

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ»
для направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
Направленность (профиль) Технология химических производств

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Составители

Т.С.Илюшина, ассистент кафедры ХХТ

Лабораторная работа 1. Жидкие азотные удобрения

Цель: Получение жидких азотных удобрений – аммиакатов. Изучение растворимости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-nH}_2\text{O}$.

Методические рекомендации

Для подготовки к лабораторным занятиям необходимо ознакомиться с теоретическим материалом.

В последнее время наряду с твердыми удобрениями все шире применяются жидкие азотные удобрения, представляющие собой растворы аммиачной селитры, карбамида, кальциевой селитры и их смесей в жидком аммиаке или в концентрированной аммиачной воде – так называемые *аммиакаты*. В качестве жидких удобрений применяют также жидкий аммиак и аммиачную воду (22-25% NH_3). Аммиак и аммиакаты также усваиваются растениями и дают такой же эффект, как и обычные, твердые азотные удобрения, производство же их проще и дешевле, чем производство твердых удобрений. При растворении в аммиаке нитрата аммония и нитрата кальция или их смесей давление аммиака значительно снижается, и при определенной концентрации солей для обычной температуры оно близко к атмосферному.

Аммиакаты на основе нитрата аммония и карбамида применяют и для аммонизации суперфосфата и тукосмесей.

Жидкие удобрения можно изготавливать и без применения аммиака, например, из диаммонийфосфата, карбамида и хлорида калия. Эти вещества легко растворяются в воде, образуя почти нейтральный раствор ($\text{pH}=7,8$). Применение жидких азотных удобрений обеспечивает возможность полной механизации работ по погрузке, выгрузке и внесению удобрений. На их внесение (при условии допосевного внесения фосфорных и калийных удобрений) затрачивается в 2-3 раза меньше труда, чем на внесение твердых азотных удобрений. К тому же жидкие удобрения более равномерно распределяются в почве. Некоторые виды жидких удобрений могут применяться для подкормки растений с самолетов и автомобилей.

Непосредственное использование аммиака и аммиачной воды в качестве жидких азотных удобрений обеспечивает возможность ускоренного строительства азотных заводов по «короткой» схеме, без цехов переработки аммиака в азотную кислоту и аммиачную селитру. При этом сокращается объем строительных работ по энергетическому, транспортному и складскому хозяйству, вспомогательным службам и жилью.

Значительно сокращаются также эксплуатационные затраты и, следовательно, удешевляются удобрения, так как себестоимость единицы азота в аммиаке примерно на 35% ниже, чем в самом дешевом твердом азотном удобрении – аммиачной селитре. Отпадает необходимость в таре – мешках, расход которых на упаковку продукции одного завода составляет много миллионов штук. Кроме того, жидкие азотные удобрения не обладают такими отрицательными свойствами твердых удобрений, как гигроскопичность, слеживаемость, сегрегация и т.п.

Наряду с преимуществами, в производстве и применении жидких азотных удобрений имеются известные трудности и недостатки. В жидких удобрениях – водных растворах солей – в случае большой их концентрации происходят высаливание, кристаллизация солей при понижении температуры. Применение же менее концентрированных растворов приводит к необходимости перевозить большие количества растворителя – воды. Поэтому стремятся найти такие композиции жидких удобрений, которые имели бы высокие концентрации и низкие температуры кристаллизации (замерзания). Требуется сооружение резервуаров большой емкости для хранения жидких удобрений, так как они расходуются в течение относительно короткого времени. Применение жидких удобрений требует капиталовложений на организацию распределительных пунктов вблизи районов потребления, создания специального оборудования для внесения удобрений в почву, а также парка цистерн (железнодорожных и автомобильных) для их перевозки; применение безводного аммиака в

качестве удобрения требует специального оборудования, рассчитанного на повышенное давление.

Существенным недостатком некоторых жидких удобрений является их корродирующее действие. В особенности это относится к растворам аммиаков нитрата аммония, обладающим повышенными коррозионными свойствами по отношению к черным металлам. Это затрудняет производство, хранение, транспортировку и внесение удобрений в почву, так как связано с применением дорогостоящих материалов (нержавеющей стали, алюминия и др.).

Аммиакаты, аммиачную воду и особенно безводный аммиак во избежание потерь азота требуется вносить в почву на глубину не менее 12-15 см. Поверхностное внесение жидких удобрений типа аммиаков недопустимо, так как при этом будут большие потери аммиака. Кроме того, возможны ожоги листьев и стеблей растений при попадании на них аммиака и аммиаков. Поэтому для внесения в почву этих удобрений применяют специальные машины. Резервуары их должны быть рассчитаны на повышенное давление и снабжены аппаратурой для контроля давления и дозировки жидкости.

Физико-химические свойства

Жидкий аммиак содержит 82,3% N и является самым концентрированным азотным удобрением. Под атмосферным давлением аммиак кипит при $-33,35^{\circ}\text{C}$ и замерзает при $-77,7^{\circ}\text{C}$. Абсолютное давление пара над жидким аммиаком:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	-30	-10	0	10	20	40	50
Давление, ат	1,18	2,87	4,24	6,08	8,46	15,34	27,06

Жидкий аммиак хранят и транспортируют в стальных цистернах, рассчитанных на давление 20-30 ат. Плотность газообразного аммиака при нормальных условиях $0,77 \text{ кг/м}^3$. Согласно ГОСТу, жидкий аммиак высшего,

1- и 2-го сортов должен содержать соответственно не менее 99,95; 99,9; 99,6% NH_3 и не более 0,05; 0,1; 0,4% влаги.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде: 1 объем воды при 0°C и при парциальном давлении NH_3 , равном атмосферному, растворяет 1176 объемов аммиака (приведенных к нормальным условиям), а при 20°C – 702 объема. Под атмосферным давлением максимальная концентрация NH_3 в воде при 0°C равна 46,7%, при 50°C – 18,6%. С повышением давления растворимость NH_3 в воде увеличивается. Зависимость между растворимостью аммиака в воде, давлением его над раствором и температурой показана на рисунке 3.1.

