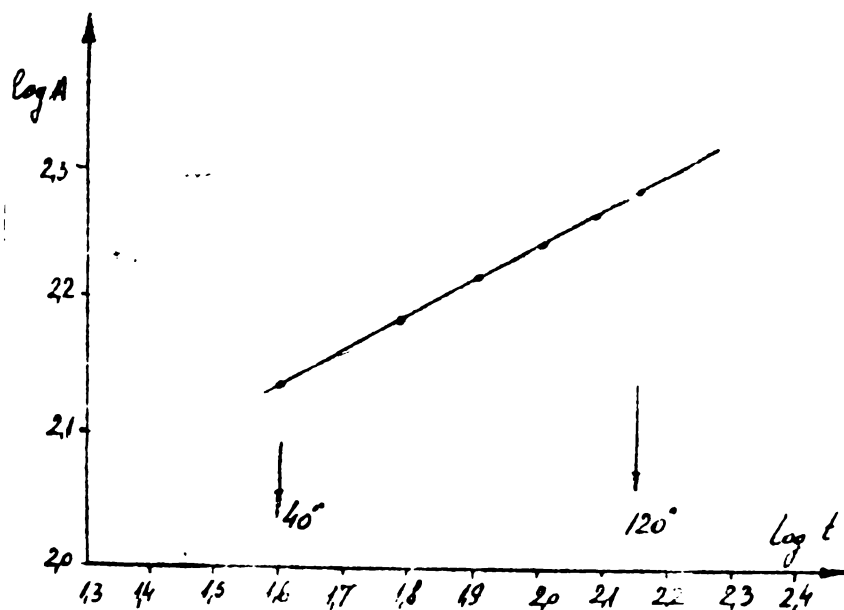


Fig. 47 - Dependența constantei A în funcție de t în coordonate logaritmice .

În cazul calculului efectiv s-a admis temperatura de condensare $t = 100^{\circ}\text{C}$, tubul încălzitor confecționat din oțel inoxidabil 18-8 cu $\lambda = 17,5 \text{ W/m}\cdot\text{grd}$ și diametrul $42 \times 2,5 \text{ m}$.

Scrind formula de mai sus :

$$Q_0 = 9890 (t_{pe} + 100)^{0,266} (100 - t_{pe})^{0,75}$$

Cantitatea de căldură trecută prin peretele tubului încălzitor este :

$$Q_0 = \frac{\lambda D}{\delta D} (t_{pe} - t_{pr}) S_1 \cdot Z = 7000 (t_{pe} - t_{pr}) \cdot Z$$

Cantitatea de căldură trecută de la tubul încălzitor la soluția de fierbe, se determină folosind una din formulele pentru α_{pr} determinate experimental în încercarea de față.

În cazul calculului efectiv, s-a utilizat formula indicată anterior ; valabilă pentru soluții de sulfamat de amoniu de concentrație 30 - 67% :

$$\alpha_f = 5,92 \times 10^4 c^{-1,025} \Delta t_f^{0,688}$$

în care :

c - concentrația sulfamatului de amoniu în soluție, % cași,
 Δt - diferența între temperatura peretelui t_{pf} și temperatura de fierbere a soluției, t_f , °C .

Temperatura de fierbere t_f , în dependență de concentrația c , s-a determinat experimental și se poate exprima cu următoarele relații :

$$t_f = 48,5 c^{0,0473}$$

pentru soluții cu un conținut de 0 - 51,3 % sulfamat de amoniu

$$t_f = 7,85 \cdot c^{0,5}$$

pentru soluții cu un conținut de sulfamat de amoniu mai mare de 51,3%.

Cantitatea de căldură Q_f transmisă de la perete la soluția care se concentrează este :

$$Q_f = 5,92 \cdot 10^4 \cdot c^{-1,025} (t_{pf} - t_f)^{1,688} \cdot S \cdot \tau$$

În regiile staționare de evaporare, cele trei cantități de căldură, scrise mai sus, sînt egale :

$$Q_0 = Q_p = Q_f$$

Exprimate în egalitățile de mai sus căldurile respective pentru concentrația $c = 30 - 67\%$:

$$Q_c = 0,787 \times 10^4 (t_{pc} + t_c)^{0,266} (t_c - t_{pc})^{0,75} =$$

$$Q_p = 0,7 \times 10^4 (t_{pc} - t_{pf}) =$$

$$Q_f = 0,592 \times 10^5 \cdot 30^{-1,025} (t_{pf} - t_f)^{1,688}$$

Temperatura de fierbere t_f a soluției de sulfanat de amoniu de 30%, la presiunea de 100 mm Hg, este $56,7^\circ\text{C}$, iar temperatura de condensare t_c a vaporilor se admite 100°C :

$$Q_f = 0,592 \times 10^5 \times 30^{-1,025} (t_{pf} - 56,7)^{1,688} \cdot s \cdot z$$

$$Q_f = 1,813 \times 10^3 (t_{pf} - 56,7)^{1,688} \cdot s \cdot z$$

Aceleași relații cu datele de mai sus :

$$\begin{aligned} 0,787 \times 10^4 (t_{pc} + t_c)^{0,266} (t_c - t_{pc})^{0,75} &= 0,7 \cdot 10^4 (t_{pc} - t_{pf}) = \\ &= 1,813 \times 10^3 (t_{pf} - 56,7)^{1,688} \end{aligned}$$

Din a doua egalitate se exprimă valoarea t_{pc} în funcție de t_{pf} :

$$t_{pc} = t_{pf} + 0,2555 (t_{pf} - 56,7)^{1,688}$$

Din prima egalitate se găsește t_{pf} în funcție de t_{pc} :

$$t_{pf} = t_{pc} - 1,12 (t_{pc} + 100)^{0,266} (100 - t_{pc})^{0,75}$$

Combinând expresiile de mai sus, se obține o relație care cuprinde numai pe t_{pc} :

$$0,2555 \left[t_{pc} - 1,12(t_{pc} + 100)^{0,266} (100 - t_{pc})^{0,75} - 56,7 \right]^{1,688} - 1,12 (t_{pc} + 100)^{0,266} (100 - t_{pc})^{0,75} = 0$$

Rezolvarea acestei ecuații transcendente, se poate face separând doi termeni y_1 și y_2 :

$$y_1 = 1,12 (t_{pc} + 100)^{0,266} (100 - t_{pc})^{0,75}$$

$$y_2 = 0,255 \left[t_{pc} - 1,12(t_{pc} + 100)^{0,266} (100 - t_{pc})^{0,75} - 56,7 \right]^{1,688}$$

În expresiile de mai sus, se dau diferite valori lui t_{pc} cuprinse între t_f și t_o și se calculează y_1 și y_2 , indicate în tabelul 18.

Tabela 18

t_{pc}	y_1	y_2
60	68,7	-293
70	56,3	-145
80	42,2	-36,4
90	25,5	8,25

Pentru găsirea soluției, se reprezintă grafic $y_1(t_{pc})$ și $y_2(t_{pc})$, curbele din figura 48.

Soluția se găsește în apropierea valorii de 94°C .

Pentru găsirea soluției exacte, s-a folosit calculatorul electronic IRIS-50, dând valori din 0,2 în $0,2^\circ\text{C}$, între temperatura de 92°C și 94°C .

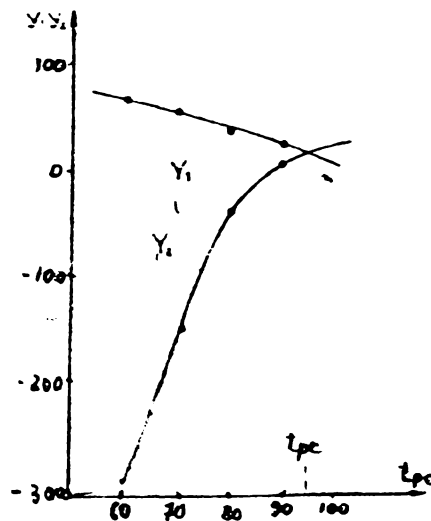


Fig. 48 - Rezolvarea grafică a valorii t_{pc}

Programul după care s-au calculat valorile y_1 și y_2 este dat mai jos :

```
PRINT 82
82  FORMAT (11X, 'TPC', 7X, 'Y1', 10X, 'Y2')
    READ 51, TPC1
51  FORMAT (F6.2)
    TPC = TPC1
1   Y1 = 1.12 * (TPC + 100) ** 0.266 * (100. - TPC) ** 0.75
    Y2 = .255 * (TPC - 1.12 * (TPC + 100) ** 0.266 * (100. - TPC) **
        0.75 - 56.7) ** 1.688
    PRINT 81, TPC, Y1, Y2
81  FORMAT (9X, F6.2, 6X, F7.2, 5X, G14.5)
    TPC = TPC + 0.2
    IF (TPC - 94.) 1.1.2
2   STOP
END
```

Datele de calcul sînt prezentate în tabela 19.

