

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Факультет естественных наук и природных ресурсов
Кафедра химии и экологии

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Сборник лабораторных работ № 2

Великий Новгород
2007

Грошева Л. П. Технология неорганических веществ: Сборник лабораторных работ №2 / Новгородский государственный университет.

В сборник включены лабораторные работы по курсу «Технология неорганических веществ». В пособии приведено описание работ технологического характера: процессы производства некоторых видов минеральных удобрений, порядок выполнения работ, методы расчета и аналитического контроля процесса.

Сборник предназначен для студентов специальностей «Технология неорганических веществ» и «Химия».

© Новгородский государственный университет, 2007

© Грошева Л.П., 2007

Содержание

| | |
|--|----|
| 1 ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРФОСФАТА | 4 |
| 1.1 Цель работы | 4 |
| 1.2 Основные теоретические положения | 4 |
| 1.3 Порядок выполнения работы | 5 |
| 1.3.1 Разложение фосфата серной кислотой | 5 |
| 1.3.2 Аналитические определения | 6 |
| 1.3.3 Разложение фосфата фосфорной кислотой | 12 |
| 2 ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТА КАЛИЯ ИЗ ХЛОРИДА КАЛИЯ И НИТРАТА НАТРИЯ | 18 |
| 2.1 Цель работы | 18 |
| 2.2 Основные теоретические положения | 18 |
| 2.3 Пример расчета | 20 |
| 2.4 Порядок выполнения работы | 21 |
| 3 ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ | 24 |
| 3.1 Цель работы | 24 |
| 3.2 Основные теоретические положения | 24 |
| 3.3 Порядок выполнения работы | 25 |
| 3.4 Методы расчета | 27 |
| ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ | 29 |

1 ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРФОСФАТА

1.1 Цель работы

Практическое изучение процесса получения простого и двойного суперфосфата и методов анализа суперфосфата.

1.2 Основные теоретические положения

Различные соединения фосфорной кислоты имеют большое практическое значение в промышленности и сельском хозяйстве. Особое значение имеют фосфорнокислые соли, растворимые в воде или почвенных растворах и являющиеся удобрениями. Среди фосфорных удобрений наибольшее значение имеют простой и двойной суперфосфаты (однозамещенный фосфат кальция – главная составная часть).

Сырьем для производства фосфорных удобрений служат природные фосфаты – апатиты и фосфориты, нерастворимые в воде и отличающиеся по составу и происхождению. Апатиты – минералы, входящие в изверженные горные породы и имеющие состав $\text{Ca}_5\text{R}(\text{PO}_4)_3$, где R – F, иногда Cl или OH. Апатитовый концентрат состоит в основном из фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, содержание P_2O_5 в котором равно 42.46%. Фосфориты представляют собой породы осадочного происхождения, содержание примесей в них по сравнению с апатитовым концентратом понижено, а примесей – повышено. Все это затрудняет получение из фосфоритов высококачественных удобрений.

Процессы, происходящие при обработке природных фосфатов – апатита и фосфорита – кислотами, могут служить примерами гетерогенных некаталитических процессов в многофазной системе Ж-Т-Г, лимитируемых кинетикой диффузии и массообмена между фазами. При разложении фосфатов кислотами образуется многофазная система, включающая жидкую фазу (раствор), несколько твердых фаз (гипс, монокальцийфосфат, фосфаты железа, алюминия и т.п.), а также новую газовую фазу (фтористый водород).

Это многостадийный процесс, протекающий экстенсивно, что объясняется малыми скоростями отдельных этапов этого процесса.

Простой суперфосфат содержит 14-21% усвояемой формы P_2O_5 в зависимости от исходного сырья. Двойной суперфосфат является высококонцентрированным удобрением и в отличие от простого суперфосфата представляет собой монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ без примеси сульфата кальция. Содержание усвояемой P_2O_5 в двойном суперфосфате составляет 40-55%.

Простой суперфосфат получают разложением апатитов серной кислотой в количестве, недостаточном для полного его разложения до фосфорной кислоты.



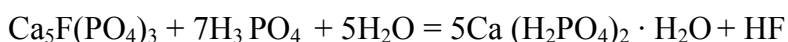
Образуется однозамещенный фосфат кальция в смеси с сульфатом кальция. Он содержит много балласта и сравнительно малое количество P_2O_5 , что является его недостатком.

Взаимодействие фторапатита с серной кислотой протекает в несколько стадий. Сначала образуется фосфорная кислота:



Эта реакция заканчивается в течение 20-40 мин, причем основная масса полуводного сульфата кальция в течение нескольких минут переходит в безводный ангидрит. В этой форме сульфат кальция и находится в готовом суперфосфате.

Получающаяся на первой стадии фосфорная кислота реагирует в дальнейшем с оставшимся фторапатитом:



Образующийся однозамещенный фосфат кальция находится вначале в растворе. Кристаллизуется он в основном при охлаждении. Для полного разложения на второй стадии процесса необходимо значительное время и длительное «вылеживание», «дозревание» суперфосфата на складе.

Концентрированное безбалластное удобрение – двойной суперфосфат – получают разложением апатита фосфорной кислотой. После смешения измельченного фосфата с фосфорной кислотой в результате кристаллизации монокальцийфосфата происходит схватывание и затвердевание реакционной массы.

1.3 Порядок выполнения работы

1.3.1 Разложение фосфата серной кислотой

Исходным материалом для проведения работы служит апатитовый концентрат или фосфорит известного состава, которые необходимо просеять предварительно через сито с размером отверстий 0.147мм и 62-70% серная кислота. В соответствии с составом сырья вычисляют стехиометрическую норму серной кислоты.

Расчет нормы серной кислоты производится по суммарному уравнению реакции



Из уравнения следует, что на 3 моля P_2O_5 на (426 г P_2O_5) требуется 7 молей серной кислоты (686 г), следовательно, на 1 масс. ч. P_2O_5 требуется 1.61 масс. ч. моногидрата H_2SO_4 .

Для разложения 100 г апатита, содержащего 39.4% P_2O_5 , стехиометрическая норма серной кислоты (моногидрата) равна:

$$1.61 \cdot 39.4 = 63.4 \text{ ч. (масс.) } H_2SO_4$$

или кислоты, содержащей 68% H_2SO_4

$$62.8 \cdot 100/68 = 92.3 \text{ г.}$$

Объем кислоты на разложение 100г апатита составляет

$$92.3/1.5874 = 58.2 \text{ см}^3,$$

где 1.5874 – плотность 68% серной кислоты при 20⁰С.

Расход кислоты на разложение примесей, присутствующих в апатите, можно не учитывать. Практическую норму серной кислоты следует брать в пределах 100-110 % от стехиометрического количества.

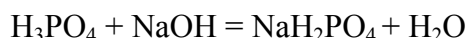
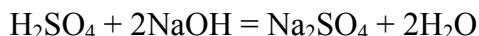
Для получения суперфосфата берут навеску апатита 50-100 г в фарфоровую чашку. Во взвешенный фарфоровый стакан вместимостью 1.0 дм³ заливают серную кислоту, объем которой рассчитывают заранее и нагревают до 50-70⁰С. При достижении заданной температуры постепенно в течение 2-3 мин засыпают в стакан с кислотой апатит, непрерывно перемешивая реакционную массу фарфоровой палочкой.