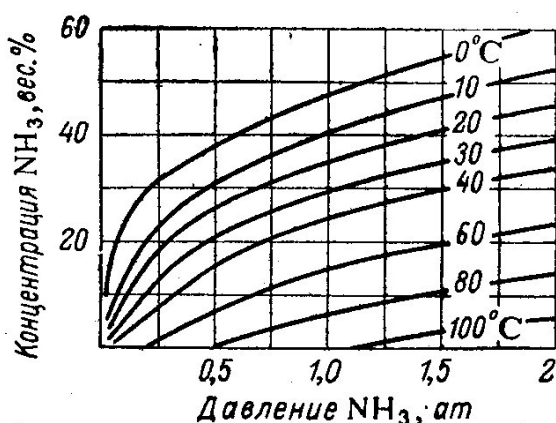


Рисунок 3.1 – Изотермы растворимости аммиака в воде

Аммиачную воду (аммиак водный технический) производят двух марок: А – для удобрения сельскохозяйственных культур и Б – для промышленности. Каждая марка имеет два сорта. Для первых сортов установлено содержание не менее 25%, а для вторых – не менее 22% NH_3 . В продукте марки А ограничено содержание CO_2 (не более 8 г/дм^3) и меди ($0,01 \text{ г/дм}^3$); в продукте марки Б ограничено содержание нелетучего остатка – не более 0,2% в 1-м сорте и 0,4% во 2-м сорте.

Вследствие относительно небольшого давления пара над аммиачной водой ее хранят и транспортируют в стальных закрытых цистернах или резервуарах, рассчитанных на давление 1,5-2 ат.

Присутствие аммиака в воздухе рабочих помещений приводит к раздражению верхних дыхательных путей и слизистой оболочки глаз. Порог

восприятия запаха 37 мг/м³. Смеси аммиака с воздухом, содержащие 15-28 об.% NH₃, взрывоопасны. Жидкий аммиак при попадании на кожу вызывает ожог.

Твердые аммиакаты представляют собой комплексные кристаллические соединения, образующиеся при взаимодействии некоторых твердых солей (или их твердых растворов) с жидким или газообразным аммиаком. Состав аммиакатов, полученных на основе аммиачной селитры, соответствует формуле NH₄NO₃ · nNH₃ · mH₂O; аммиакаты на основе кальциевой и аммиачной селитры имеют следующий состав Ca(NO₃)₂ · xNH₄NO₃ · nNH₃ · mH₂O. Твердый нитрат аммония при температуре от -15 до +25°C энергично поглощает газообразный аммиак и переходит в жидкое состояние – образуется так называемая жидкость Дайверса. При -10°C ее состав отвечает формуле NH₄NO₃ · 2NH₃. С повышением температуры происходит выделение аммиака и при 28°C образуется твердая соль NH₄NO₃ · NH₃, которая легко теряет аммиак. Жидкие аммиакаты – светлые жидкости (допускается желтоватая окраска), плотность их зависит от состава и колеблется в пределах 0,9-1,25 г/см³. Давление пара над аммиакатами значительно ниже, чем над жидким аммиаком.

Растворимость некоторых азотнокислых солей в воде и в жидком аммиаке приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Растворимость азотнокислых солей

Соль	Температура, °C	Растворимость соли в г на 1000 г			
		воды	75%-ной аммиачной воды	85%-ной аммиачной воды	100%-ного жидкого аммиака
NaNO ₃	0	733	736,9	828,7	1274
	25	927	–	–	986,7
Ca(NO ₃) ₂	0	702,9	759,3	719,3	821,7
	25	956,6	–	–	803,5
KNO ₃	0	132,5	135,3	108,1	105,2

NH ₄ NO ₃	25	382,5	—	—	103,4
	25	2090	—	—	3587

Растворимости аммиачной селитры и карбамида в аммиаке и аммиачной воде показаны на рисунках 3.2 и 3.3. Растворимость в системе CO(NH₂)₂ - NH₄NO₃ - NH₃-H₂O при 0 и 30°C представлена на рисунке 3.4.