Tabela 19

TPC	Y1	Y2
92.00	21.57	21.253
92.20	21.17	22.812
92.40	20.77	24.455
92.60	20.36	26.153
92.80	19.96	27.906
93.00	19.54	29.714
93.20	19.13	31.578
93.40	18.71	33.499
93.60	18.29	35.477
93.80	17.86	37.512
94.00	17.43	39.606
94.20	17.00	41.760

Din valorile de mai sus, se ia temperatura $t_{pc} = 92,10^{\circ}\text{C}$, pentru care y_1 este aproximativ egal cu y_2 . Datele obținute prin calcul automat, mărește mult precizia calculului grafic.

Substituind valoarea t_{pc} , găsită prin calcul, în ecuația lui t_{pf} scrisă mai înainte, se obține valoarea $t_{pf} = 71,02^{\circ}\text{C}$.

Rezistențele termice corespunzătoare, se pot obține din diferențele de temperatură $\Delta t_c = t_c - t_{pc}$; $\Delta t_p = t_{pc} - t_{pf}$ și $\Delta t_f = t_{pf} - t_f$. Înlocuind valorile respective :

$$t_f = 14,32^\circ = 0,550 \text{ frac\cete de rezisten\cete termic\cete}$$

$$t_p = 21,08^\circ = 0,486 \text{ " " " "}$$

$$t_c = 7,9^\circ = 0,182 \text{ " " " "}$$

Din datele mai sus se observ\cete, c\cete valoarea rezisten\cetei termice de partea lichidului \cete fierbere, este comparabil\cete cu rezisten\cetea termic\cete a peretelui. Coeficientul par\ceteial de transfer de c\caldur\cete la fierbere, se poate m\ceteri prin recircularea for\ceteat\cete a lichidului, dar efectul este mic\ceteorat datorit\cetei rezisten\cetei termice a peretelui, care f\ceter\cete de uzuri sau coroziune, reprezint\cete 48,6\cete din rezisten\cetea termic\cete total\cete.

Concluzia practic\cetei este, c\cete orice tip de evaporator func\ceteioneaz\cete satisf\cetector \cete cazul dat. Doar se mic\ceteoreaz\cete coeficientul par\ceteial de transfer de c\caldur\cete la condensare, a\cetea cum este ^{cazul} obi\ceteșnuit \cete practic\cete pentru vaporii care con\cetein gaze necondensabile, coeficientul total de transfer de c\caldur\cete al evaporatorului, nu se mai poate modifica semnificabil prin alegerea altui tip de evaporator.

CAPITOLUL VII

OBTINEREA ÎN INSTALAȚII DE LABORATOR ȘI PILOT A IMIDOSULFONATULUI DE DIAMONIU, HIDROLIZA PRODUSULUI OBTINUT.

Imidosulfonatul de diamoniu este componentul principal în produsele de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac. Din studiile efectuate de S. Uchida și colaboratorii /56, 73-75/, se constată că se poate utiliza trioxidul de sulf provenit din sobele de oxidare catalitică, a bioxidului de sulf (gaze cu conținut de cca 7% SO_2), în reacție cu amoniacul gazos, fără ca acest lucru să dăuneze asupra calității produselor de reacție. Trebuie însă, să se țină seama că umiditatea reactanților duce la creșterea conținutului de sulfat de amoniu în produsele de reacție. Gazele cu bioxid de sulf, înainte de a intra în soba de oxidare, se purifică și se usucă și deci pot fi utilizate în reacția cu amoniacul. Amoniacul se utilizează în reacție sub formă gazoasă și deci se aduce în recipiente la sursa de trioxid de sulf.

Succintele date din literatură /92, 127/, privind instalația în care se poate realiza această reacție, recomandă o cameră de reacție înaltă, care să asigure menținerea temperaturii pe la $170^{\circ}C$ și să permită evacuarea continuă a produsului de reacție solid. Gazele se introduc separat, prin niște orificii la partea superioară a camerei de reacție.

1.- Încercări de laborator

Primele încercări în vederea realizării acestei reacții

le-am efectuat într-o instalație mică de laborator. Aceasta constă dintr-un tub de sticlă cu diametrul de 36 mm și înălțimea de 500 mm, așezat vertical (figura 49).

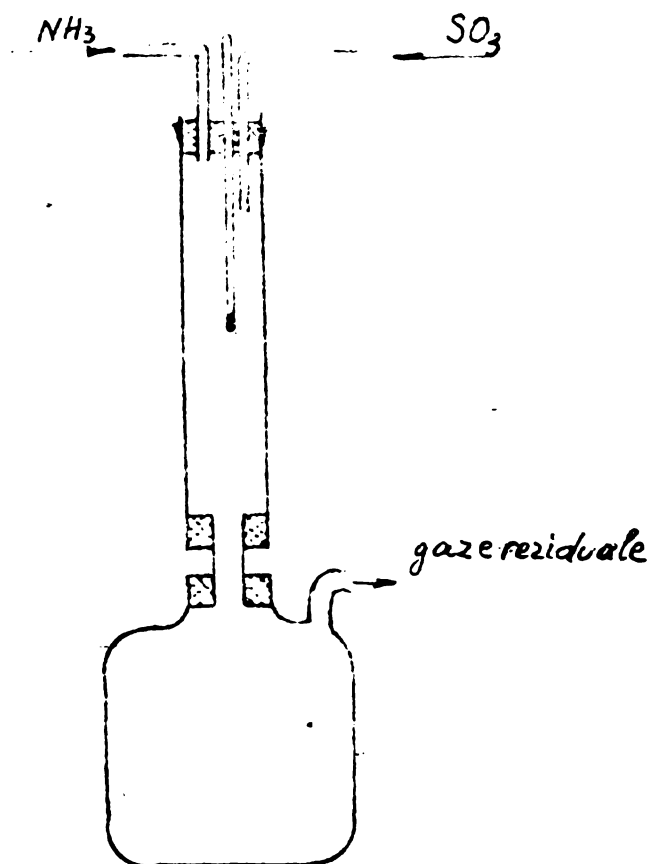


Fig. 49

La partea inferioară a tubului se așează un balon de sticlă cu două gâturi, unul se leagă de cilindru, iar prin al doilea se evacuează gazele reziduale. Cilindrul se închide la partea superioară cu un dop prevăzut cu trei orificii : unul pentru introducerea amoniacului gazos, al doilea pentru introducerea gazului cu trioxid de sulf și al treilea pentru introducerea unui termometru. Amoniacul se ia dintr-un recipient, iar debitul lui se măsoară cu un flowmetru cu mercur. Gazul cu trioxid de sulf se prepară într-o instalație de laborator, de

oxidare catalitică a bioxidului de sulf. Debitul trioxidului de sulf s-a luat ca produsul între debitul bioxidului de sulf și gradul de conversie (randamentul de oxidare a bioxidului de sulf în sobă a fost de 96%).

Ambele gaze se introduc în cilindru de reacție la temperatura camerei. Deoarece reacția este favorizată de un exces de amoniac, la pornirea instalației, se deschide întâi sursa de amoniac și apoi se introduce gazul cu trioxid de sulf. Chiar din primele clipe, când cele două gaze se întâlnesc, se formează o ceață densă, din care se depune pe pereții cilindrului și al balonului un praf alb. La o anumită grosime a stratului de praf, acesta se rupe și cade în buclă, la partea inferioară a instalației. Gazele reziduale se evacuează printr-un tub de cauciuc. După un anumit timp de funcționare a instalației, tubul de evacuarea gazelor reziduale se infundă cu produsul de reacție. Acest fapt a dus la concluzia, că balonul de 2 l este prea mic ca să poată asigura o micșorare suficientă a vitezei gazelor și deci, pentru a evita antrenarea particulelor din produsul de reacție.

În mod practic, s-a lucrat cu un debit de trioxid de sulf de $46 \text{ cm}^3/\text{minut}$, deoarece instalația de laborator pentru oxidarea bioxidului de sulf nu a permis obținerea de debite mai mari. În aceste condiții, temperatura maximă în tubul de reacție nu a depășit 80°C . Produsul de reacție se prezintă sub formă de pulbere fină, albă, care se aglomerează

Încercările efectuate în laborator au avut ca scop, urmărirea influenței raportului dintre trioxidul de sulf și amoniac, asupra compoziției produsului de reacție. În

accest scop, sa variat raportul între amoniac și trioxid de sulf între 1:1 și 4:1. Gazele reziduale evscuate, în cazul raportului amoniac:trioxid de sulf de 1:1 și 1,5:1, nu conțin amoniac și dau o reacție acidă față de turnesol. Gazele reziduale rezultate, când raportul dintre amoniac și trioxid de sulf depășește 2:1, sînt puternic alcaline. Soluțiile apoase ale produselor de reacție obținute, dacă raportul amoniac la trioxid de sulf este 1:1 și 1,5:1, au un pH acid, iar cele obținute dacă raportul este 2:1 și mai mare, au pH alcalin.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 20.