По окончании загрузки реагенты перемешивают еще 3-5 мин. В процессе смешения отбирают 3-5 проб пульпы (ложечкой 5-10см³). Отобранные пробы переносят в заранее подготовленные стаканы и определяют в них содержание фосфорной и серной кислот методом титрования. По окончании перемешивания стакан с суперфосфатной массой ставят в сушильный шкаф, в котором поддерживают температуру 105-110⁰С. При этой температуре за 1 час происходит созревание суперфосфатной массы, так же как и в суперфосфатной камере периодического действия. Во время созревания массы определяют в отобранных пробах отношение серной и фосфорной кислот в суперфосфатной пульпе. Через 90-110 мин стакан вынимают из сушильного шкафа, охлаждают и взвешивают. Затем полученный суперфосфат измельчают в ступке, разделяют на несколько частей и переносят их в банки с притертыми пробками. Из полученного продукта отбирают средние пробы для определения в них водорастворимой или усвояемой P₂O₅, общей P₂O₅ и влаги.

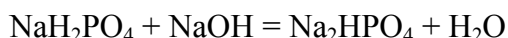
1.3.2 Аналитические определения

1.3.2.1 Определение содержания фосфорной и серной кислот методом титрования

В основе метода лежит титрование смеси кислот раствором щелочи в присутствии метилоранжа, а затем фенолфталеина. В первом случае оттитровываются оба иона водорода серной кислоты и один фосфорной



Во втором случае оттитровываются второй ион водорода фосфорной кислоты и один однозамещенный фосфата кальция



Как видно из приведенных уравнений, при титровании смеси кислот в присутствии фенолфталеина можно определить количество фосфорной кислоты, а в присутствии метилоранжа – сумму серной и фосфорной кислот. По разности между результатами первого и второго титрования вычисляют содержание серной кислоты. В отсутствие серной кислоты, т.е. при наличии в смеси фосфорной кислоты и однозамещенного фосфата кальция, при титровании пробы раствором щелочи в присутствии метилоранжа определяется фосфорная кислота, а затем в присутствии фенолфталеина – сумма фосфорной кислоты и однозамещенного фосфата кальция. По разности вычисляют содержание $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При пересчете последнего на серную кислоту полученному результату придают знак «минус». Это указывает на недостаток серной кислоты по сравнению с количеством ее, необходимым для полного разложения фосфатного сырья до фосфорной кислоты.

Для анализа смеси кислот берут некоторое количество экстракционной пульпы, полученной при обработке фосфата серной кислотой, и отфильтровывают. 5-10 см^3 фильтрата переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор в колбе хорошо перемешивают. Затем отбирают 25 см^3 , переносят в коническую колбу, прибавляют 2-3 капли метилоранжа и титруют содержимое 0.1н. раствором NaOH до желтого окрашивания. Отмечают объем щелочи a , пошедший на титрование. После этого добавляют в раствор 1-2 капли фенолфталеина и титруют далее раствор 0.1 н. раствором NaOH до появления розового окрашивания. Отмечают объем щелочи b , пошедший на второе титрование.

Если $a > b$, то в растворе присутствуют серная и фосфорная кислоты; содержание их в г/дм^3 находят по формуле:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.049 \cdot 0.1 \cdot (a - b) \cdot 1000 \cdot 250/V \cdot 25$$

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.098 \cdot 0.1 \cdot b \cdot 1000 \cdot 250/V \cdot 25$$

где 0.049 и 0.098 – массы H_2SO_4 и H_3PO_4 , эквивалентные массам NaOH, содержащимся в 1 см^3 1.0 н. раствора NaOH, г; V – объем анализируемого раствора, см^3 .

Содержание $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и $x_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ в % при плотности смеси кислот ρ вычисляют по формулам:

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (0.049 \cdot 0.1 \cdot (a - b) \cdot 250/V\rho \cdot 25) \cdot 100$$

$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = (0.098 \cdot 0.1 \cdot b \cdot 250/V\rho \cdot 25) \cdot 100$$

Если $a < b$, то в растворе присутствуют фосфорная кислота и однозамещенный фосфат кальция; содержание их в г/дм^3 находят по формулам:

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.098 \cdot 0.1 a \cdot 1000 \cdot 250/V \cdot 25$$

$$G_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = 0.117 \cdot 0.1 \cdot (b - a) \cdot 1000 \cdot 250/V \cdot 25$$

где 0.117 – масса $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, эквивалентная массе NaOH, содержащейся в 1 см^3 1.0н. раствора NaOH.

В пересчете на H_2SO_4 имеем (со знаком минус):

$$G_{H_2SO_4} = 0.049 \cdot 0.1 \cdot (b - a) \cdot 1000 \cdot 250/V \cdot 25$$

Содержание $x_{Ca(H_2PO_4)_2}$ и $x_{H_3PO_4}$ в % при плотности раствора ρ вычисляют по формулам:

$$x_{H_2SO_4} = (0.117 \cdot 0.1 \cdot (b - a) \cdot 250/V\rho \cdot 25) \cdot 100$$

$$x_{Ca(H_2PO_4)_2} = (0.098 \cdot 0.1 \cdot a \cdot 250/V\rho \cdot 25) \cdot 100$$

При определении состава смеси в % (масс) можно также взять для анализа навеску кислоты 5-10г.

Соотношение содержаний серной и фосфорной кислот в суперфосфатной пульпе находят следующим образом. Отбирают при помощи ложечки небольшой объем пульпы (5-10см³) и сразу переносят его, не взвешивая, в колбу с большим объемом воды (0.5-1.0дм³). Содержимое колбы взбалтывают в течение 3-5 мин и фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Затем отбирают из фильтрата две пробы по 25 см³ в конические колбы. Одну пробу разбавляют водой до 100-120 см³ и титруют 0.1н. раствором NaOH в присутствии метилоранжа. К другой приливают 10 см³ 10%-ного нейтрализованного раствора $K_2C_2O_4$ или 30 см³ раствора $Na_2C_2O_4$, добавляют 50-100 см³ воды и титруют 0.1н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Оксалат калия (натрия) вводят в раствор для осаждения в виде $CaSO_4$ небольшого количества растворимого кальция; тем самым исключается выпадение двузамещенного фосфата кальция при втором титровании. Для расчета используют формулу

$$x_{H_2SO_4}/x_{H_3PO_4} = a - (b' - a) / 2(b' - a) = 1/2(a/b' - a) - 1$$

где a и b' – объемы 0.1 н. раствора NaOH, пошедшие на титрование первой и второй проб, см³.

Титрование в присутствии одного, а затем и другого индикатора можно вести в одной пробе. В этом случае соотношение кислот вычисляют по формуле:

$$x_{H_2SO_4}/x_{H_3PO_4} = a - b/2b.$$

1.3.2.2 Определение влажности солей

Влажность и гранулометрический состав продукта – основные параметры физических свойств – задаются технологическим регламентом производства и могут регулироваться в процессе приготовления.

Соли, получаемые кристаллизацией или осаждением из раствора, содержат некоторое количество свободной влаги. Эта влага заключена в порах вещества и обволакивает кристаллы тончайшим слоем так, что на вид они кажутся достаточно сухими. При хранении на воздухе солей, подвергшихся сушке, в них также накапливается гигроскопическая влага. Помимо гигроскопической влаги продукт может содержать кристаллизационную воду. Часто бывает невозможно полностью удалить гигроскопическую влагу, не затрагивая кристаллизационную. В связи с этим в большинстве случаев

способы определения влажности неорганических веществ являются условными и могут давать воспроизводимые результаты только при строгой стандартизации условий выделения воды, в первую очередь – температуры.

Наиболее распространенный метод определения влажности – метод высушивания продукта в сушильном шкафу до постоянной массы. Чувствительность метода $2 \cdot 10^4$ г H_2O , точность метода 5%.