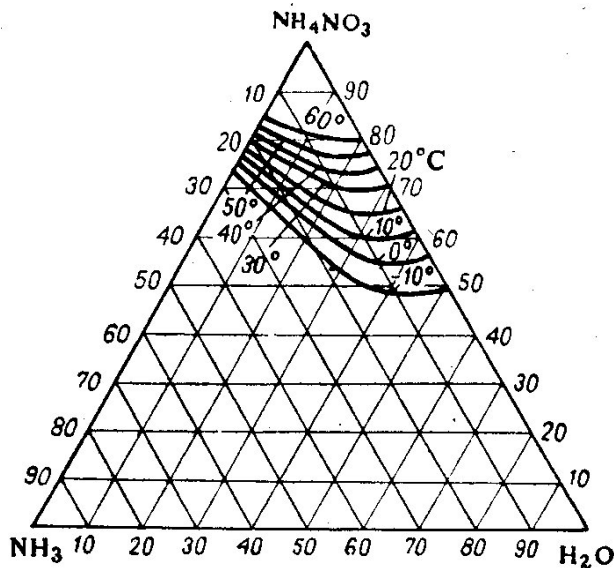


Рисунок 3.2 – Растворимость в системе NH₄NO₃-NH₃-H₂O

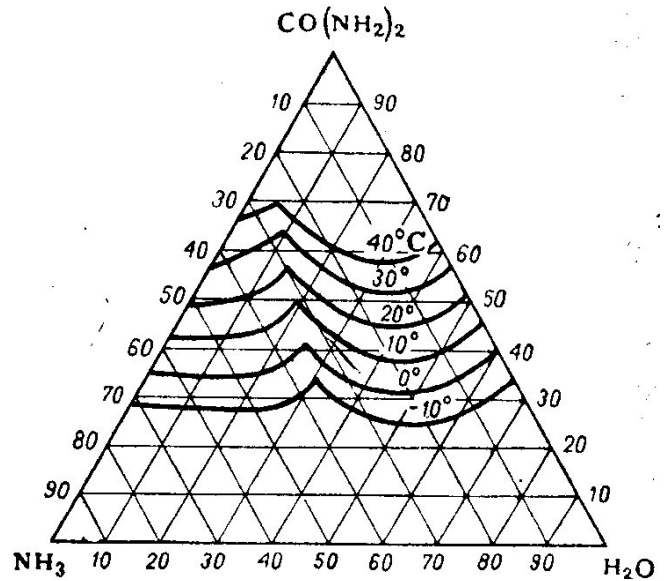


Рисунок 3.3 – Растворимость в системе CO(NH₂)₂-NH₃-H₂O

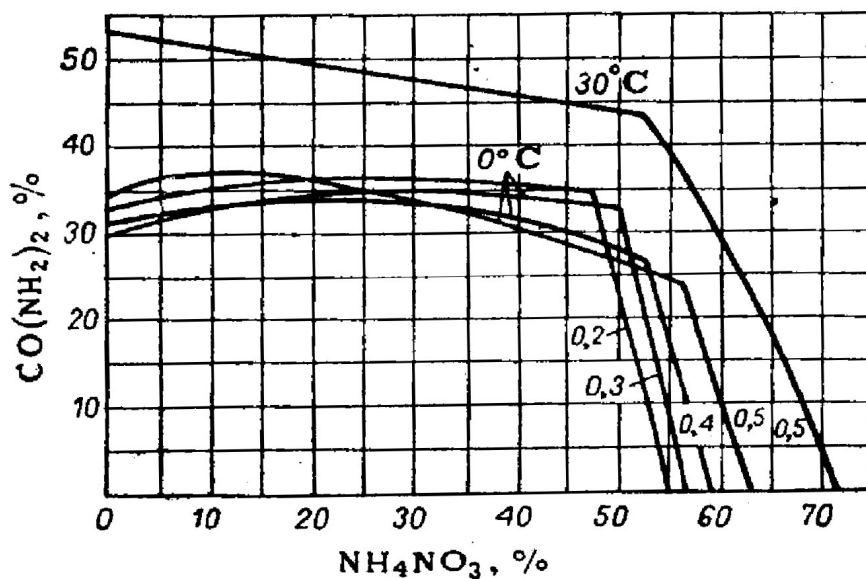


Рисунок 3.4 – Растворимость в системе CO(NH₂)₂-NH₄NO₃-NH₃-H₂O при 0 и 30°C.

Числа на кривых – отношения $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O}}$

В этой системе при $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O}} = 0,4$ в твердой фазе образуется

комплекс $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,11\text{NH}_3$, а при соотношении $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O}} = 0,5$
3
комплекс имеет состав $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,25\text{NH}_3$

Температура высаливания аммиакатов понижается с увеличением содержания в них аммиака и уменьшением содержания воды. Аммиакат состава 55,14% NH_4NO_3 , 25,69% NH_3 и 18,97% H_2O имеет температуру высаливания $-27,5^\circ\text{C}$. Введение в аммиакат $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ также приводит к понижению температуры высаливания.

На рисунках 3.5 и 3.6 показана зависимость общего давления пара над аммиакатами от содержания соли, аммиака и воды в растворе.

В последнее время все шире применяют аммиакаты, содержащие карбамид и карбонат аммония. Их изготовление на заводах, производящих карбамид, позволяет с наибольшей простотой утилизировать отходящие газы этого производства.

В США почти половину карбамида, расходуемого в качестве удобрения, используют в виде растворов, содержащих также свободный аммиак и нитрат аммония. Общее количество азота в них достигает 45%.

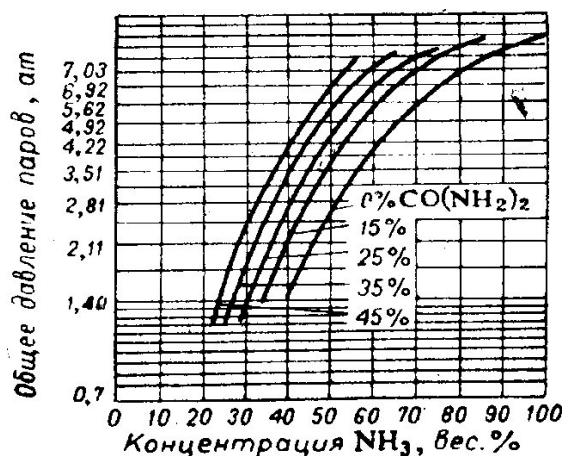
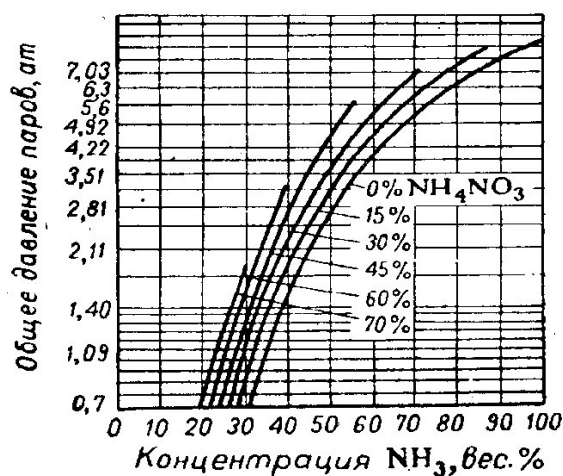


Рисунок 3.5 – Общее давление пара над системой $NH_4NO_3-NH_3-H_2O$ при 20°C

Рисунок 3.6. – Общее давление пара над системой $CO(NH_2)_2-NH_3-H_2O$ при 20°C

1

При совместном или раздельном растворении в аммиачной воде аммиачной селитры, кальциевой селитры, карбамида и некоторых других компонентов получают растворы, называемые аммиакатами. Аммиакаты, как правило – светлые жидкости, плотность которых зависит от их состава и колеблется в пределах 0,9-1,25 т/м³. Давление паров над аммиакатами значительно ниже давления паров над жидким аммиаком. Состав аммиакатов, полученных на основе аммиачной селитры, соответствует формуле $NH_4NO_3-NH_3-nH_2O$.

В ходе работы получают аммиакаты на основе растворения аммиачной селитры в аммиачной воде, исследуют состав полученного удобрения.

Метод определения суммы аммиачного и нитратного азота (метод Деварда)

Сущность метода

Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота до аммиачного сплавом Деварда, с последующей отгонкой аммиака и его титрометрическим определением.

Применяемые приборы, реактивы и растворы

1. Прибор для отгонки аммиака.
2. Электрическая плитка по ГОСТ 14919 – 83 или колбонагреватель.
3. Натрия гидроксид по ГОСТ 4328 – 77, 40%-ный, $C(NaOH)=0,1$ или 0,5моль/дм³ растворы.
4. Сплав Деварда, растертый в металлической ступке до размера частиц приблизительно 1 мм.
5. Метиловый красный (индикатор).
6. Метиленовый голубой (индикатор).
7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 – 72.

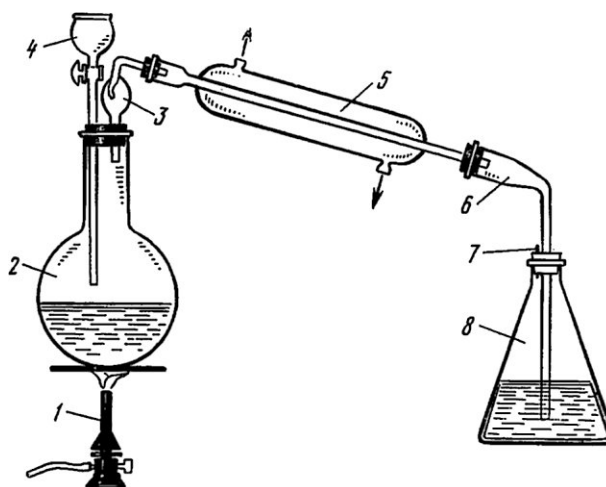
8. Кислота серная по ГОСТ 4204 – 77, $C(1/2H_2SO_4) = 0,5$ моль/дм³ и 0,1 моль/дм³ растворы.