Tabela 20

Nr. crt.	NH_3 cm^3	SO_3 cm^3	Raport $\text{NH}_3:\text{SO}_3$	$\text{NH}(\text{SO}_3)_{1/2}$ %	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ %	NH_3 liber %
1.	46	46	1:1	20,1	16,4	62,5	-
2.	70	46	1,5:1	89,9	-	10,0	-
3.	95	46	2:1	88,2	-	10,1	0,8
4.	140	46	3:1	80,4	3,7	10,0	1,2
5.	190	46	4:1	74,8	6,4	12,0	5,3

Din datele prezentate în tabelă, se observă, că raportul optim între amoniac și trioxid de sulf este 1,5:1 și 2:1. Rapoarte mai mari între amoniac și trioxid de sulf, nu duc la mărirea randamentului în produse de reacție, ci duc la o pierdere nejustificată de amoniac, care se evacuează odată cu gazele reziduale.

2.- Instalații pilot

În vederea studierii condițiilor de reacție cu un debit mai mare de gaze, s-a folosit instalația prezentată în figura 50.

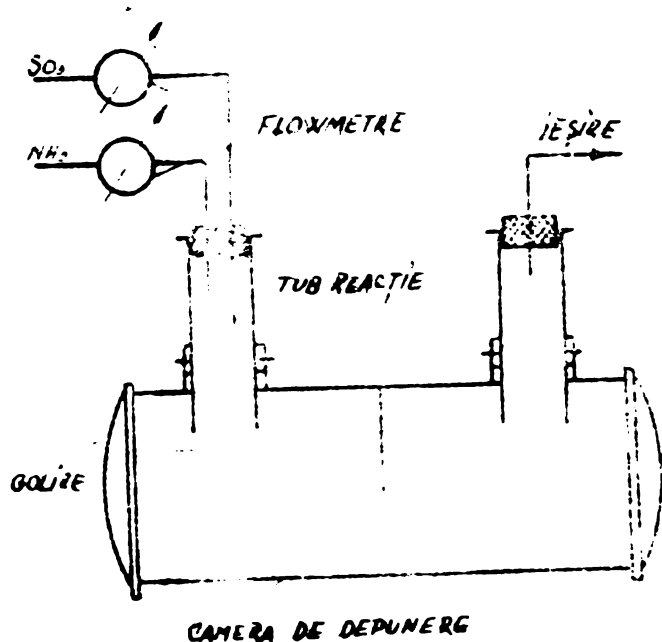


Fig. 50

Instalația constă din două tuburi de sticlă cu diametrul de 60 mm și lungimea de 500 mm, montate într-un cilindru orizontal din oțel, cu diametrul de 200 mm și lungimea de 400 mm. Cilindrul este compartimentat cu un perete picană, între tuburile de sticlă. Pe la partea superioară a unuia dintre cilindrii, se introduc gazele care urmează să reacționeze, cu precauția ca tubul ce aduce trioxidul de sulf să pătrundă mai adânc prin dopul care închide cilindrul. Prin dopul celui de-al doilea cilindru de sticlă se scot gazele

residuale. Debitale celor două gaze s-au măsurat cu flow-metre. Amoniacul s-a luat dintr-un recipient, iar trioxidul de sulf dintr-o instalație industrială de oxidare a bioxidului de sulf. Temperatura s-a înregistrat cu un termometru așezat în dopul cilindrului de reacție.

Temperatura din timpul reacției nu a depășit 120°C . S-a lucrat cu un debit de $300 - 400 \text{ cm}^3/\text{minut}$ de amoniac și $150 - 200 \text{ cm}^3/\text{minut}$ de trioxid de sulf, deci la raportul $\text{NH}_3:\text{SO}_3 = 2:1$. În timpul reacției s-au întâmpinat dificultăți la menținerea constantă a debitului gazelor, din cauza înfundării repetate a tubului, prin care s-au introdus gazele cu trioxid de sulf. În ce privește evacuarea gazelor reziduale, aceasta s-a făcut fără nici o dificultate. Faptul că cilindrul de oțel a avut dimensiuni mult mai mari și a fost prevăzut cu o șicană, ne-a asigurat ca gazele reziduale să nu antreneze aproape nimic din produsul de reacție.

Compoziția medie a produselor de reacție este următoarea :

$\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$	=	62,00 %
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	=	32,50 %
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	=	2,20 %
NH_3 liber	=	2,10 %

Se observă o scădere simțitoare a conținutului de imidosulfonat de diazoniu în produsele de reacție. Conținutul relativ scăzut în imidosulfonat de diazoniu al produselor de reacție, se datorează umidității prea mari care a existat în gaze.

Aceste încercări le-am efectuat la "Combinatul Chisio

Victoria", unde instalația de acid sulfuric este destul de veche și nu a putut asigura o uscare satisfăcătoare a gazelor de dioxid de sulf.

Cu o altă instalație pilot am efectuat încercări la "Fabrica de Detergenți" din Timișoara. În această fabrică există o instalație industrială, mică, de oxidare catalitică a dioxidului de sulf. Acesta provine din arderea sulfurii elementare, aerul de ardere al sulfurii, precum și cel de diluare a gazelor sulfuroase, înainte de intrare în soba de oxidare, este uscat într-o instalație de răcire și apoi una de absorbție pe silicagel, care asigură o umiditate reziduală ce corespunde unui punct de rouă de -50°C . Amoniacul s-a luat dintr-un recipient.

Instalația pilot de la Fabrica Detergenți este schițată în figura 51 și 52.

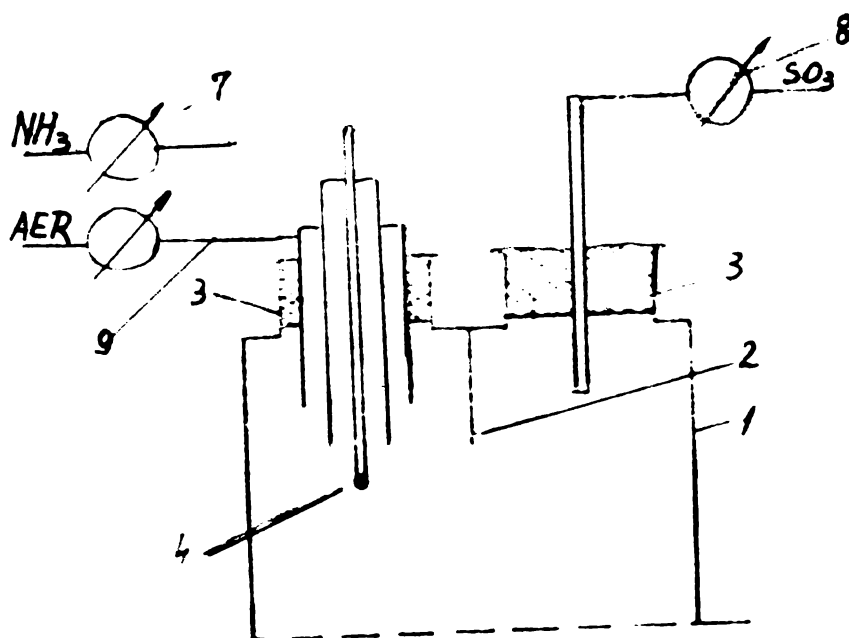
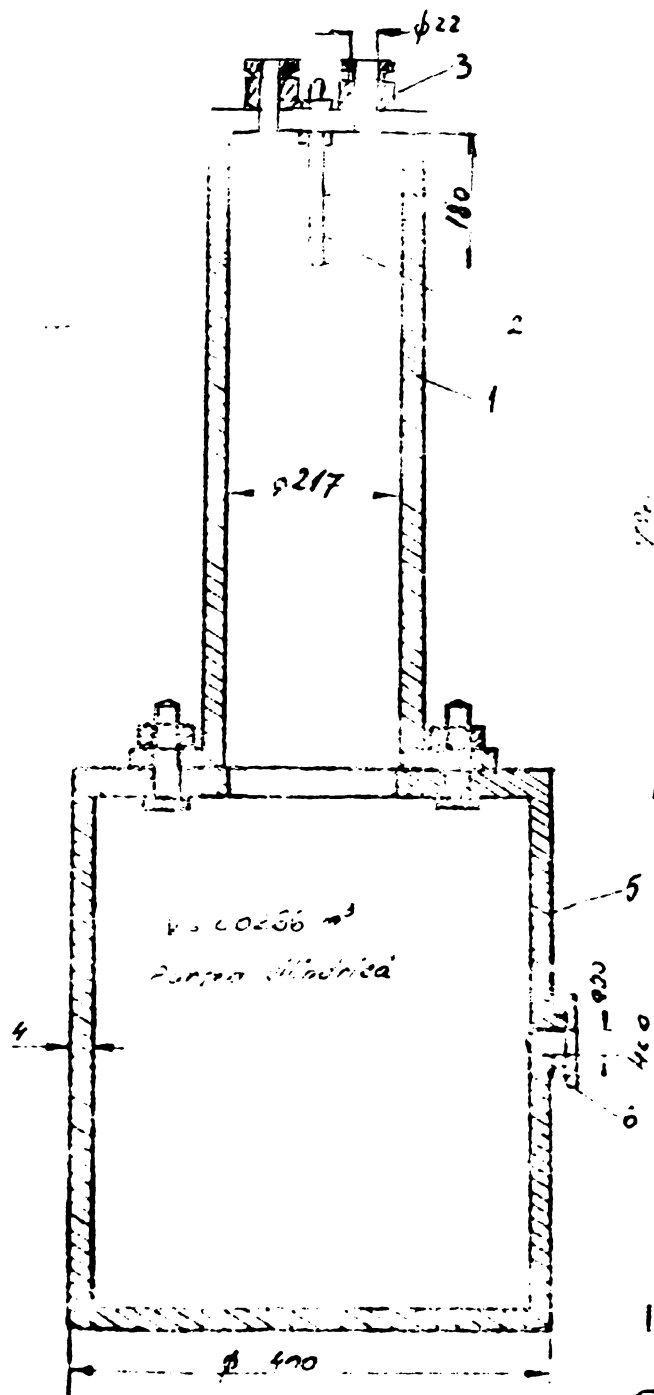