Навеску удобрения 2-10 г берут с точностью до 0.001 г в широкий бюкс, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный с точностью до 0.001 г. Открытый бюкс с навеской и его крышку помещают в предварительно нагретый термостат и сушат до постоянной массы при температуре 100-105⁰С. Первое взвешивание проводят через 2 часа после высушивания, последующие с интервалом 1 ч. Для охлаждения закрытый бюкс помещают в эксикатор с прокаленным хлоридом кальция и выдерживают перед взвешиванием каждый раз одно и то же время, но не менее 30мин.

Содержание воды x_{H_2O} (в %) вычисляют по формуле

$$x_{H_2O} = (g_1 - g_2/g) \cdot 100$$

где g_1 –и g_2 – масса бюкса с пробой до и после высушивания, г; g – навеска пробы, г.

1.3.2.3 Определение P_2O_5

В суперфосфате определяют общее содержание фосфата в виде пятиокси фосфора и усвояемой P_2O_5 . К усвояемой форме P_2O_5 относится P_2O_5 , содержащийся в виде свободной фосфорной кислоты, одно-и двухзамещенных фосфатов кальция, фосфатов железа и алюминия.

Для определения усвояемой P_2O_5 ее переводят в растворимую форму при помощи аммиачного раствора цитрата аммония. В полученном растворе определяют P_2O_5 цитратным методом.

Суть метода заключается в экстрагировании усвояемой P_2O_5 из суперфосфата вначале водой, а затем раствором цитрата аммония, содержащим определенный избыток аммиака. В растворе определяют ионы PO_4^{-3} весовым методом – осаждением в виде фосфата магния и аммония. Стандартный метод определения общего содержания фосфорного ангидрида заключается в том, что ионы PO_4^{-3} , перешедшие в раствор при разложении фосфата кислотой, осаждают в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$



Одновременное осаждение фосфатов кальция, железа, алюминия и других предотвращают введением в раствор цитрата аммония. Прокаливание осадка сопровождается реакцией



Реактивы

Магнезиальная смесь

Для приготовления щелочной магнезиальной смеси растворяют 70 г хлорида аммония и 35 г хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 200-250 см^3 воды, к раствору прибавляют 200 см^3 10%-ного раствора NH_4OH , разбавляют водой до 1 дм^3 , перемешивают, оставляют на сутки и фильтруют.

Цитрат аммония

Растворяют 500 г лимонной кислоты в 600 см^3 25% раствора NH_4OH . Раствор должен быть нейтральным по метиловому красному, в противном случае его нейтрализуют лимонной кислотой или аммиаком. Раствор разбавляют водой до 1 дм^3 , перемешивают, фильтруют.

Царская водка

3 объема HCl плотностью 1.19 г/см^3 + 2 объема HNO_3 плотностью 1.2-1.4 г/см^3 .

Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор

Стандартный экстрагирующий раствор цитрата аммония

Должен содержать в 1 дм^3 173 г кристаллической лимонной кислоты (158.1 г безводной кислоты).

Определение общей P_2O_5

Навеску вещества 2.0 г, взятую с точностью до 0.001 г, переносят в стакан вместимостью 250-300 см^3 , смачивают 5-10 см^3 H_2O и вливают туда же 50 см^3 царской водки. Стакан накрывают часовым стеклом, медленно нагревают до кипения и кипятят 30 мин, перемешивая стеклянной палочкой. После кипячения раствор с осадком количественно переносят в мерную колбу на 250 см^3 , доливают водой до метки, фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата. В стакан вместимостью 200-250 см^3 помещают 25 см^3 фильтрата, прибавляют 10-15 см^3 50% раствора цитрата аммония и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину.

Медленно, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, приливают 30-35 см^3 магнезиальной смеси, затем 20 см^3 25% раствора NH_4OH и продолжают перемешивать 30 мин. После перемешивания раствор с осадком оставляют в покое на 30 мин, после чего фильтруют через фильтр «синяя лента» диаметром 9-11 см. Осадок количественно переносят на фильтр, наливая каждый раз в стакан по 8-10 см^3 2.5% раствора NH_4OH и тщательно снимая со стенок и дна стакана кристаллы. Осадок на фильтре промывают 3-4 раза 2.5% раствором NH_4OH . Общий объем промывных вод должен быть 100-125 см^3 .

Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель, высушивают, обжигают при 700-800 $^{\circ}\text{C}$ до полного сгорания фильтра и прокаливают в муфельной печи при 1000-1050 $^{\circ}\text{C}$ до образования белого осадка. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят холостой опыт.

Содержание $x_{\text{P}_2\text{O}_5}$ (в %) вычисляют по формуле

$$x_{P_2O_5} = [(g_1 - g_2) \cdot 0.638 \cdot 250/g V] \cdot 100,$$

где g_1 и g_2 – массы осадков анализируемого вещества и в холостом опыте, г; 0.638 – коэффициент пересчета с $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 ; g – навеска анализируемого вещества, г; V – объем раствора, взятого для анализа, $см^3$.

Определение усвояемой P_2O_5

Навеску суперфосфата растирают в ступке, обливают $25 см^3$ воды и снова растирают. Жидкость фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу на $250 см^3$, в которую предварительно наливают 5-6 $см^3$ HCl (плотностью 1.19). Остаток в ступке еще 2-3 раза растирают с водой, декантируют жидкость на фильтр, пока не наберется $200 см^3$ фильтрата. Жидкость в колбе доводят водой до метки и перемешивают (колба №1).

Фильтр с осадком переносят в мерную колбу на $250 см^3$ (колба №2), приливают $100 см^3$ стандартного аммиачного раствора цитрата аммония. Колбу закрывают пробкой и встряхивают до распада фильтра на мелкие части. Затем колбу ставят в водяной термостат, где выдерживают в течение 15 мин при $60^{\circ}C$, далее содержимое колбы перемешивают, выдерживая колбу в термостате еще 15 мин, после чего охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в плоскодонную колбу (колба №3), отбрасывая первые мутные порции фильтрата.

Для определения усвояемой P_2O_5 из колб №1 и №3 отбирают пипеткой по $50 см^3$ раствора и переносят в стакан. Далее анализ ведут как и при определении общей P_2O_5 . При осаждении фосфата магния добавляют 8-10 $см^3$ 50% раствора цитрата аммония, 25-30 $см^3$ магниальной смеси и 20 $см^3$ 10% NH_4OH .

Содержание $x_{P_2O_5}$ (в %) рассчитывают по формуле

$$x_{P_2O_5} = (0.6379 \cdot a/m \cdot 100) \cdot 100 = 319 a/m,$$

где 0.6379 – коэффициент для пересчета $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 ; a – масса прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$; m – навеска суперфосфата.

1.3.2.4 Расчет показателей процесса по результатам анализа

Выход суперфосфата – это число, показывающее, сколько массовых частей суперфосфата получается из одной массовой части исходного природного фосфата. В производственных условиях он обычно выражается отношением содержания общей P_2O_5 в исходном сырье и в суперфосфате. В лабораторных условиях выход суперфосфата V определяют как отношение массы полученного продукта $G_{\text{супер}}$ к массе фосфата $G_{\text{фосф}}$.

$$V = G_{\text{супер}} / G_{\text{фосф}}$$

Если выход или масса суперфосфата известны и известна также концентрация общей P_2O_5 в фосфате, то определять аналитически содержание общей P_2O_5 в продукте не нужно, так как все количество P_2O_5 , содержащейся в фосфате, переходит в суперфосфат.