9. Спирт этиловый технический по ГОСТ 17299 – 78.

10. Индикатор смешанный, готовят следующим образом: 100 см³ 0,03%-ного раствора метилового красного в 70%-ном этиловом спирте смешивают с 15 см³ 0,1%-ного раствора метиленового голубого в воде.

Проведение анализа

1,5-2,0 г удобрения в зависимости от содержания азота взвешивают с погрешностью не более 0,002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Мутные растворы фильтруют через фильтр «синяя лента». Затем откалиброванной пипеткой отбирают 50 см³ раствора и переносят в реакционную колбу (см. рисунок 3.7). Навеска удобрения может быть внесена непосредственно в реакционную колбу, если удобрение полностью растворимо. Проба, вносимая в реакционную колбу, должна содержать не более 60 мг нитратного азота. После этого в колбу добавляют 2-3 г сплава Дебарда и 100-300 см³ воды. Колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и приемником.



1 – газовая горелка (нагреватель); 2 – круглодонная термостойкая колба;

3 – каплеуловитель; 4 – капельная воронка;

5 – холодильник; 6 – аллонж;

7 – отвод; 8 – приемник

Рисунок 3.7 – Прибор для отгонки аммиака

Из бюретки в приемник наливают 25-50 см³ раствора кислоты $C(1/2H_2SO_4) = 0,5$ моль/дм³ или 0,1 моль/дм³, добавляют 3 капли смешанного индикатора и не большое количество воды для того, чтобы барбатер был закрыт жидкостью.

В круглодонную колбу из капельной воронки осторожно приливают от 40 см³ 40%-ного раствора гидроксида натрия. После прекращения бурной реакции колбу нагревают на электроплитке и кипятят раствор до тех пор, пока не отгонится $\frac{2}{3}$ жидкости из колбы. После этого проверяют отсутствие аммиака в конденсате, для этого отсоединяют приемник, обматывают конец барбатера, набирают в пробирку около 1 см³ конденсата и прибавляют несколько капель реактива Несслера.

При отсутствии аммиака не должно появляться желтой окраски. После окончания отгонки приемник с холодильником отсоединяют, промывают холодной водой, сливая промывные воды в приемник, и избыток кислоты оттитровывают раствором гидроксида натрия $C(NaOH)=0,1$ или 0,5 моль/дм³ в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Азот в контрольном опыте определяют ежедневно и при применении новых реактивов. Масса навески анализируемого удобрения, условия растворения и количество реактивов указывают в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на удобрение.

Обработка результатов

Массовую долю азота в удобрении (X_3) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{\tilde{V} \cdot V_1 \cdot K \cdot 250}{m \cdot 100} \quad (3.3)$$

где: V – объем точно раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,1$ или $0,5\text{моль/дм}^3$, израсходованный на титрование избытка кислоты в контрольном опыте, см^3 ;

V_1 – объем точно $C(\text{NaOH})=0,1$ или $0,5\text{моль/дм}^3$ раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование избытка кислоты в анализируемой пробе, см^3 ;

K – количество азота, соответствующее 1 см^3 раствора гидроксида натрия (для $0,5\text{моль/дм}^3$ раствора $K = 0,007$, для $0,1\text{моль/дм}^3$ раствора $K = 0,0014$), г;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать $0,3\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Техника безопасности

1. К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по безопасной работе в химической лаборатории.
2. Работу выполнять с применением средств индивидуальной защиты.
3. Работать только на исправных электроприборах и оборудовании.
4. Стеклянная посуда должна быть целой, без трещин и изломов.
5. Перед работой вентиляция в лаборатории должна быть включена.
6. После работы все приборы должны быть обесточены, посуда вымыта, рабочее место убрано.

Вопросы для обсуждения

1. Охарактеризуйте свойства жидких азотных удобрений.
2. Какие удобрения называются аммиакатами?
3. Свойства аммиакатов.
4. Способы получения аммиакатов.
5. Особенности использования аммиакатов.
6. Дайте характеристику ЖАУ.
7. Марки и состав ЖАУ
8. Хранение ЖАУ.
9. Достоинства и недостатки ЖАУ, как удобрения.

Лабораторная работа 2. Азотнокислотное разложение фосфатов

Цель: Практическое изучение процесса разложения фосфатов азотной кислотой.

Организационная форма занятия – традиционная.

Методические рекомендации

Для подготовки к лабораторным занятиям необходимо ознакомиться с теоретическим материалом.

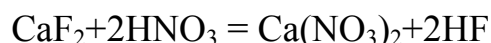
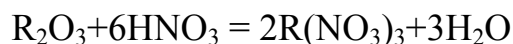
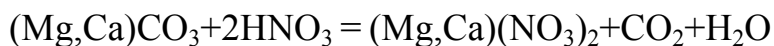
При разложении фосфатов азотной кислотой не происходит кристаллизации образующихся продуктов реакции, что облегчает проведение технологического процесса. При стехиометрической норме азотной кислоты образуется гомогенный раствор фосфорной кислоты и нитрата кальция:



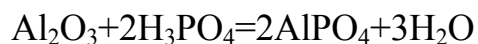
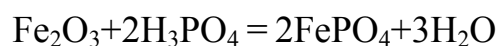
При меньшем количестве азотной кислоты разложение фосфата протекает не полностью. При этом раствор содержит нитрат кальция, фосфорную кислоту, монокальций фосфат, а твердая фаза – не разложенный фосфат.

Выделяющийся в результате взаимодействия фторапатита с азотной кислотой фтористый водород реагирует с содержащимся в фосфате кремнеземом, образуя тетрафторид кремния и гексафторкремниевую кислоту.

Другие примеси, содержащиеся в сырье, например, нефелин, эгирин, соединения полуторных оксидов редких земель, также реагируют с азотной кислотой, образуя соответствующие нитраты:



Полуторные оксиды железа и алюминия разлагаются выделяющейся H_3PO_4 , с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере P_2O_5 :



Скорость процесса разложения фосфата азотной кислотой зависит от природы фосфата (его структуры и пористости), размера частиц (тонины помола), концентрации и нормы применяемой кислоты, температура и интенсивности перемешивания. Оптимальная концентрация азотной кислоты зависит от природы фосфата; при разложении апатитового концентрата она равна 45-50 %(масс.), а при разложении фосфоритов 30-40%(масс.).