Fig. 51



INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘ OARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Fig. 52

Ea constă dintr-un cilindru de oțel 1 cu diametrul de 217 mm și lungimea de 720 mm. Cilindrul este prevăzut la partea superioară cu un perete despărțitor 2, care să împiedice gazele să reacționeze imediat ce se întâlnesc. Prin orificiile 3 se introduc în camera de reacție cele două gaze. Cite un termo-

element 4, care se poate deplasa în sus și în jos, măsoară temperatura de reacție. La partea inferioară a camerei de reacție 1, este montată etanș o cameră de depunere a produsului de reacție și de liniștire a gazelor reziduale 5, confecționată tot din oțel, cu diametrul de 400 mm și înălțimea de 400 mm. Debitul de amoniac s-a măsurat cu flowmetrul cu mercur 7, debitul de trioxid de sulf s-a măsurat cu un flowmetru cu ulei de parafină 8. Deoarece trioxidul de sulf reacționează cu uleiul de parafină, acesta a fost înlocuit la fiecare încercare și flowmetrul a fost din nou etalonat cu un rotametrul de aer. Conținutul de trioxid de sulf în gaze fiind de 7%, se poate aprecia că acesta nu schimbă prea mult proprietățile reologice ale aerului și deci valorile citite la flowmetru nu sunt afectate de erori prea mari. Gazele reziduale se evacuează prin orificiul 6.

Încercările efectuate pe această instalație au urmărit să stabilească randamentele de reacție, productivitatea camerei de reacție, distribuția temperaturii de-a lungul camerei de reacție, posibilitățile de captare totală a produselor de reacție solide, influența unui curent de aer suplimentar asupra temperaturii de reacție și a compoziției produselor de reacție.

Deoarece, în această instalație există posibilitatea să se lucreze cu debite mai mari de gaze, pentru a se preveni o ridicare prea mare a temperaturii în camera de reacție, s-a asigurat un curent de aer suplimentar prin orificiul de introducere al amoniacului. Curentul de aer suplimentar a micșorat într-adevăr temperatura de reacție, dar

a provocat o antrenare mai accentuată a produselor de reacție de către gazele reziduale, o influență asupra compoziției produselor de reacție nu s-a observat. Rezultatele experimentale se dau în tabela 21.

Tabela 21

Debit NH_3 l/h	Debit SO_3 l/h	Debit Aer l/h	Compoziția produselor de reacție				Temp. °C
			H_2SO_4	NH_4HSO_4	NH_4SO_4	NH_3	maximă
			%				
72	36	-	80,3	10,2	8	1,5	140
72	36	10	81,4	12,4	5,3	0,40	125
96	48	-	89,40	6,2	2,3	0,9	150
96	48	10	88,60	10,0	-	1,0	155

La acest debit de gaze la care s-a lucrat, instalația asigură o temperatură pentru care randamentele de reacție sînt optime. Adăosul de aer duce la o scădere mică a temperaturii.

Temperatura nu este uniformă pe toată lungimea camerei de reacție. Astfel, luînd capatul vasului de reacție ca nivel 0, temperatura de-a lungul camerei variază astfel :

la 5 cm în jos	temperatura este	50°C
" 10 cm	" "	140°C
" 15 cm	" "	130°C
" 20 cm	" "	100°C
" 25 cm	" "	70°C

Deși lungimea peretelui șicană din camera de reacție este de 18 cm, totuși temperatura maximă se atinge la

distanța de 10 - 15 cm. Urmează că reacția are loc chiar la întâlnirea celor două gaze, iar restul camerei de reacție servește numai pentru răcirea lor și a produsului de reacție. Deci, în cazul unei camere industriale de reacție, este necesar să se introducă un sistem de răcire în această zonă.

Produsul de reacție solid se depune în mică măsură pe pereții camerei de reacție, cea mai mare parte se adună pe fundul vasului de depunere. Prin orificiul lateral de evacuare a gazelor reziduale, se îndepărtează gazele inerte, împreună cu excesul de amoniac, care antrenează o cantitate mai mică sau mai mare din produsele de reacție. Astfel, în cazul când se lucrează fără aer suplimentar, cantitatea antrenată reprezintă circa 10% din totalul produselor de reacție, iar în cazul când se introduce aer suplimentar, cantitatea antrenată este de circa 17%. Concluzia este, că volumul camerei de depunere nu este suficient pentru a asigura o micșorare corespunzătoare a vitezei gazelor reziduale.

Dacă se consideră că reacția are loc numai în camera cilindrică 1, din cantitatea de produse obținute se poate calcula, într-un anumit interval de timp, productivitatea acesteia.

În cazul când se lucrează cu un debit de trioxid de sulf de 48 l/h și amoniac 96 l/h, productivitatea camerei de reacție este de $6,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$.

Din datele experimentale obținute pe această instalație pilot, se deduc următoarele :

- Adăosul de aer în gazele de reacție, micșorează puțin temperatura de reacție, în schimb mărește cantitatea de produse de reacție solide ce se antrenează cu gazele reziduale.

- In cazul debitelor mai mari de gaze de reacție, probabil, acest adaos de aer suplimentar nu reduce suficient temperatura în camera de reacție. Din această cauză, reactorul trebuie prevăzut cu un sistem de răcire care să se instaleze în partea superioară a acestuia.

3.- Hidroliza produselor de reacție

Produsele de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac conțin, după cum se știe, în cea mai mare parte, imidosulfonat de diaconiu. Obținerea acidului sulfuric din aceste produse se face prin hidroliză acidă, proces ce are loc după reacția :



După cum se observă, dintr-un mol de imidosulfonat de diaconiu rezultă un mol de acid sulfuric și un mol de sulfat de amoniu. Deci, randamentul teoretic în acid sulfuric, rezultat în urma hidrolizei acide a imidosulfonatului de diaconiu, este de 45,9%. Randamentul în acid sulfuric obținut prin hidroliza produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac, în mod practic este mai mic, pe de o parte datorită conținutului mai redus de imidosulfonat de diaconiu în aceste produse (70 - 80%) și pe de altă parte, dificultății de a-l separa integral din amestecul rezultat.

Încercările pe care s-au întreprins în laborator, au urmărit stabilirea celei mai avantajoase metode de hidroliză, atât în ce privește randamentul de hidroliză și separare a acidului sulfuric, cât și a consumului de acizi necesar acestei operații.

După cum s-a arătat, /56,80,89,90/, hidroliza produselor de reacție dintre trioxidul de sulf și amoniac, are loc

fie în prezența acidului sulfuric concentrat, care să asigure o concentrație finală în amestecul hidrolizat, de cel puțin 70% H_2SO_4 , concentrație necesară cristalizării integrale a acidului sulfamic. Hidroliza cu acid sulfamic utilizează soluții apoase, saturate. În ambele cazuri, operația de hidroliză se realizează la temperatura de 60 - 70°C, la o temperatură mai ridicată apare pericolul hidrolizei acidului sulfamic însăși.