Отсюда, общее содержание P_2O_5 в суперфосфате вычисляют как отношение содержания общей P_2O_5 в фосфате к выходу суперфосфата:

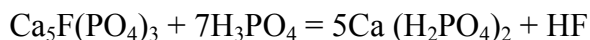
$$[P_2O_5(\text{общ. суперф.}) = P_2O_5(\text{общ. фосф.}) / B].$$

Коэффициент или степень разложения сырья η – это отношение аналитически определяемых значений усвояемой части P_2O_5 к общему содержанию P_2O_5 (в %):

$$\eta = (P_2O_5(\text{усв.}) / P_2O_5(\text{общ.})) \cdot 100$$

1.3.3 Разложение фосфата фосфорной кислотой

Необходимую норму кислоты рассчитывают исходя из состава исходного сырья и концентрации фосфорной кислоты по уравнению реакции



На 1.5 масс. ч. P_2O_5 апатита требуется 3.5 масс. ч. P_2O_5 фосфорной кислоты, или на 1 масс. ч. P_2O_5 апатита требуется $3.5/1.5 + 2.33$ масс. ч. P_2O_5 фосфорной кислоты. Следовательно, норму фосфорной кислоты A , необходимую для разложения g масс. ч. апатита, можно определить по формуле

$$A = 2.33 \cdot C_{P_2O_5(\text{апат.})} \cdot g / C_{P_2O_5(\text{ф.к.})},$$

где $C_{P_2O_5(\text{апат.})}$ – содержание P_2O_5 в апатите,

$C_{P_2O_5(\text{ф.к.})}$ – содержание P_2O_5 в фосфорной кислоте, %

g – навеска апатита, г.

Практически норму фосфорной кислоты берут с избытком 1-10%.

Для получения двойного суперфосфата рассчитанное и взвешенное количество фосфорной кислоты заданной концентрации (в пределах 50-54%) заливают в фарфоровый стакан емкостью 0.5 дм³, при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой всыпают в нее навеску апатита (25-50г). Апатит засыпают медленно тонкой струйкой в течение 1.5-2 мин и затем продолжают перемешивать еще 3-5 мин при 60-70⁰С, (стакан устанавливают в водяной бане). Затем стакан с реакционной массой переносят в термостат, где выдерживают его в течение 1-1.5 ч при 95⁰С. В этот период происходит созревание двойного суперфосфата. По истечении этого времени стакан вынимают из термостата, охлаждают, взвешивают и отбирают пробы продукта на анализ через определенные промежутки времени (сразу, через сутки, двое суток). В пробах производят определение содержания водорастворимой части P_2O_5 и по имеющимся данным рассчитывают коэффициент разложения фосфата. Содержание водорастворимой P_2O_5 в двойном суперфосфате определяют трилонометрическим методом по содержанию в растворе СаО и свободной H_3PO_4 .

1.3.3.1 Трилонометрический метод анализа двойного суперфосфата

Для раздельного определения P_2O_5 , связанной с ионами кальция и свободной фосфорной кислотой, применяется трилонометрический метод анализа двойного суперфосфата, основанный на определении в растворе (в водной вытяжке из суперфосфата) ионов кальция при помощи титрованного раствора трилона Б. Трилон Б - комплексное соединение, представляющее собой натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. По этому способу определяется водорастворимая форма P_2O_5 , связанная с ионами кальция в виде $Ca (H_2PO_4)_2$. Свободная фосфорная кислота определяется в той же водной вытяжке титрованием 0.1 н. NaOH в присутствии метилоранжа.

Навеску суперфосфата 2.5 г помещают в колбу вместимостью 250см³, добавляют 100см³ воды и встряхивают 30 мин, затем фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу на 250см³ и промывными водами (оставшимися после промывки конической колбы, содержащей исходный раствор, и осадка на фильтре) доводят объем до метки.

Анализируемый раствор наливают в бюретку и титруют им 0.1н. раствор трилона Б.

Для этого 4-5 см³ титрованного раствора трилона Б наливают в коническую колбу, добавляют 70-80 см³ дистиллированной воды, 10см³ щелочной буферной смеси и 0.5см³ индикатора кислотного хрома синего и медленно титруют анализируемым раствором, энергично встряхивая после добавления каждой капли до перехода окраски из фиолетовой в малиновую. Для каждого анализа титруют три параллельные пробы, причем первое титрование является ориентировочным, при котором грубо определяется объем анализируемого раствора, требуемый для изменения окраски индикатора.

Содержание CaO в растворе (в %) рассчитывается по формуле

$$C_{CaO} = mv \cdot 0.0028 \cdot 250 \cdot 100/v_1g,$$

v – объем 0.1н. трилона Б, взятый для анализа, см³;

m – поправочный коэффициент к титру 0.1н. раствора трилона Б;

v₁ – объем анализируемого раствора, израсходованный на титрование, см³

g – навеска двойного суперфосфата, г;

0.0028 – количество CaO, эквивалентное содержанию трилона Б в 1 см³

0.1н. раствора, г.

Полученные результаты пересчитывают на содержание в растворе P_2O_5 (масс.%), связанной с CaO, по формуле

$$C_{P_2O_5} = C_{CaO} 142/56,$$

где C_{CaO} – содержание CaO в растворе, масс.%.

Содержание свободной фосфорной кислоты определяют титрованием 100см³ той же водной вытяжки из двойного суперфосфата (что и для трилонометрического определения CaO) 0.1н. NaOH в присутствии метилоранжа. Расчет производят по формуле

$$C_{P_2O_5} = 0.0071 m v 250 100 /100g = m 1.775 v/ g$$

где 0.0071 – количество P_2O_5 , эквивалентное 1см^3 0.1н. NaOH, г;
m – поправочный коэффициент к титру 0.1н. NaOH;
v – объем 0.1н. NaOH, израсходованный на титрование, см^3 ;
g – навеска двойного суперфосфата, г;

1.3.3.2 Фотокolorиметрический метод определения P_2O_5

Общее содержание P_2O_5 в фосфатном сырье и фосфорных удобрениях определяют на фотокolorиметре. Метод основан на восстановлении фосфорно-молибденового комплекса метолом в присутствии дисульфита натрия до соединения $MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot Me_3PO_4$, имеющего интенсивно синий цвет, и измерении светопоглощения полученных растворов. Метод применим для анализа образцов, содержащих н/б 25% P_2O_5 .

1.3.3.2.1 Метод определения P_2O_5 по синему фосфорно-молибденовому комплексу

Реактивы

Стандартный раствор фосфата калия

Навеску 1.9175 г KH_2PO_4 растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1дм³, прибавляют 10см³ серной кислоты ($d=1.84\text{г}/\text{см}^3$), доводят до метки водой и перемешивают, 1см³ этого раствора содержит 1 мг P_2O_5 (раствор А). Переносят 50 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают, 1см³ этого раствора содержит 0.05 мг P_2O_5 (раствор Б).

Раствор восстановителя

В 100см³ воды растворяют 10 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, добавляют 2 г метола и после его растворения вводят 600 см³ типового раствора $Na_2S_2O_5$, содержащего 20-25% SO_2 или 150г сухого $Na_2S_2O_5$, переносят в мерную колбу вместимостью 1дм³, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и фильтруют.

Раствор молибдата аммония

В 500 см³ 10н. H_2SO_4 растворяют 50 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем раствора до метки водой, перемешивают и фильтруют.

Раствор ацетата натрия

В 2 дм³ воды растворяют 600г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и фильтруют.