Количество взятой кислоты по отношению к фосфату (норма кислоты) влияет на скорость, так и на полноту разложения, а также на механизм процесса. По-видимому, при недостатке кислоты по сравнению со стереохимическими соотношениями, указанными в приведенных выше уравнениях, процесс протекает в 2 стадии. Вначале вся азотная кислота тратится на разложение эквивалентного количества фосфата с образованием фосфорной кислоты и нитрата кальция. Затем фосфорная кислота взаимодействует с неразложившимся фосфатом, образуя монокальций фосфат. Скорость второй стадии зависит от концентрации образующегося раствора фосфорной кислоты (или исходной азотной). Наивысшая степень и скорость разложения достигается при использовании 105-110% кислоты от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию оксида кальция в сырье.

Степень извлечения P_2O_5 в раствор мало зависит от концентрации кислоты. Обычно в раствор переходит до 98 % P_2O_5 , CaO, MgO и редкоземельных элементов, 95% фтора, 70% железа.

С повышением температуры уменьшается вязкость пульпы и улучшается условие диффузии кислоты к поверхности фосфата. Соответственно возрастает скорость процесса. Однако проведение процесса при температуре выше 50-60 °С считают нецелесообразным вследствие коррозии аппаратуры и необходимости нагревать пульпу. Требуемая температура поддерживается главным образом за счет теплового эффекта

реакции; температуру азотной кислоты, которая должна составлять 30 °С, регулируют подогревом или охлаждением кислоты в теплообменнике. Длительность разложения апатитового концентрата на 98-100% в этих условиях составляет 1-2ч.

Скорость разложения фосфата азотной кислотой возрастает с увеличением тонины помола фосфата и интенсивности перемешивания пульпы. Фосфатное сырье обычно стандартного помола (в виде апатитового концентрата или фосфористой муки). Процесс осуществляется при интенсивном перемешивании, достигаемом при помощи мешалки, вращающейся с частотой $\sim 500 \text{ мин}^{-1}$.

Разложение фосфата азотной кислотой проводят в реакционных сосудах, представляющих собой либо стаканы из тугоплавкого стекла, либо трехгорлые стеклянные колбы на 400-500 см³. Реакционный сосуд снабжен мешалкой, обратным холодильником и отводом для отбора проб пульпы. Для поддержания постоянной температуры процесса сосуд устанавливают в термостат, отрегулированный на требуемую температуру. Затем отвешивают в фарфоровую чашку 50 г фосфата известного состава и отмеряют в мерный цилиндр необходимое количество азотной кислоты заданной концентрации. Количество кислоты устанавливают для апатитового концентрата из расчета на содержащийся в нем оксид кальция, а для фосфата – с учетом содержания оксида магния и полуторных оксидов. Отмеренное количество кислоты наливают в реакционный сосуд, который выдерживают в термостате в течение 15-20 минут при включенной мешалке для нагрева до нужной температуры. За это время подготавливают апатит, кислоту и реакционный сосуд для следующего опыта. По достижению кислотой в реакционном сосуде температуры термостата засыпают отведенное количество фосфата, одновременно включают мешалку и секундомер.

В зависимости от условий задания опыта проводят с применением кислоты разной концентрации, различной нормой кислоты, при различных

температурах, или при разной продолжительности процесса. В каждом случае все другие условия опытов сохраняют постоянными.

1. При исследовании скорости разложения апатита в зависимости от концентрации азотной кислоты приводят 3-5 опытов при 50 °С продолжительностью 15-20 минут с применением кислоты массовой долей 25, 30, 40, 50 и 55%.

По истечении заданного времени реакционный сосуд удаляют из термостата, содержимое его быстро разбавляют в 2-3 раза дистиллированной водой и переносят на большую воронку Бюхнера (диаметром 15-20см), соединенную с колбой Бунзена. Фильтрацию пульпы проводят под вакуумом в течение короткого времени. Это необходимо для того, чтобы прекратить взаимодействие между кислотой и фосфатом. Последнему способствует также разбавление пульпы сразу по окончании опыта. Понижение при этом температуры пульпы и уменьшение концентрации кислоты приводит к существенному замедлению реакции.

Практически можно пренебречь дополнительным протеканием реакции в процессе разделения пульпы, если фильтрацию заканчивать в течение 15-20с. По окончании фильтрации оставшийся на фильтре осадок промывают теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. После этого фильтрат, разбавленный промывными водами, переносят в мерную колбу на 250, 500 или 1000 см³ (в зависимости от взятой навески апатита и количества промывных вод). Раствор в колбе доводят водой до метки. Затем отбирают из колбы 2-3 пробы раствора и определяют содержание HNO₃, P₂O₅ и CaO. По полученным данным вычисляют степень разложения апатита в %:

$$\text{по } P_2O_5 \text{ К} \quad \frac{G_{P_2O_5}}{0,01 \cdot V_3} \cdot \frac{1}{1000} \quad (5.1)$$

$$\text{по } CaO \text{ К}_{CaO} \quad \frac{G_{CaO}}{C \cdot 0,01} \cdot \frac{1}{1000} \quad (5.2)$$

где: G_{CaO} и $G_{P_2O_5}$ – содержание CaO и P_2O_5 в полученном растворе, г/дм³;

V_3 – объем раствора (фильтрата и промывных вод), см³;

B и C – содержание CaO и P_2O_5 в исходном фосфате, %(масс.);

g – навеска фосфата, г.

2. Аналогичным способом проводят опыты по определению влияния температуры или нормы кислоты на степень и скорость разложения сырья и вычисляют степень разложения.

3. При изучении скорости разложения апатита с целью установления оптимальной длительности процесса при определенных условиях (концентрации и нормы кислоты, температуры) возможно применение ускоренного метода исследования, основанного на титровании пульпы с двумя индикаторами. Этот метод заключается в расчете коэффициента (по P_2O_5) по отношению содержания в пульпе азотной и фосфорной кислот.

Степень разложения апатита азотной кислотой (в %) в этом случае вычисляется по формуле:

$$K = \frac{0,467 \cdot H}{(0,467 \cdot A - 1) \cdot B} \cdot 100 \quad (5.3)$$

где: H – норма 100%-ной кислоты, г на 100г фосфата;

A – массовое отношение содержания HNO_3 и H_3PO_4 в пульпе;

B – содержание P_2O_5 в фосфате, %(масс).

Для определения степени разложения фосфата по этому методу периодически отбирают из реакционного сосуда пробу и определяют в ней отношение азотной и фосфорной кислот титрованием с двумя индикаторами – метиловым оранжевым (или бромкрезоловым синим) и фенолфталеином. При этом количество оксалата калия или натрия, вводимых в раствор перед титрованием, должно быть достаточным для осаждения всего кальция во избежание ошибки при титровании.