Încercările de hidroliză le-am efectuat pe un produs ce conținea în medie 62% $HN(SO_3NH_4)_2$ și 32% $(NH_4)_2SO_4$.

3.a.- Hidroliza cu acid sulfuric concentrat.

La o soluție apoasă, saturată, a produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac, se adaugă treptat și sub continuă agitare și răcire, acid sulfuric concentrat. Cantitatea de acid sulfuric se ia astfel, ca în amestecul final concentrația lui să atingă 70%. De exemplu : 100 g produse de reacție se dizolvă în 120 cm³ apă la temperatura de 70°C. La soluția obținută se adaugă 200 cm³ acid sulfuric concentrat. După adăugarea întregii cantități de acid sulfuric, masa de reacție se răcește, cristalele mari de acid sulfamic se filtrează cu ușurință printr-o pilnie cu placă poroasă (G₁). Din această cantitate de produse de reacție rezultă cca 30 g acid sulfamic brut, ce conține 74% HSO_3NH_2 . Rândamentul de hidroliză și separare a acidului sulfamic este de 73%. Soluția rămasă constă din acid sulfuric de 70% în care rămâne dizolvat sulfatul de amoniu existent în produsele de reacție și cel ce s-a format prin hidroliză. Această soluție poate fi valo-

rificată prin transformarea ei în sulfat de amoniu. Cu această calitate de produse de reacție, dintre trioxid de sulf și amoniac, rezultă la 1 kg de acid sulfuric, circa 15 kg de sulfat de amoniu ca produs secundar.

3.b.- Hidroliza cu acid sulfuric de 70%

Hidroliza cu acid sulfuric de 70% a decurs în felul următor : în acidul sulfuric încălzit la 70°C, se introduce treptat și sub continuă agitare, produsele de reacție. De exemplu : în 250 cm³ acid sulfuric de 70% se introduce 100 g produse de reacție. După răcirea masei reacționate, cristalele se filtrează cu greu pe o pânză cu pânză poroasă (G₃). Se obține un terci de cristale, care conține circa 55% HSO_3NH_2 și 40% H_2SO_4 . Randamentul total de hidroliză și separare a acidului sulfuric este de 70%. Cantitatea aceea de acid sulfuric, este cantitatea minimă necesară pentru ca sulfatul de amoniu care se formează, să răcească integral în soluție. Această soluție se poate recupera tot ca sulfat de amoniu. În acest caz, pentru 1 kg acid sulfuric curat obținut, rezultă circa 12 kg de sulfat de amoniu, ca produs secundar.

3.c.- Hidroliza produselor de reacție cu acid sulfuric și separarea acidului sulfuric ca sare dublă

Datele mai recente din literatură /87/ arată că hidroliza produselor de reacție, dintre trioxid de sulf și amoniac, se poate realiza ca o soluție de sulfat de amoniu în acid sulfuric. Acest lucru urmărește, în primul rând, reducerea consumului de acid sulfuric, deci micșorarea cantității de sulfat de amoniu care apare ca produs secundar și în al doilea rând, facilitarea operației de filtrare a cristalelor de acid

sulfaric. In aceste condiții, se poate cristaliza o sare dublă, $\text{HSO}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sau un amestec de cristale, format din acid sulfaric și triamoniu bisulfat $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ușor filtrabile. Acidul sulfaric, atit din sarea dublă, cit și din amestecul de cristale, se poate separa prin tratare cu acid sulfuric 40%, în care se dizolvă sulfatul de amoniu sau triamoniu bisulfatul.

Plecînd de la aceste date, în laborator am căutat să stabilim cantitatea minimă de acid sulfuric și sulfat de amoniu, pentru a avea un randament maxim de hidroliză și separare. Astfel, într-o cantitate de acid sulfuric de 70%, am dizolvat la cald, cantități diferite de sulfat de amoniu și în soluția obținută am introdus treptat produsele de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac. Amestecul de reacție s-a răcit și cristalele nu totdeauna mari și uniforme, s-au filtrat pe o pîlnie cu placă poroasă. Compoziția acestor cristale în medie a fost : 40% HSO_3NH_2 și 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Aceste cristale se tratează cu acid sulfuric 40% la rece, în care sulfatul de amoniu se dizolvă. Acidul sulfaric rămas nedizolvat, se filtrează și se spală cu soluție saturată de acid sulfaric. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 22.

Din datele prezentate în tabelă se constată că prin acest procedeu se obțin randamente de hidroliză și separare a acidului sulfaric mare, cînd se utilizează pentru 50 g produse de reacție expuse hidrolizei, între 50 și 100 cm^3 acid sulfuric de 70%, la care se adaugă între 4 și 10 g sulfat de amoniu. Soluția mamă, rezultată la filtrare, se poate recupera, rezultînd la 1 kg acid sulfaric 7 - 8 kg

de sulfat de amoniu ca produs secundar.

Descompunerea sării duble, precum și a amestecului de cristale, se poate face și cu o soluție apoasă, saturată, de acid sulfamic. În acest caz însă, se pierde o parte din acidul sulfamic cu soluția mamă, care conține cantități mari de sulfat de amoniu.

Tabela 22

Substanță supusă hidrolizei, g	Acid sulfuric 70%, cm ³	Sulfat de amoniu adăugat, g	Randament în acid sulfamic, %	Puritate, %
50	100	30	84	96
50	100	20	85	96
50	100	10	87	92
50	75	6,5	90	94,7
50	50	4	94	94,6

3.d.- Hidroliza cu soluții saturate de acid sulfamic

Hidroliza produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac cu soluții de acid sulfamic, decurge în felul următor : în soluția apoasă, saturată de acid sulfamic, încălzită la 70°C, se introduce treptat și sub continuă agitare, o cantitate de produse de reacție. Se menține circa o oră sub agitare și încălzire și apoi masa reacționată se răcește. În unele cazuri, pentru apariția cristalelor, a fost necesară o răcire sub temperatura camerei. În general, s-au obținut amestecuri de cristale neuniforme, care s-au filtrat cu greu

prin pînă cu placă porceasă (G_4). Conținutul în acid sulfuric al cristalelor a variat între 35% și 55%. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 23.

Tabela 23

Produse de reacție supuse hidrolizei, g	Soluție saturată de acid sulfuric cm ³	Randament de hidro- liză și separare, %
30	50	60
85	60	72
100	70	65
80	100	36

Din aceste date se constată, că hidroliza produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac, cu soluții saturate de acid sulfuric, nu este avantajoasă nici sub aspectul randamentului de hidroliză și separare a cristalelor de acid sulfuric și nici a calității cristalelor. Deși metoda aceasta este indicată în literatură, ea nu este avantajoasă pentru obținerea acidului sulfuric.

În concluzie, cea mai bună metodă de hidroliză a produselor de reacție dintre trioxid de sulf și amoniac, în vederea obținerii acidului sulfuric, este metoda hidrolizei cu acid sulfuric de 70% și separarea în primă fază a acidului sulfuric ca sare dublă $HSO_3NH_2 \cdot (NH_4)_2SO_4$, sau un amestec de cristale de HSO_3NH_2 și $3(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4$. Această metodă are avantajul unui consum mai redus de acid sulfuric, randamente mari de hidroliză și separare a acidului sulfuric. Dezavantajul metodei este, că necesită multe operații, care presupun o instalație

industrială mai complexă și deci mai scumpă.

Metoda cea mai bună de obținere a acidului sulfuric la scară industrială, este din uree și oleum, deoarece necesită o instalație mai simplă și nu rezultă multe deșeurile de fabricație (la 1 kg acid sulfuric, rezultă circa 1,5 kg sulfat de amoniu).

C O N C L U Z I I

1.- In cadrul prezentei lucrări am efectuat o sistematizare a datelor de literatură, privind proprietățile fizice și chimice, analiza, metodele de obținere în scară industrială și utilizările acidului sulfuric și a sulfatului de amoniu.

2.- Am stabilit condițiile optime de obținere în laborator a acidului sulfuric din uree și oleum, ce conține 50% SO_3 liber. Aceste condiții sînt : raportul molar uree:oleum să fie 1:2, temperatura să se mențină între $70 - 80^\circ\text{C}$. Temperaturi mai ridicate măresc viteza de descompunere a ureei, dar nu și randamentul în acid sulfuric.

3.- Am studiat posibilitățile de purificare a soluțiilor apoase de acid sulfuric ce conțin și acid sulfuric, cu ajutorul schimbătorilor de ioni (anioniți). Dintre schimbătorii de ioni încercați, rezultate bune au dat Amberlit IR 4 B, Amberlit IR 45, Lewatit MH, anioniți slab bazici. In acest caz, este vorba de o cromatografie prin deplasare, efluentul utilizat pentru deslocuirea acidului sulfuric este chiar soluția ce conține cei doi acizi. In acest mod se pot obține soluții ce conțin circa 100 g/l acid sulfuric, lipsite de acid sulfuric.