Ход определения

Для приготовления анализируемого раствора из фосфатного сырья навеску апатита (0.3-0.5г) смачивают водой в стакане или конической колбе вместимостью 250 см³ и вливают смесь, содержащую 10см³ азотной кислоты ($d = 1.2-1.4\text{г}/\text{см}^3$) и 50см³ 20% соляной кислоты ($d = 1.19\text{г}/\text{см}^3$). Стакан накрывают часовым стеклом, и смесь вначале медленно нагревают, а затем

кипятят 30 мин, перемешивая стеклянной палочкой. После охлаждения раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, и фильтруют (фильтр «белая лента»), отбрасывая первые порции фильтрата. Определенный объем фильтрата V, содержащий 0.75-1.75 см³ P₂O₅, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора водой до 50см³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³, содержащую отмеренный объем анализируемого раствора и 50см³ воды добавляют 5 см³ восстановителя и 10 см³ раствора молибдата аммония и оставляют стоять 10 мин. Затем прибавляют 20 см³ раствора ацетата натрия, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. На ФЭК замеряют оптическую плотность этого раствора в тех же условиях, что и для стандартных (толщина слоя в кювете 10 мм, зеленый светофильтр), и по калибровочному графику находят соответствующее значение C_{P₂O₅}

Расчет производят по формуле

$$C_{P_{2}O_{5}} = G_{P_{2}O_{5}} \cdot 250 \cdot 100 / vg1000 \quad (1)$$

C_{P₂O₅} – содержание P₂O₅ в анализируемом образце;

G_{P₂O₅} – количество P₂O₅, полученное по калибровочному графику, мг;

g – навеска анализируемого образца, г;

V – объем анализируемого раствора, см³.

Построение калибровочного графика

Готовят серию стандартных растворов, содержащих 0.25-2.25 мг P₂O₅ в 100 см³ раствора .В мерные колбы вместимостью 100 см³ бюреткой вводят 5, 10, 15, 25, 30, 35, 40 и 45см³ типового раствора B, что соответствует 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1,25, 1,5, 1,75,2.-,2,25 мг P₂O₅ . В каждую колбу добавляют 5см³ восстановителя, 10см³ раствора молибдата аммония и оставляют стоять 10мин. Затем прибавляют по 20см³ раствора ацетата калия, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Измеряют оптические плотности каждого из стандартных растворов относительно воды на ФЭК, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при зеленом светофильтре. По полученным данным строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержания P₂O₅, а на оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Для анализа фосфорных удобрений, содержащих более 25% P₂O₅ (двойной суперфосфат), применяют дифференциальный фотоколориметрический метод определения фосфора по желтому фосфорнованадиевомолибденовому комплексу.

1.3.3.2.2 Дифференциальный метод определения P₂O₅

Данный метод определения P₂O₅ в двойном суперфосфате основан на измерении светопропускания (оптической плотности) раствора желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса относительно раствора сравнения, содержащего известное количество P₂O₅.

Реактивы

Метаванадат аммония, 0.25% раствор

Навеску NH_4VO_3 2.5г переносят в мерную колбу вместимостью 1дм³, растворяют в 500см³ горячей воды, приливают 20см³ азотной кислоты ($d = 1.4 \text{ г/см}^3$), доводят объем до метки водой и фильтруют.

Молибдат аммония, 5%раствор

Навеску $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 25г растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в 500 см³ горячей воды, доводят объем раствора водой до метки и фильтруют.

Реактив на фосфаты:

Смешивают равные объемы растворов азотной кислоты (1:2), метаванадата аммония и молибдата аммония.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в шесть мерных колб вместимостью 100 см³ вводят микробюреткой 1,2,3,4,5 и 6 см³ стандартного раствора фосфата калия (типовой раствор А), что соответствует 1,2,3,4,5 и 6 мг P_2O_5 . Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 20 см³, добавляют 30 см³ реактива на фосфаты, доводят объем раствора водой до метки и через 5мин измеряют оптическую плотность этих растворов относительно раствора сравнения, содержащего 1 мг P_2O_5 . На ФЭК измерения производят при длине волны поглощаемого света $\lambda = 45 \text{ мкм}$, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм и со светофильтром №4. В левый кюветодержатель помещают кювету с раствором сравнения, а в правый – кювету с очередным стандартным раствором. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание P_2O_5 , а по оси ординат – оптическую плотность растворов.

Таким же путем определяют оптическую плотность анализируемого раствора двойного суперфосфата и определяют содержание P_2O_5 , пользуясь калибровочным графиком, по формуле (1).

Содержание отчета о работе

Отчет о работе должен быть оформлен грамотно, аккуратно и в срок.
Данные работы представляют в виде таблиц.

Таблица №1. Состав и характеристика полученного суперфосфата

| Время отбора пробы | P ₂ O ₅ (общ) % | P ₂ O ₅ (усв) % | H ₂ O, % | Выход, % | Коэффициент разложения, % |
|--------------------|--|--|---------------------|-------------|------------------------------|
| | | | | | |
| | | | | | |

Таблица №2. Исходные вещества

| Состав фосфорной кислоты, % | | | | Состав фосфата, % | | Норма серной кислоты |
|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| P ₂ O ₅ | R ₂ O ₃ | F | H ⁺ | CaO R ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ F | |
| | | | | | | |

2 ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТА КАЛИЯ ИЗ ХЛОРИДА КАЛИЯ И НИТРАТА НАТРИЯ

2.1 Цель работы

На основе анализа диаграммы растворимости взаимной системы солей получить методом обменного разложения нитрат калия и вычислить выход продукта.

2.2 Основные теоретические положения

Обменное разложение хлорида калия и нитрата натрия – один из наиболее распространенных способов получения нитрата калия. Квадратная диаграмма растворимости (рис. 2.1) в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ построена по данным приведенным в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Растворимость в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$

| Точка | Твердая фаза | Жидкая фаза | | | | m моль на 1 моль суммы солей |
|----------------|---|----------------------------|--------------|--------------------|---------------|------------------------------|
| | | доли ионов в сухом остатке | | | | |
| | | Na^+ | K^+ | NO_3^- | Cl^- | |
| E ₁ | NaCl + KCl | 0.497 | 0.503 | – | 1 | 8.19 |
| | KCl + KNO ₃ | – | 1 | 0.778 | 0.222 | 2.21 |
| | NaNO ₃ + KNO ₃ | 0.56 | 0.44 | 1 | – | 1.13 |
| | NaCl + NaNO ₃ | 1 | – | 0.85 | 0.15 | – |
| | NaCl + NaNO ₃ + KNO ₃ | 0.57 | 0.43 | 0.975 | 0.025 | 1.24 |
| E ₂ | NaCl + KCl + KNO ₃ | 0.38 | 0.62 | 0.80 | 0.20 | 1.81 |
| | | | Температура | 100 ⁰ C | | |
| | NaCl + KCl | 0.697 | 0.303 | – | 1 | 7.65 |
| | KCl + KNO ₃ | – | 1 | 0.322 | 0.678 | 8.00 |
| | NaNO ₃ + KNO ₃ | 0.722 | 0.278 | 1 | – | 3.38 |
| | NaCl + NaNO ₃ | 1 | – | 0.628 | 0.372 | 5.13 |
| | NaCl + NaNO ₃ + KNO ₃ | 0.739 | 0.261 | 0.739 | 0.261 | 3.55 |
| | NaCl + KCl + KNO ₃ | 0.64 | 0.36 | 0.36 | 0.64 | 5.82 |
| | | | Температура | 25 ⁰ C | | |