По данным титрования пульпы вычисляют А – массовое отношение азотной и фосфорной кислот.

$$A = \frac{0,063\tilde{a} (b'a)}{0,098(b'a)} \cdot 0.642 \cdot \frac{a}{b'a} \cdot 10 \quad (5.4)$$

где: а и b' – объем щелочи С(1NaOH) = 0,1 моль/дм³, пошедший на титрование азотнокислотной вытяжки с первым и вторым индикаторами (при титровании в разных колбах), см³.

Полученные результаты оформляют в виде таблиц.

Таблица 5.1 – Состав сырья

№ опыта	Навеска фосфора, г	Состав фосфата, %				Азотная кислота				Температура, °С	Длительность, мин
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O ₃	Кол-во, см ³	HNO ₃ , % массовых	Плотность, г/см ³	Норма г на 100 г ф-та		

Таблица 5.2 – Данные опытов

№ опыта	Состав вытяжки, %						Перешло в раствор из апатита		Отношение $\frac{HNO_3}{H_3PO_4}$	Степень разложения, %	
	P ₂ O ₅		HNO ₃		CaO		P ₂ O ₅ , %	CaO, %		K _{P2O5}	K _{CaO}
	%, масс	г/дм ³	%, масс	г/дм ³	%, масс	г/дм ³					

Методическая инструкция №1

Определение содержания свободной азотной и фосфорной кислот в вытяжке.

Метод основан на титровании смеси азотной и фосфорной кислот с

двумя индикаторами и аналогичен методу определения содержания в растворе смеси серной и фосфорной кислот.

Порядок выполнения работы

Для анализа берут 5 см³ пульпы или отфильтрованной вытяжки и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³. Пробу в колбе разбавляют водой и доводят до метки. Затем отбирают пробы разбавленного раствора по 10-25 см³ и переносят их в конические колбы, куда добавляют 50 см³ воды. После этого в первую колбу приливают 2-3 капли метилового оранжевого или бромкрезолового синего и титруют 0,1 моль/дм³ раствором NaOH. Во вторую колбу приливают 15 см³ 10%-го нейтрализованного раствора K₂Cr₂O₇ (или соответствующее количество 4%-го раствора Na₂C₂O₄). Прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и так же титруют 0,1 моль/дм³ раствором NaOH.

Содержание $x\% \text{HNO}_3$ и $x\% \text{H}_3\text{PO}_4$ в г/дм³ вычисляют по формулам:

$$x\% \text{HNO}_3 = \frac{0,063 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (2\tilde{a} - b)}{1000 \cdot 250} \cdot V \cdot 5 \quad (5.5)$$

$$x\% \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (\tilde{b} - a)}{1000 \cdot 250} \cdot V \cdot 5 \quad (5.6)$$

где: k – коэффициент приведенной концентрации NaOH точки к 0,1 моль/дм³

V – объем пробы, взятый для титрования, см³;

a и b – объемы, 0,1 моль/дм³ раствора NaOH, пошедшего на титрование первой (в присутствии метилового оранжевого или бромкрезолового синего) и второй (в присутствии фенолфталеина) проб.

Для выражения содержания азотной и фосфорной кислоты в вытяжке в %(масс.) значения x_{HNO_3} и $x_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ следует разделить на массу 1 дм³ вытяжки и умножить на 100.

При небольших навесках апатита взятых на азотнокислородное разложение, отфильтрованную вытяжку берут без разбавления. В этом случае содержание HNO₃ и H₃PO₄ ведут по формулам:

$$x\% \text{HNO}_3 = \frac{0,063 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (2\tilde{a} - b)}{1000} \cdot V$$

$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,098 \cdot k \cdot (b \cdot a)}{1000 \cdot V} \quad (5.8)$$

где: 0,0063 и 0,098 массы HNO_3 и H_3PO_4 эквивалентные массы NaOH , содержащиеся в 1 см³ раствора NaOH концентрацией 1 моль/дм³.

Контроль точности измерений

Пределы допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата измерений $\leq 10\%$.

Техника безопасности

1. К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
2. Перед работой убедитесь в исправности и заземлении аппаратуры потребляющей электрический ток.
3. Работы осуществлять под зонтом, при включенной вытяжной вентиляции не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
4. При отборе проб и загрузке реагентов пользоваться индивидуальными средствами защиты.
5. После проведения работы термостат отключить, используемую посуду тщательно вымыть.
6. Выключить вытяжную вентиляцию.

Вопросы для обсуждения

1. Физико-химические основы азотнокислотного разложения фосфатов;
 - a. Факторы, влияющие на скорость разложения фосфатов;
 - b. Влияние концентрации HNO_3 на скорость и степень разложения фосфатов;
2. Влияние полуторных оксидов на количество образующейся H_3PO_4 .
3. Порядок проведения работы.
4. Методика определения свободной азотной и фосфорной кислот в вытяжке.
5. Методика определения P_2O_5 в вытяжке.
6. Аппаратурное оформление процесса азотнокислотного разложения фосфатов.

Лабораторная работа 3. Технология минеральных удобрений и солей.

Получение экстракцией фосфорной кислоты

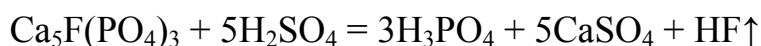
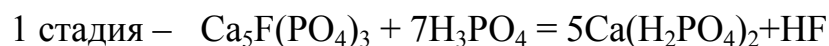
Цель: Практическое изучение условий получения фосфорной кислоты экстракцией из фосфата серной кислотой.

Методические рекомендации

Для подготовки к лабораторным занятиям необходимо ознакомиться с теоретическим материалом.

Фосфорную кислоту получают разложением фосфатов серной кислотой или термическим способом. Она представляет собой полупродукт при производстве удобрений – фосфатов аммония, двойного суперфосфата, преципитата и др., а также солей для других отраслей промышленности.

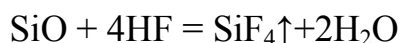
Разложение фторапатита серной кислотой можно представить уравнением:



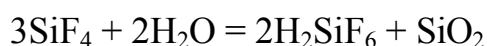
В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или ангидрита (CaSO_4). Наиболее распространен процесс, приводящий при 75-80°C к выделению дигидрата и кислоты с концентрацией 25-32% P_2O_5 .

Одновременно происходит разложение и других минералов, входящих в состав природного фосфата. В результате этого в раствор помимо фосфата частично переходят содержащиеся в сырье железо, алюминий, натрий, магний, фтор и кремнезем в виде кремнефтористоводородной кислоты.

Кремнезем реагирует с HF, образуя SiF_4



Часть SiF_4 удаляется в газообразном виде, другая же превращается в гексафторкремниевую кислоту:



С перешедшими в раствор ионами натрия она образует малорастворимые кремнефториды.