4.- Am efectuat determinări privind obținerea acidului sulfuric pur. Acidul sulfuric cu o puritate de 99,9% l-am obținut prin recristalizare din apă distilată, ca recircularea soluției unei a unui produs tehnic obținut din uree și oleum.

5.- Am încercat două metode mai rapide de analiză a acidului sulfuric în amestec cu acid sulfuric. Astfel, am experimentat o metodă de titrare conductometrică cu soluție de clorură de bariu și alta cu complexon tetrasodat. Ambele metode sînt expeditivă și dau rezultate satisfăcătoare.

6.- Am determinat solubilitatea sulfamatului de amoniu în soluții apoase de etanol la 25 și 40°C. Pe baza datelor de solubilitate, am construit diagrama ternară de solubilitate. În cazul sistemului $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, se constată că într-un anumit domeniu de concentrație, se formează două faze lichide, în echilibru. Aceasta face ca diagrama de solubilitate să fie formată din mai multe domenii. Echilibrul dintre fazele unui domeniu, în cazul cînd presiunea și temperatura au valori fixe, conform legii fazelor, este monovariant pentru domeniile L+S și ZL, depinde de compoziție și este invariant, deci nu depinde de compoziție pentru domeniul ZL+S. Solubilitatea sulfamatului de amoniu în etanol curat este foarte mică: la 25°C soluția saturată conține 0,16% $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ și la 40°C soluția saturată conține 0,24% $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. Din această diagramă am calculat randamentele de cristalizare a sulfamatului de amoniu, precum și consumul economic de etanol, pentru atingerea unui randament cît mai mare de cristalizare a sulfamatului de amoniu. Adăugînd etanol la soluții saturate de sulfamat de amoniu, fără evaporare, se pot obține cristale de sulfamat de amoniu cu randamente foarte mari. În continuare, am determinat solubilitatea imidosulfonatului de diamoniu în soluții apoase de etanol și a acidului sulfuric în soluții apoase de etanol. În aceste cazuri, nu se formează straturi

cu soluții nemiscibile, ci doar soluții saturate ce conțin cei trei componenți în prezența cristalelor de hidrosulfonat de amoniu sau de acid sulfuric.

7.- Am determinat experimental coeficientul parțial de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor apoase, de diferite concentrații de sulfat de amoniu, de sulfat de amoniu și amestecul lor. Coeficientul de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor de sulfat de amoniu, în funcție de concentrația și diferența de temperatură Δt , între pereții încălzitor și temperatura soluției care fierbe, are valoarea :

$$\alpha = 5,92 \cdot 10^4 \cdot c^{-1,025} \cdot \Delta t^{-0,633}$$

în domeniul de concentrație 30 - 60% $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Coeficientul de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor de sulfat de amoniu, în funcție de concentrația și diferența de temperatură Δt , între temperatura peretelui încălzitor și temperatura de fierbere a soluției este :

$$\alpha = 1,96 \cdot 10^4 \cdot c^{0,81} \cdot \Delta t^{0,72}$$

pentru soluții ce conțin între 20 - 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Coeficientul de transfer de căldură, α , la fierberea soluțiilor de diferite concentrații, ce conțin sulfat de amoniu și sulfat de amoniu, în raport 1:1, este o mărime aditivă, în limita erorilor experimentale.

8.- Am determinat experimental, temperatura de fierbere a soluțiilor de sulfat și sulfat de amoniu, de diferite concentrații și la diferite presiuni. Pentru soluțiile de sulfat de amoniu am calculat la un calculator electronic

IRIS-50 căldura de vaporizare a apei, pentru diferite intervale de presiune și temperatură, utilizând relațiile cunoscute din termodinamică.

9.- Pentru soluțiile de sulfat de amoniu sa dedus ecuațiile de dependență între temperatura de fierbere și concentrație la presiunea de 100 mm Hg. Ecuațiile obținute sînt :

$$t_f = 48,5 \cdot c^{0,0433}$$

pentru soluții ce conțin între 0 - 51,5% sulfat de amoniu și

$$t_f = 7,85 \cdot c^{0,5}$$

pentru soluții ce conțin 52,5 - 67% sulfat de amoniu.

Pe baza acestor relații și a relației de calcul a cantității de căldură transferată de la vaporii ce condensează la soluția ce fierbe, am calculat rezistența termică de partea peretelui unde are loc condensarea vaporilor, rezistența termică a peretelui încălzitor și rezistența termică a soluției care fierbe. Pentru calculul rezistenței termice a întregului sistem de vaporizare, am considerat un regim staționar de vaporizare, cînd cantitățile de căldură Q_c (căldura de condensare a vaporilor de apă ce încălzesc peretele), Q_p (căldura transmisă prin perete) și Q_f (căldura necesară fierberii), sînt egale. Găsirea temperaturii peretelui de partea condensării - t_{pc} - pentru un caz concret, s-a efectuat pe cale grafică și pentru o mai mare exactitate, prin calcul la un calculator electronic. Cu această valoare a temperaturii peretelui de partea condensării, t_{pc} , am calculat în continuare, temperatura peretelui de partea fierberii, t_{pf} . Rezistențele termice s-au obținut din diferențele de temperatură.

Diferența de temperatură între temperatura condensatului t_c și a peretelui de partea condensării t_{pc} este :

$$\Delta t_c = t_c - t_{pc}$$

Diferența de temperatură între temperatura peretelui de partea condensării t_{pc} și a peretelui de partea fierberii t_{pf} este :

$$\Delta t_p = t_{pc} - t_{pf}$$

Diferența de temperatură între temperatura peretelui de partea fierberii t_{pf} și temperatura soluției care fierbe t_f este :

$$\Delta t_f = t_{pf} - t_f$$

Rezistența termică opusă de soluția ce fierbe, reprezintă 5%, rezistența peretelui încălzitor 48,6% și rezistența termică opusă de condensarea vaporilor ce încălzesc peretele este de 18,2%.

Concluzia practică a acestui calcul este, că se poate alege orice tip de evaporator pentru evaporarea soluțiilor de sulfamat de amoniu, deoarece rezistența termică a peretelui încălzitor reprezintă aproximativ jumătate din rezistența termică a sistemului.

10.- Am încercat în laborator și în instalații pilot, de a obține imidosulfonat de diazoniu din trioxid de sulf și acetonid. Încercările au arătat că se pot obține produse de reacție cu un conținut ridicat de imidosulfonat de diazoniu (până la 90%), dacă se mărește cu un raport acetonid:trioxid de sulf de 2:1, dacă se menține temperatura la 130-150°C și dacă gazele sînt bine uscate. Am mai constatat, de asemenea, că temperatura

cea mai ridicată se află în partea superioară a camerei de reacție, acolo unde se întâlnesc cele două gaze. Din această cauză, camera de reacție trebuie prevăzută cu un sistem de răcire, amplasat chiar în această zonă.

11.- Din încercările efectuate în laborator asupra hidrolizei produselor de reacție, între amoniac și trioxid de sulf, în vederea obținerii acidului sulfuric, am constatat că cea mai simplă metodă este tratarea unei soluții saturate a acestor produse cu acid sulfuric concentrat. Cea mai economică metodă însă, este hidroliza acestor produse cu acid sulfuric de 70%, în care se găsește dizolvat sulfat de amoniu, astfel ca să se asigure separarea acidului sulfuric, fie ca sare dublă $\text{HSO}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, fie ca amestec de cristale de acid sulfuric și triamoniu hidrosulfat HSO_3NH_2 și $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; aceste cristale se filtrează ușor. Metoda aceasta, deși comportă mai multe faze, are avantajul de a consuma mai puțin acid sulfuric și prin urmare, cantitatea de deșeu este mai mică. Metoda de hidroliză a produselor de reacție cu soluții saturate de acid sulfuric, în acest caz, nu se poate aplica.