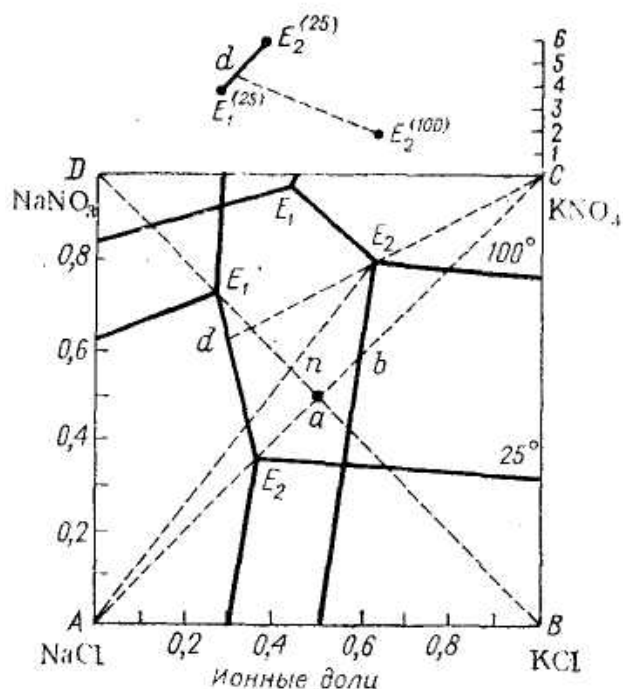


Рис. 2.1. Изотерма растворимости в системе $\text{NaNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ при 100 и 25 °С

При 25°С после кристаллизации KNO_3 занимает большую часть площади квадрата, чем при 100°С. Если приготовить раствор эквимолекулярной смеси KCl и NaNO_3 , то фигуративная точка a солевой массы такого раствора, лежащая на пересечении диагоналей квадрата, при 25°С окажется в поле кристаллизации KNO_3 . При испарении из этого раствора воды при 25°С по достижении насыщения начинается кристаллизация KNO_3 и состав солевой массы раствора изменяется по линии $aE_2^{(250\text{C})}$. В точке $E_2^{(250\text{C})}$ кристаллизацию необходимо прекратить, так как в ней раствор окажется насыщенным как NaCl , так и KCl . Такой путь получения KNO_3 нерационален, поскольку:

- испарение при 25°С идет весьма медленно;
- количество KNO_3 , кристаллизующееся на участке $aE_2^{(250\text{C})}$ луча кристаллизации $cE_2^{(250\text{C})}$, мало; следовательно, и выход продукта по отношению к затраченным исходным материалам будет мал.

Рациональнее вести выпарку при высоких температурах. Точка a при 100°С находится в поле кристаллизации NaCl . Поэтому, если выпаривать воду при 100°С, по достижении насыщения начнется кристаллизация NaCl , и состав солевой массы раствора изменяется по линии ab . Если выпавшие к этому моменту кристаллы NaCl отделить и затем охладить раствор до 25°С, то точка b окажется в поле кристаллизации KNO_3 ; эта соль и начнет выделяться в осадок при охлаждении, причем состав солевой массы раствора меняется по линии $bE_2^{(25\text{C})}$. Выход KNO_3 здесь значительно больше, чем в первом случае, так как $bE_2^{(25\text{C})} > aE_2^{(25\text{C})}$. Чтобы увеличить количество отделяемого NaCl и в еще большей мере повысить выход KNO_3 , как видно из диаграммы, следует вводить в исходный раствор некоторый избыток NaNO_3 против стехиометрического

соотношения. Наибольший выход получается, если к концу кристаллизации NaCl раствор насыщен тремя солями: NaCl, KCl и KNO₃, т.е. солевая масса его изображается точкой E₂^(100C). Тогда, после отделения NaCl, выпавшего при выпарке, кристаллизация KNO₃ при охлаждении раствора идет по наиболее длинному пути E₂^(100C)d, что обеспечивает наибольший выход продукта. Очевидно, что это достигается тогда, когда солевой состав исходного раствора соответствует точке n.

В промышленных условиях, при получении KNO₃ из раствора NaNO₃ и твердого KCl, выпарку раствора с одновременной кристаллизацией из него NaCl ведут не при 100⁰C, а при температуре кипения, которая постепенно по мере испарения воды, повышается до 120⁰C. по достижении этой температуры NaCl отделяют и раствор охлаждают для кристаллизации из него KNO₃.

При получении KNO₃ из твердых NaNO₃ и KCl нет необходимости готовить разбавленный раствор исходных солей, а затем выпаривать его. Можно взять количество воды, соответствующее насыщению системы в точке E₂^(100C), и смешать ее при 100⁰C с количествами NaNO₃ и KCl, соответствующие точке n. При этом NaCl сразу выделится в осадок, после отделения которого солевая масса оставшегося раствора соответствует точке E₂^(100C).

2.3 Пример расчета

Расчет ведем на 1 моль суммы солей, характеризуемой точкой E₂^(100C) для условий максимального выхода KNO₃. Состав точки E₂^(100C) в ионных долях: Na⁺ – 0.38, K⁺ – 0.62, Cl⁻ – 0.20, NO₃⁻ – 0.80; насыщенный раствор содержит 1.81 моль H₂O на 1 моль суммы солей. Обозначим: x – число молей NaCl, кристаллизующихся на участке nE₂^(100C), на 1 моль суммы солей состава E₂^(100C); y и z – число молей соответственно NaNO₃ и KCl, взятых для обменного разложения.

Составляем частные уравнения материальных балансов:

$$\text{по сумме солей} \quad y + z = 1 + x$$

$$\text{по Na}^+ \quad y = x + 0.38$$

$$\text{по Cl}^- \quad z = x + 0.20$$

Решая эти уравнения, получим: x = 0.42, y = 0.80, z = 0.72.

Следовательно, для получения насыщенного раствора состава E₂^(100C) необходимо смешать при 100⁰C 0.80 моль NaNO₃, 0.62 моль KCl и 1.81 моль воды. При этом в осадок выпадет 0.42 моль NaCl.

Рассчитаем количество KNO₃, которое выкристаллизуется при охлаждении раствора до 25⁰C по отделении выпавшего осадка NaCl. Состав солевой массы раствора в конечной точке кристаллизации d (в ионных долях): Na⁺ – 0.71, K⁺ – 0.29, Cl⁻ – 0.37, NO₃⁻ – 0.63.

Обозначим: x – число молей KNO₃, выделившегося в осадок. Тогда в растворе в точке d останется 1-x моль солей.

Из уравнения материального баланса по калию

$$0.62 = x + 0.29(1-x)$$

находим $x = 0.465$. Следовательно, выкристаллизуется 0.465 моль KNO_3 .

Выход:

по K^+ $(0.465/0.62) \cdot 100 = 75\%$

по NO_3^- $(0.465 / 0.80) \cdot 100 / 58.1\%$

По данным таблицы 2.1 (последнего столбца) строим участок водной диаграммы (верхняя часть рис.2.1) между точками E_1 ($25^\circ C$) и E_2 ($25^\circ C$). По этой диаграмме находим, что в насыщенном растворе состава точки d содержится 4.19 моль воды на 1 моль солей. Так как после выделения в осадок KNO_3 в растворе останется $1 - 0.465 = 0.535$ моль солей, то необходимо, чтобы в нем содержалось $0.535 \cdot 4.19 = 2.24$ моль воды. Между тем в исходном растворе E_2 ($100^\circ C$) имеется только 1.81 моль воды. Поэтому, во избежание загрязнения KNO_3 другими солями при охлаждении раствора к нему необходимо добавить $2.24 - 1.81 = 0.43$ моль воды.