Отделенный от раствора осадок, содержащий сульфат кальция, кремнефториды и неразложенную часть минералов, называется фосфогипсом.

Усредненный состав фторапатита (апатитового концентрата), применяемого для получения ЭФК в лабораторной работе, приведен в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Состав апатитового концентрата

Массовая доля компонента, % масс.	
P ₂ O ₅	38,6%
CaO	51,2%
Al ₂ O ₃	0,52%
Fe ₂ O ₃	0,30%
SiO ₂	2,8%
F	2,9%
MgO	0,8%
Na	0,25%

При смешивании серной кислоты с апатитовым концентратом образуется пульпа. Для обеспечения подвижности пульпы с целью облегчения перемешивания и перекачки весовое соотношение между жидкой и твердой фазами (Ж:Т) поддерживается в пределах от 2,5:1 до 3,5:1. Для этого серная кислота разбавляется раствором фосфорной кислоты, который получается путем смешивания части экстракционной фосфорной кислоты с промывной водой от промывки фосфогипса и называется раствором разбавления.

Таким образом, разложение апатита практически ведется смесью серной и фосфорной кислот.

Природные фосфаты, содержащие много оксидов железа и алюминия, непригодны для сернокислотной экстракции фосфорной кислоты, которая загрязняется фосфатами полуторных оксидов. Так, соединения железа,

выделяются в осадок в виде $\downarrow\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\downarrow\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, т.е. теряется часть экстрагированной P_2O_5 .

Продолжительность и технологический режим процесса экстракции определяются в основном условиями кристаллизации гипса, т.к. скорость самого разложения фосфатов достаточно велика. Время, необходимое для разложения фосфата, зависит от сорта сырья и колеблется в пределах 4-8 часов. Оптимальная температура образования крупных кристаллов гипса 75-80°C. При этих условиях гипс имеет наибольшую растворимость в фосфорной кислоте, вследствие чего уменьшается степень пресыщения раствора гипсом, и улучшаются условия кристаллизации (рисунок 7.1).

Если процесс осуществить по полугидратному и ангидритному режимам, то в этом случае для образования кристаллов полугидрата или ангидрита поддерживают более высокую температуру – до 105°C.

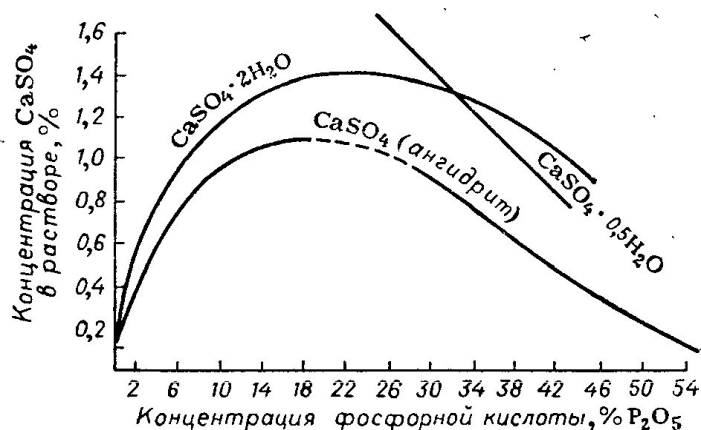


Рисунок 7.1 – Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в водных растворах фосфорной кислоты при 80°C

Формы и размеры кристаллов гипса зависят также от концентрации в растворе ионов кальция и серной кислоты. Для получения крупнокристаллического однородного осадка необходимо поддерживать в растворе концентрации компонентов с массовой долей SO_3 1-2,5, CaO 0,35-0,75%. Поэтому концентрацию серной кислоты на первой стадии разложения

поддерживают на уровне 20 г/дм³, а на последующих стадиях, когда происходит разложение фосфата, от 10 г/дм³ и меньше.

Получение экстракционной фосфорной кислоты

Разложение фосфата проводят в стакане объемом 1-2 дм³ снабженном мешалкой. Стакан помещают в термостат, устанавливают заданную температуру. Опыт проводят в условиях периодической экстракции или в условиях, имитирующих непрерывную экстракцию. В первом варианте в стакан одновременно загружают все реагенты и перемешивают их в течение заданного времени. Полученную пульпу в конце процесса отфильтровывают. «непрерывную» экстракцию ведут при постепенной или парциальной подаче серной и разбавленной фосфорных кислот.

Для опыта взвешивают на теххимических весах навеску фосфата. Отдельно готовят необходимые количества серной кислоты и раствора разбавления. Норму серной кислоты, т.е. количество серной кислоты (в многогидрате), необходимое для разложения фосфата, берут в пределах 95-100% от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию в фосфате СаО.

Расход H₂SO₄ моногидрата (в г.) на 100 г. фосфата определяют по формуле:

$$V = \frac{a \cdot 98}{56 \cdot b} \cdot 100$$

Расход H₂SO₄ (в г.) на навеску фосфата:

$$V = \frac{a \cdot 98}{56 \cdot b} \cdot 100 \cdot k = \frac{a \cdot 98}{56 \cdot b} \cdot H$$

где: а – массовая доля СаО в фосфате, %;

б – массовая доля H₂SO₄, в %;

к – коэффициент, учитывающий навеску фосфата $k = \frac{H}{100}$;

Н – навеска фосфата в г.

В качестве раствора разбавления берут разбавленную фосфорную кислоту с массовой долей $P_2O_5 - 20\%$.

Количество раствора разбавления W на 100 г. фосфата рассчитывают по формуле:

$$W = F - (100 + S - G),$$

где: F – выход продукции пульпы, г/100 г фосфата,

S – расход серной кислоты в натуре, г/100 г. фосфата,

G – количество газообразных потерь воды, CO_2 , F в г.,

Количество раствора разбавления W на навеску H фосфата:

$$W = F - (H + s - G)$$

где: F – выход продукционной пульпы, г.,

S – расход серной кислоты в натуре, г.,

G – количество газообразных потерь воды, CO_2 , F в г.,

H – навеска фосфата, г.

Массовый выход пульпы определяют по формуле:

$$F = 100 - \Gamma(n + 1) - \text{на } 100 \text{ г. фосфата,}$$

или на навеску:

$$F = H \cdot \Gamma (n + 1)$$

где: Γ – гипсовое число или выход сухого фосфогипса из единицы фосфата (в расчете по содержанию CaO в фосфате), для апатитового концентрата

$\Gamma = 1,6$, для фосфорита $\Gamma = 1,3$

H – навеска фосфата, г.

n – заданное отношение Ж:Т в пульпе.

Растворы серной и фосфорной кислот готовят с некоторым избытком по сравнению с рассчитанным количеством. Определяют плотность раствора разбавления.