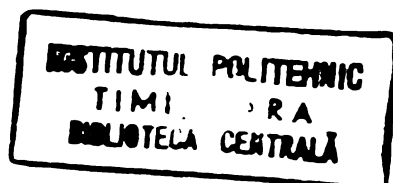
Din punct de vedere al complexității procesului de fabricare și a cantității de deșeurilor ce apar, cea mai avantajoasă metodă de obținere a acidului sulfuric este din uree și oleum.-

B I B L I O G R A F I E

- 1.- W. Capostan ; *Annales de Chemie*, 5, 207 (1960).
- 2.- H. Patron ; *L'Industrie Chimique, Le phosphate*, 42, 237 (1955)
- 3.- L.F. Biccilli ; *Proceedings of the Symposium on sulfuric acid*,
Milan, May 1966.
- 4.- J.T.A. Mellor ; *A Comprehensive treatise on Inorganic and
Theoretical Chemistry*, London, Longmans Green
and Co, 1953, vol. VIII, p. 637.
- 5.- J.E. Ricci, B. Selinkson ; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 995 (1947)
- 6.- P.A. Kanda, A.J. King ; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2315 (1951).
- 7.- H.H. Sisler, M. Jesette Butler, L.F. Audrieth ; *Inorganic
Syntheses*, Mc Graw-Hill, N.Y., London, 1946,
vol. 2, p. 176.
- 8.- K. Sasaki, T. Yokotake ; *Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*,
61, 8, 309 (1966).
- 9.- P. Baumgarten ; *Ber.*, 62, 820 (1929).
- 10.- T. Dupuis ; *Compt. rend.*, 243, 1621 (1956).
- 11.- G.A. Jeffrey, A.J. Stadler ; *J. Chem. Soc.*, 1407 (1951).
- 12.- L.H. Cuperly ; *Ind. Eng. Chem.*, vol. 30, nr. 6, 627 (1938).
- 13.- M.S. Taylor, R.P. Desch, A.J. Catotti ; *J. Am. Chem. Soc.*, 73,
74 (1951).
- 14.- A. Seidell, W.F. Linke ; *Solubilities of Inorganic and Organic
compounds*, Supplement to the 3-rd, Ed. N.Y., N.
Van Nostrand, Co., 1952, p. 233.
- 15.- K. Sasaki, S. Uchida ; *Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, 61, 2,
49 (1966).
- 16.- M. Butler, L.F. Audrieth ; *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 61, 914,
(1939).

- 17.- Y. Ito; *Kogyo Kagaku zasshi*, 72 (8), 1866 (1969); C.A. 72, 16121 (1970).
- 18.- R. Pinotelli, B. Rivolta, M. Lazzari, A. La Vecchia; *Rend. Ist. Lombardo Sci. Lett.*, A. 98, 372 (1964); C.A. 63, 7901 o (1965).
- 19.- R.U. Tabor; *U.S.* 3, 360, 445 (Cl 204-3) 1967; C.A. 68, 74660 r (1968).
- 20.- I.S. Karalind, U. Handady; *Metal Finish*, 68 (5), 41 (1970); C.A. 73, 51480 w (1970).
- 21.- R. Pinotelli, L. Bicelli; *Rend. Ist. Lombardo Sci. Lett.* A 98, 454 (1964); C.A. 67, 39457 n (1967).
- 22.- G. Serrevalle; *Symp. sulfuric acid & its Electroset. Appl.*, Milan, 1966, p. 63; C.A. 68, 65103 j (1968).
- 23.- V. Kairaris, G. Racinskis; *Liet TSR Aukst. Mokymu Mokalo Darb. Chem. Technol.*; 10, 119 (1969) ; C.A. 73, 10033 j (1970).
- 24.- R. Pinotelli, B. Massa, P. Pediferri; *Electrochim. Metal.*, 2, (2), 141 (1967); C.A. 68, 104574 q (1968).
- 25.- R. Hermann, *U.S.* 3, 372, 170 (Cl 260-372) May 1968; C.A. 69, 44568 v (1968).
- 26.- R. Grimmer, G. Moser; *Ger (East)* 51853 (Cl 007 b) Nov. 1966; C.A. 66, 65097 u (1967).
- 27.- V.S. Varlanov, G.I. Oyatova, I.R. Shonovskina; *Tr. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Khim.*, 24, 214 (1963); C.A. 61, 13542 d (1964).
- 28.- R.U. Tabor; *Tappi*, 47 (11), 688 (1964); C.A. 62, 16499 h (1965).
- 29.- R.S. Guido, R.R. Holmes ; *Tappi*, 47 (8), 515 (1964); C.A. 65, 10790 g (1966).

- 30.- G.C. Pande ; Ind. Pulp. Paper, 20 (12), 703 (1966); C.A. 67, 3981 y (1967).
- 31.- L.E. Larsen; U.S. 3, 177, 111 (C1 126-73) April, 1965; C.A. 62, 16506 g (1965).
- 32.- L.C. Aldrich; Tappi, 51 (3), 71 A (1968); C.A. 68, 88332 x (1968).
- 33.- N. Hartler,,H. Norstrom, P. Ostling; Sv. Papperstidn. 72, (9), 289 (1969); C.A. 71, 40459 d (1969).
- 34.- K. Katsuyasu, J. Akira, K. Shigeso; Japan, 70, 19432 (C1 48 A 031) Jul. 1970; C.A. 74, 4593 w (1971).
- 35.- P.I. Krotkova; Nauchn. Tr. Akad. Nauk. Khos; 22, 71, (1963); C.A. 61, 14362 f (1964).
- 36.- I.S. Stuart; Soap. Chem. Specialities, 40 (8), 79 (1964); C.A. 62, 334 z (1965).
- 37.- W. Schneider; Ger. 1., 519, 973 (C1 b01 d) Apr. (1970); C.A. 73, 18291 n (1970).
- 38.- W.R. Gordon, H. Oupery; Ind. Eng. Chem., 31, 10, 1237 (1939).
- 39.- M.J. Butler, G.F. Smith, L.P. Andrieth; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 690 (1938).
- 40.- P. Baumgarten, I. Marggraff ; Ber., 63, 1019 (1930).
- 41.- x x Standard methods for the examination of water and waste water, American Public Health Association, Inc. Ed. 11-th, p. 315 (1960).
- 42.- L.G. Brooks; Chemist Druggist, 183 (4445), 421 (1965); C.A. 63, 2847 h (1965).
- 43.- I. Suchy, J. Kosuch; Czech., 125, 933 (C1 007 o) Jan. 1968; C.A. 69, 106004 n (1968).
- 44.- J.D. Fryer; J. Sci. Food. Agric., 6, 73 (1955); Z.B. 9599 (1955).



- 45.- V.P. Berkov, I.V. Sutov; *Lezn. Khim.*, 13, (1), 7, (1960);
C.A. 60, 8570 a (1964).
- 46.- K.A. Bersenova, R.A. Kamilova ; *Ref. Jur. Nastenievodstvo*
(1965); C.A. 63, 12245 e (1965).
- 47.- P. Arbonnier; *Rev. Forestiere Francaise*, nr. 6, 458 (1957) ;
Decum. tehnică, 12, 2380 (1957).
- 48.- C. Anthony, T. Thosann ; *U.S.*, 2, 724693 Nov. (1955) ; C.A.
50, 5294 a (1956).
- 49.- R. Arons, D. Wilson ; *U.S.* 2, 723, 212, Nov. (1955) ; C.A. 50,
3678 e (1956).
- 50.- K.E. Nelson; *U.S.* 3, 196, 108 (Cl 252-2) Jul (1965) ; C.A.
63, 8116 b (1966).
- 51.- N.F. Krasavina; *Lezn. Khim.*, 18 (6), 52 (1965) ; C.A. 63,
11240 e (1966).
- 52.- M.F. Cuperly, W.B. Gordon ; *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, nr. 7,
792 (1942).
- 53.- P. Baungarten ; *Ber.*, 69, 1929 (1936).
- 54.- S. Uchida, Y. Ito ; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 53, 10, 423 (1950).
- 55.- S. Uchida, Y. Ito, E. Masuda ; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 56, 2,
60 (1953).
- 56.- S. Uchida, Y. Ito, E. Kobayashi ; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 57, 1,
18 (1954).
- 57.- P. Baungarten, A.H. Krumacher ; *Ber.*, 67, 1257 (1934).
- 58.- R. Appel, W. Huber ; *Chem. Ber.*, 2, 306 (1956).
- 59.- M.H. Silberman, M.M. Sakhnova ; *Jur. Obščei hiiif*, tom 26,
nr. 3, 627 (1956).
- 60.- R.T. Fraser ; *J. Chem. Soc.*, 1747 (1965).