Выразим результаты расчета в массовых единицах, принимая в качестве исходного значения 100 г $NaNO_3$. К этому количеству $NaNO_3$ при составлении исходной реакционной смеси нужно добавить:

KCl $100 \cdot 0.62 \cdot 74.56/0.8 \cdot 85 = 68$ г.

H_2O $100 \cdot 1.81 \cdot 18/0.8 \cdot 85 = 48$ г.

После смешения 100 г $NaNO_3$, 68 г KCl и 48 г H_2O при $1000^\circ C$ выделится $NaCl$:

$$100 \cdot 0.42 \cdot 58.45/0.8 \cdot 85 = 36 \text{ г.}$$

После отделения $NaCl$ к раствору следует добавить воды:

$$100 \cdot 0.43 \cdot 18 / 0.8 \cdot 85 = 11.4 \text{ г}$$

При охлаждении раствора до $25^\circ C$ выкристаллизуется KNO_3 :

$$100 \cdot 0.465 \cdot 101.11 / 0.8 \cdot 85 = 69 \text{ г.}$$

2.4 Порядок выполнения работы

Сосуд для обменного разложения солей представляет собой стеклянный круглодонный цилиндр 1 диаметром 40 мм, высотой 260 мм, снабженный термометром 2 на $150^\circ C$ и мешалкой 3, приводимой во вращение моторчиком (рис.2.2). Термометр и мешалка вставлены в цилиндр через резиновую пробку 4. В нее же вставлена изогнутая трубка с воронкой 5, которая служит для сообщения реакционного пространства с атмосферой и для доливания реактора водой. Сосуд погружен в глицериновую баню–стакан. Уровень глицерина в бане должен быть на 2-3 см ниже уровня реакционной массы в сосуде. С внешней стороны на реакционный сосуд надето узкое резиновое колечко 6, которое легко передвигается по сосуду.

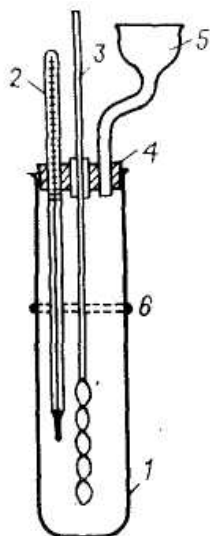


Рис. 2.2. Сосуд для обменного разложения солей в растворе:
1 — цилиндр; 2 — термометр; 3 — мешалка; 4 — резиновая пробка; 5 —
воронка с изогнутой трубкой; 6 — резиновое колечко

Отвешивают на технических весах 100 г NaNO_3 и 68 г KCl . Всыпают эти соли в реактор и наливают в него 48 см³ воды. Реактор опускают в глицериновую баню, закрывают пробкой при поднятой мешалке, затем опускают мешалку и перемешивают содержимое, поворачивая мешалку вначале вручную, и лишь потом включают моторчик. После этого начинают нагрев; когда температура в реакторе поднимется до 60-65⁰С, вращение мешалки приостанавливают и фиксируют уровень содержимого реактора с помощью передвижного резинового колечка. Затем вновь включают мешалку и продолжают нагрев, пока температура в реакторе не поднимется до 100⁰С. При этой температуре продолжают перемешивание еще в течение 40-60мин.

В процессе нагрева из реакционной смеси испаряется немного воды. Поэтому за 5-10 мин до окончания опыта в реактор через трубку с воронкой наливают горячую воду до уровня, отмеченного резиновым колечком. По окончании перемешивания реактор извлекают из бани, быстро вынимают пробку и переливают содержимое на фильтр, вставленный в воронку горячего фильтрования и предварительно прогретую.

Отфильтрованный осадок промывают небольшим количеством этилового спирта (30см³), снимают с фильтра, помещают в плоский кристаллизатор и высушивают в сушильном шкафу при 105 –115⁰С.

Фильтрат собирают в подставленный под фильтр кристаллизатор, в который предварительно наливают из бюретки 11.4 см³ воды. После охлаждения содержимого кристаллизатора до 25⁰С выпавший осадок KNO_3 отфильтровывают, промывают его на фильтре небольшим количеством этилового спирта, помещают в плоский кристаллизатор и высушивают в сушильном шкафу при 105 –115⁰С.

Высушенные кристаллы KNO_3 и NaCl взвешивают на технических весах и вычисляют выход KNO_3 по затраченному калию (KCl) и по NO_3^- (NaNO_3), а также по отношению к теоретическому выходу.

Задание

В описанной работе предусматривается получение KNO_3 с максимальным выходом из твердых KCl и NaNO_3 . Предлагаются различные варианты работы: при заданных соотношениях исходных веществ, уменьшенные вдвое количества солей и воды. Во всех случаях необходимо построить диаграмму растворимости по табличным данным, произвести расчет процесса и руководствоваться его результатами при получении нитрата калия

3 ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

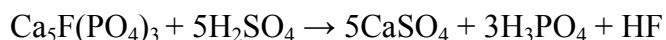
3.1 Цель работы

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

3.2 Основные теоретические положения

Фосфорную кислоту получают разложением фосфатов серной кислотой или термическим методом. Она представляет собой полупродукт при производстве удобрений – фосфатов аммония, двойного суперфосфата, преципитата и др. Эти продукты получают преимущественно путем нейтрализации фосфорной кислоты раствором щелочи или при разложении ею исходных природных фосфатов.

Полное разложение фторапатита серной кислотой (при нагревании) можно представить уравнением:



При этом разлагаются и другие минералы, входящие в состав сырья. Кроме того, протекают и побочные реакции, которые приводят, в частности, к образованию четырехфтористого кремния и кремнефтористоводородной кислоты. Вредными примесями, обуславливающими потери P_2O_5 , являются полторные оксиды.

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 $75\text{-}80^\circ\text{C}$ к выделению дигидрата и кислоты с концентрацией $25\text{-}32\%$ P_2O_5 .

На практике для разложения фосфата применяют серную кислоту, разбавленную раствором фосфорной кислоты («раствор разбавления»). Образующийся осадок сульфата кальция (гипс) должен быть получен в виде однородных крупнокристаллических частиц, которые можно было бы легко отфильтровать от фосфорной кислоты и хорошо промыть небольшим количеством воды.

Продолжительность и технологический режим процесса экстракции определяются в основном условиями кристаллизации гипса, так как 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 $75\text{-}80^\circ\text{C}$. При этих условиях гипс имеет наибольшую растворимость в фосфорной кислоте, вследствие чего уменьшается степень пересыщения раствором гипсом и улучшаются условия кристаллизации.

Процесс можно осуществить и по так называемым полугидратному и ангидритному режимам. В этих случаях для образования кристаллов

полугидрата и ангидрита поддерживают более высокую температуру – до 105°C .

Формы и размер кристаллов гипса зависят также от концентрации в растворе ионов кальция и серной кислоты. Для получения крупнокристаллического однородного осадка необходимо поддерживать в растворе концентрации, в %: SO_3 – 1-2, CaO – 0.35-0.75. Поэтому концентрацию серной кислоты на первой стадии разложения (в первом экстракторе) поддерживают на уровне 20г/дм^3 , а на последующих стадиях, когда происходит доразложение фосфата, от 10 г/дм^3 и меньше.