Ход работы

1. Отмеряют при помощи мерного цилиндра необходимый объем раствора разбавления, наливают в стакан с мешалкой.

2. Включают мешалку и подогрев.
3. При достижении в реакционном объеме 60°C засыпают, при работающей мешалке, фосфат небольшими порциями.
4. Медленно вводят в стакан отмеренное количество серной кислоты. Перемешивают пульпу, осуществляя экстракцию при температуре 75°C. (Температура в термостате 77-78°C).
5. Разложение ведут 4-8 часов. Каждые полчаса отбирают на анализ пробу пульпы. Пульпу фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата, взвешивают с точностью 2-10⁻⁴ г, примерно 5 г. и переносят количественно в колбу на 250 см³. Отбирают аликвотную часть на анализ фосфорной и серной кислот методом титрования.
6. По окончании опыта пульпу переносят на фарфоровую воронку и отфильтровывают (синяя лента) под вакуумом (5 ÷ 7) · 10⁴ Па (400 ÷ 500 мм ртутного столба).
Фильтрат собирают в предварительно взвешенную колбу Бунзена, анализируют на содержание P₂O₅.
7. Осадок на фильтре (фосфогипс) промывают несколько раз водой, собирая промывные воды в мерную колбу на 250 см³, анализируют на P₂O₅, взвешивают.
8. По окончании промывки фосфогипса определяют содержание в нем влаги, водорастворимой и общей P₂O₅, CaO, SO₃.

Таблица 7.2 – Технологический режим экстрагирования апатита

№ п.п.	Навеска апатита	Температура опыта, °С	Отношение Ж:Г	Время экстрагирования, час	Примечание

Методы расчета

Рассчитывают основные показатели процесса:

- ~ коэффициент разложения фосфата;
- ~ коэффициент извлечения P₂O₅ в раствор;

~ коэффициент отмывки фосфогипса и выхода P_2O_5 ;

~ концентрацию P_2O_5 в экстракте.

Коэффициент разложения фосфата:

$$K_{\text{разл}} = \frac{0,7}{CaO/CO_3} \cdot 100$$

где: 0,7 – теоретическое массовое отношение CaO к SO_3 в фосфогипсе

CaO, SO_3 – массовая доля компонентов в % масс, в фосфогипсе.

Коэффициент извлечения P_2O_5 в раствор $K_{\text{извл}}$ определяют по содержанию общей и водорастворимой P_2O_5 в фосфогипсе:

$$K_{\text{извл.}} = 100 - \frac{(P_2O_5_{\text{общ.}} - P_2O_5_{\text{вод.}}) \cdot G_{\Gamma}}{P_2O_5_{\text{фосф.}}} \cdot 100$$

где: $P_2O_5_{\text{общ.}}$, $P_2O_5_{\text{вод.}}$ – процентное содержание общей и водорастворимой P_2O_5 во влажном или сухом фосфогипсе;

$P_2O_5_{\text{фосф.}}$ – процентное содержание P_2O_5 в фосфате;

G_{Γ} – количество полученного осадка на единицу фосфата, т.е. выход фосфогипса – влажного и сухого – в зависимости от содержания $P_2O_5_{\text{общ.}}$ и $P_2O_5_{\text{вод.}}$, отнесенных к влажному или сухому осадку.

Коэффициент эффективности отмывки фосфогипса $K_{\text{эфф.отм}}$ (в %) позволяет оценить потери водорастворимой P_2O_5 в отбросном фосфогипсе, его вычисляют по формуле:

$$K_{\text{эфф.отм.}} = 100 - \frac{(P_2O_5_{\text{вод.}}) \cdot G}{(P_2O_5_{\text{фосф.}}) \cdot K_{\text{извл}}} \cdot 100$$

Коэффициент технологического выхода $K_{\text{вых}}$ (в %), характеризующий степень перехода P_2O_5 из исходного фосфата в фосфорную кислоту, определяют по формуле:

$$K_{\text{ВЫХ.}} = \frac{K_{\text{ИЗВЛ.}} \cdot K_{\text{ЭФФ.ОТМ.}}}{100}$$

Задание

1. Провести процесс получения ЭФК в зависимости от:
 - а) температуры экстракции;
 - б) длительности экстракции;
 - в) отношения Ж:Т;
 - г) режима экстрагирования.
2. Используя аналитические результаты и технологические данные рассчитать технологические показатели процесса в соответствии с таблицей 7.2,7.3.
3. Сделать выводы об эффективности режима экстрагирования, качестве полученной ЭФК.

Таблица 7.3 – Аналитический контроль экстрагирования апатита

№ п/п	Пурпыла		Промывна я вода	Фосфогипс				ЭФК
	г	Навеска		Вес	Влага	Вод.раст	Общ.	
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Вес	Влага	Вод.раст	Общ.	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						
	% мас	H ₂ SO ₄	г	Р ₂ O ₅	CaO	SO ₃	г	г
	% мас	H ₃ PO ₄						

Техника безопасности

1. К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы.

2. Перед работой следует убедиться в исправности и заземлении аппаратуры, потребляющей электрический ток.

3. Работы по экстракции осуществлять под зонтом, при включенной вытяжной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.

4. При отборе проб и загрузке реагентов пользоваться индивидуальными средствами защиты.

5. После проведения работы термостат отключить, используемую посуду тщательно промыть.

6. Выключить вытяжную вентиляцию.

Вопросы для обсуждения

1. Способы получения фосфорной кислоты.

2. Способы получения экстракционной фосфорной кислоты.

3. Физико-химические основы сернокислотной экстракции фосфатов.

4. Раствор разбавления, его использование.

5. Температурный режим экстрагирования.

6. Температурный режим превращения кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты.

7. Влияние полумторных оксидов на качество ЭФК. Пути использования ЭФК

Рекомендуемая литература

1. Основная литература:

1. Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012.

2. Перечень дополнительной литературы:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампида.- СПб.: Лань, 2013

2. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : учебник / [В. И. Ксензенко, И. М. Кувшинников, В. С. Скоробогатов и др.] ; Под ред. В. И. Ксензенко. - 2-е изд., стер. - М. : КолосС, 2003. - 328 с. - (Учебники и учебные пособия для студентов

3. Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : учебное пособие / Б. П. Кондауров, В. И. Александров, А. В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. : ил. - Гриф: Рек. УМО РФ. - Библиогр.: с. 328. - ISBN 5-7695-1792-1

4. Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.Рек.МО РФ/ Т.И.Бондарева, М.Н.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524

5. Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. - 452 с. : ил. - (Учебник для вузов). - Библиогр.: с. 446. - ISBN 5-94628-149-6