- 61.- P. Baumgarten; Ber., 59, 1166 (1926); *ibid.*, 59, 1078 (1926).
- 62.- H.H. Sisler, L.P. Andriath; J. Am. Chem. Soc., 61, 5392 (1939).
- 63.- J.L. Solving; Canad. J. Chem., vol. 34, 827 (1956).
- 64.- L. Palfrey; Compt. Rend., 200, 1051 (1935).
- 65.- H.K.W. Glanville-Kane, J.V.B. Petersen; Ger., 1, 132, 549 (Cl 12 1) Jul 1962; C.A. 58, 2174 (1963).
- 66.- H.J. Fodlin, E.R. Brady, W.J. Harwin; U.S. 3, 051, 551, Aug. 1962; C.A. 50, 5200 (1963).
- 67.- H.R. Nyankka; Ger., 1, 172, 651, (Cl 001 b) June (1964);
C.A. 61 6657 d (1964).
- 68.- A.E. Sowerby; Brit., 1, 062, 329 (Cl. 001 b) (1967); C.A. 67, 4479 f (1967).
- 69.- A.E. Sowerby; Can., 802, 106 (Cl 23-108), 1968; C.A. 70, 79606 d (1969).
- 70.- W.H. Morris; Brit. 1, 068, 942 (Cl. 001 b), 1967; C.A. 67, 45663 t (1967).
- 71.- R. Appel, W. Huber; Z. anorg. allg. Chemie, 275, 6, 378 (1954).
- 72.- R. Appel, H. Gehrting; Z. anorg. allg. Chemie, 271, (3-4) 171 (1953).
- 73.- Y. Ito, R. Kobayashi; Kogyo Kagaku zasshi, 59, 2, 148 (1956)
- 74.- Y. Ito, R. Kobayashi, F. Masuda; Kogyo Kagaku zasshi, 60, 10, 1862 (1957).
- 75.- S. Uchida, Y. Ito; Kogyo Kagaku zasshi, 54, 4, 256, 1951.
- 76.- H.A. Lehmann, G. Kerpe, W. Rappert; Z. anorg. allg. Chem., 297, (5-6), 309 (1958).
- 77.- K. Falck; J. Am. Chem. Soc., 60, 2560 (1938).
- 78.- H.A. Lehmann, W. Roether, Z. Wulf; Z. anorg. allg. Chem., 309, 71, (1961).

- 79.- H.J. Kreslens, H.G. Sharpe; *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1960, vol. 2, p. 159, N.Y. Academic Press Inc.
- 80.- S. Uchida, Y. Ito; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 57, 2, 105 (1954).
- 81.- S. Uchida, Y. Ito; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 55, 5, 518 (1952).
- 82.- K. Yasun, K. Buntaro, Y. Shuja, K. Iwac; *Japan*, 69, 31, 949 (Cl 15 L 21) Dec. 1969; *C.A.* 72, 45594 z (1970)
- 83.- H.K. Hofmeister; *Ger. Offen*, 1, 915, 723 (Cl C 01 b) Oct. 1970; *C.A.* 74, 5147 x (1971).
- 84.- S. Uchida, Y. Ito; *J. Chem. Soc. Pure Chem. Sec.*, 73, 5, 348 (1952).
- 85.- Y. Ito; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 63, 10, 1685 (1960).
- 86.- Y. Ito; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 357 (1968); *C.A.* 69, 80892 e (1968).
- 87.- Y. Ito, Sachio, *Japan*, 70, 24, 649 (Cl 15 B0) Aug. 1970 ; *C.A.* 73, 100560 h (1970).
- 88.- Y. Ito; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 73, 281 (1970); *C.A.* 73, 16851 (1970).
- 89.- L.P. Nichitina, V.N. Stepanova; *Rim. prom.*, 44, 5, 353 (1968)
90. T. Shiro, K. Shiro, S. Kaneyasu, S. Sadao ; *Japan*, 70, 07, 648 (Cl 15 B0) Mar. 1970; *C.A.* 73, 5508 p (1970).
- 91.- R.T. Nelson, M.Z. Zatorski; *U.S.* 3, 265, 467 (Cl 23-166) Aug. 1966; *C.A.* 65, 11836 z (1966).
- 92.- Y. Yoshizada, T. Yoshio, O. Sachiyaichi; *Japan*, 68, 25, 131 (Cl 15 B0) Oct. 1968; *C.A.* 70, 26, 11686 C (1969).
- 93.- S. Uchida, Y. Ito, E. Kobayashi; *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem.*, 73, 7, 741 (1954).

- 94.- M. Masuyuki, K. Kenichiro, I. Satochi, I. Hamhiko, O. Yochitoko; Japan, 6908, 103 (Cl 15 L 21) Apr. (1969); C.A. 71, 23366 d (1969).
- 95.- S. Sugimura; Japan, 8180, Dec. (1954); C.A. 30, 9701 (1956).
- 96.- M. Masuyuki, K. Kenichiro, Y. Satoshi, M. Teijiro, M. Moriyasu, A. Hitoshi; Japan, 6908, 102 (Cl 15 L 21) Apr. (1969); C.A. 71, 3189 n (1969).
- 97.- H. Schwartz ; Ger (East), 58, 956 (Cl 001 b) Dec (1967); C.A. 70, 5586 a (1969).
- 98.- Y. Ito; Kogyo Kagaku Zasshi, 37, 797 (1954).
- 99.- Y. Ito; Govt. Chem. Ind. Res. Tokyo, 52, 8, 281-4, 285-8 (1957).
- 100.- S. Uchida; Japan, 966 (55) Febr. (1956); C.A. 50, 17353 i (1956).
- 101.- Y. Ito, E. Kobayashi; Japan, 5529 (50) July, 1959; C.A. 53, 16487 d (1959).
- 102.- Y. Ito; U.S. 3, 404, 949 (Cl 23-114) Oct (1968) ; C.A. 70, 21434 e (1969).
- 103.- S. Nobuo, S. Hiroyuki, M. Tesuya, T. Kazuo; U.S. 3, 404950 (Cl 23-114) Oct. 1968; C.A. 70, 5503 p (1969).
- 104.- A. Shinji, K. Toshio, T. Yoshiharu; U.S. 3, 484, 193 (Cl 23-114, C 01 bc) Dec. 1969; C.A. 72, 45593 y (1970).
- 105.- Y. Hachiro, N. Keiji, Y. Kenichiro; Japan, 69, 28, 374 (Cl 15 L 21) Nov. 1969; C.A. 72, 53865 a (1970).
- 106.- Hoffmann, Biscalski ; Ber., 45, 1394 (1912).
- 107.- E. Kissel, R. Gropçian, A. Cotoçman; Buletinul Stiințific și Tehnic al IPT Seria Npui Tom. 11 (25), fasc. 2, 447 (1969).

- 108.- J.E. Ricci, B. Selikson; J. Am. Chem. Soc., 74, 1956 (1952).
- 109.- E. Kissel, R. Gropşian; Studiul procesului de formare a acidului sulfuric din uree și oleum, Lucrare comunicată la Sesiunea de Comunicări Științifice a I.P.F., mai, 1968.
- 110.- C. Liteanu, "Chimie analitică cantitativă. Volumetrie", Ed. D.P. București, 1964, p. 252.
- 111.- T.D. Ionescu; "Schimbător de ioni", Ed. Tehn. București, 1964, p. 57, 110.
- 112.- x x Schimbători de ioni, Clasificare, Caracteristici și tabele uzuale; "Cochimul Chimic Victoria", 1967, p. 28.
- 113.- Alicja Dorobialska ; Lucrări practice de Chimie Fizică, (tr. și pl), Ed. Tehn. București, 1958, p. 350.
- 114.- I. Drăgășin; Rev. Chim., București, 12, nr. 7, 420 (1961).
- 115.- x x International critical tables, Mc Graw-Hill, N.Y. 1928, vol. 3, p. 403.
- 116.- W.A. Francis; "Liquid-liquid equilibria", Interscience publishers, Ed. J. Wiley, N.Y., London, 1963.
- 117.- E. Kissel, R. Gropşian; Bul. Științ. și Tehn. al I.P.F., Seria Chimie, 17 (31), nr. 1, p. 33 (1972).
- 118.- Lunge Berl ; Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin, 1921, vol. 1, p. 637.
- 119.- x x Справочник по растворимости, Издательство Академии наук СССР, Москва, Ленинград, 1961, том. 1, p. 219.
- 120.- D. Kohn, R. Gropşian; Bul. Științ. și Tehn. al I.P.F., Seria Chimie, 16 (30), nr. 1, p. 111 (1971).

- 121.- V.R. Van Wijk, S.Y.D. Van Straten; Chem. Ing. Techn., 37, nr. 5, 509 (1965).
- 122.- R.F. Gertner, J.W. Westwater; Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 56, nr. 30, 59 (1960).
- 123.- B.V. Petukov, "Studiul experimental al proceselor de transmitere a căldurii", Ed. Tehn. București, 1956, p. 296, trad. I.R.
- 124.- Szentgyorgyi ; Revue de Phys. Suppl., 6, 309 (1961).
- 125.- N.N. Carapetianț; "Termodinamică chimică", Ed. Tehn. București 1953, p. 161 (trad. I.R.).
- 126.- K.P. Pavlov, E.G. Romakov, A.A. Koskov; "Exerciții și probleme la cursul de Procese și Aparate din Tehnologia Chimică", Ed. D.P. București, 1966, p. 226, trad. I.R.
- 127.- Ulmann, Encyclopädie der technischen Chemie, Ed. III, 1964, Urban și Schwarzenberg, München-Berlin, Band 15, p. 496.