Оптимальные условия кристаллизации и отмывки гипса, а также необходимость разбавления серной кислоты раствором фосфорной кислоты определяют применение серной кислоты концентрацией 75% H_2SO_4 . Применение более концентрированной (93%) кислоты позволяет несколько уменьшить потери фосфорной кислоты с фосфогипсом, но не отражаются на концентрации получаемой кислоты.

3.3 Порядок выполнения работы

Разложение фосфата с образованием фосфорной кислоты проводят в фарфоровом стакане на $1-2\text{ дм}^3$, установленном в вытяжном шкафу. В стакан помещают мешалку и устанавливают его в баню или на электрическую плитку для подогрева до требуемой температуры.

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 порционной подаче серной и разбавленной фосфорной кислот.

Берут в фарфоровую чашку 100-200 г фосфата известного химического и гранулометрического состава. Затем в отдельных фарфоровых стаканах готовят необходимые количества серной кислоты (75%) и раствора разбавления. Норму серной кислоты, т.е. количество серной кислоты (в моногидрате), необходимое для разложения 100 ч. (масс.) фосфата, берут для сырья высокого качества (например, апатита) в пределах 95-100% от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию в фосфате CaO . Для сырья, содержащего большое количество полуторных оксидов, применяют повышенную норму (110-105% от стехиометрического количества).

Расход 75% H_2SO_4 S (в см^3) определяют по формуле:

$$S = (a \cdot 98 / 56 \cdot 75\rho) \cdot 100,$$

где a – содержание CaO в фосфате, %; ρ – плотность 75% H_2SO_4 ; при комнатной температуре, г/см^3 .

В качестве раствора разбавления берут разбавленную фосфорную кислоту с содержанием 16-17% P_2O_5 .

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

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

где F – выход продукционной пульпы, г/100 г фосфата; S – расход серной кислоты в натуре, г/100 г фосфата; G – количество газообразных потерь – воды, двуокиси углерода и фтора, г.

Массовый выход пульпы определяют по формуле:

$$F = 100 \cdot \Gamma \cdot (n + 1),$$

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 $\Gamma = 1.3$; n – заданное отношение Ж: Т в пульпе (в пределах 2:1 – 4:1).

Растворы серной и фосфорной кислот готовят с некоторым избытком по сравнению с рассчитанными количествами. Определяют плотность раствора разбавления ареометром. Затем отмеряют при помощи мерного цилиндра необходимый объем раствора разбавления, наливают его в стакан с мешалкой, включают мешалку и подогрев. Когда температура раствора достигнет 50°C , высыпают в стакан при работе мешалки фосфат. После этого постепенно и медленно вводят в стакан отмеренное количество серной кислоты. В дальнейшем пульпу перемешивают при $75-80^{\circ}\text{C}$.

Разложение фосфата ведут в течение 2-4 часов, отбирая каждые полчаса по 0.5 см^3 пульпы. Пробу пульпы отфильтровывают, осадок хорошо промывают водой до нейтральной реакции. Фильтрат и промывную воду собирают в мерную колбу. Затем разбавляют раствор в мерной колбе до 250 см^3 ; 25 см^3 разбавленного раствора титруют 0.1 н. раствором NaOH вначале в присутствии метилового оранжевого, а затем фенолфталеина. В результате определяют содержание свободной фосфорной кислоты в пульпе и избыток или недостаток серной кислоты (см. разд. 1.3.2.1).

По окончании опыта пульпу переносят на фарфоровую воронку и отфильтровывают под вакуумом. При этом отмечается время, в течение которого поверхность осадка освобождается от жидкости (время «грубого отсоса»). Затем продолжают фильтрование и отмечают время полного прекращения выделения капель жидкости из воронки (время «сушки» осадка). Полученный фильтрат, представляющий собой основной продукт, переносят в мерный цилиндр и измеряют его объем, а также определяют плотность раствора при помощи ареометра. Затем фильтрат анализируют для определения содержания P_2O_5 .

Осадок после фильтрования взвешивают вместе с воронкой, после чего промывают его несколько раз водой, объем которой каждый раз измеряют. В промывных водах определяют содержание P_2O_5 путем титрования пробы раствором щелочи.

Таким образом устанавливают количество отмываемой фосфорной кислоты из осадка, а также содержание P_2O_5 в промывных водах. По окончании

промывки фосфогипса определяют содержание в нем влаги, общей и водорастворимой P_2O_5 , CaO и SO_3 . Для определения водорастворимой P_2O_5 (контроль отмывки) 10 г фосфогипса взбалтывают с водой в мерной колбе на 500 $дм^3$ и фильтруют. 50 $дм^3$ фильтрата оттитровывают 0.1 н. раствором гидроксида натрия вначале в присутствии метилового оранжевого, а затем фенолфталеина. Общее содержание P_2O_5 определяют, как указано в разделе (1.3.2.1).

3.4 Методы расчета

Полученные данные используют для расчета основных показателей процесса – коэффициентов разложения фосфата, извлечения P_2O_5 в раствор, эффективность отмывки фосфогипса и выхода P_2O_5 , а также для расчета концентрации P_2O_5 в продукционной фосфорной кислоте с учетом использования промывных вод.

Коэффициент разложения фосфата $K_{разл.}$ определяют по отношению $CaO:SO_3$ в фосфогипсе, а не по содержанию P_2O_5 в растворе вследствие протекания вторичных реакций, приводящих к выпадению фосфатов железа из пересыщенных растворов и др.

$$K_{разл.} = (0.7 / CaO : SO_3) \cdot 100$$

где 0.7 – теоретическое массовое отношение CaO и SO_3 в гипсе (при отношении $CaO:SO_3$, меньшем 0.7, т.е. при избытке SO_3 в осадке, коэффициент разложения принимают равным 100%).

Коэффициент извлечения, (перехода) P_2O_5 в раствор $K_{извл.}$ определяют по содержанию общей и водорастворимой P_2O_5 в фосфогипсе. Полученное значение $K_{извл.}$ проверяют по абсолютному содержанию P_2O_5 в основном фильтрате и промывных водах ($K'_{извл.}$). По данным анализа фосфогипса $K_{извл.}$ вычисляют по формуле:

$$K_{извл.} = 100 - ([P_2O_5_{общ}] - [P_2O_5_{вод}]) \cdot G / [P_2O_5_{фосф}] \cdot 100$$

где $[P_2O_5_{общ}]$, $[P_2O_5_{вод}]$ и $[P_2O_5_{фосф}]$ – процентное содержание общей и водорастворимой P_2O_5 во влажном или сухом фосфогипсе и P_2O_5 в фосфате; G – количество полученного осадка на единицу фосфата, т.е. выход фосфогипса – влажного или сухого – в зависимости от содержания $P_2O_5_{общ}$ и $P_2O_5_{вод}$, отнесенных к влажному или сухому осадку.

Для проверки полученного значения по водорастворимой P_2O_5 необходимо определить общее количество P_2O_5 во всех жидкостях:

$$K'_{извл.} = ([P_2O_5_{вод}] \cdot G_{ф.} + [P_2O_5_{вод}]' \cdot G'_{пр.в.} / [P_2O_5_{фосф}] G_{фосф.}) \cdot 100 + ([P_2O_5_{вод}]'' \cdot G''_{пр.в.} / [P_2O_5_{фосф}] G_{фосф.}) \cdot 100 + \dots$$

где $[P_2O_5_{вод}]$, $[P_2O_5_{вод}]'$ и $[P_2O_5_{вод}]''$ – содержание P_2O_5 в основном фильтрате, первой, второй и т.д. промывных водах %масс.; $G_{ф.}$, $G'_{пр.в.}$ и $G''_{пр.в.}$ – количества фильтрата первой, второй и т.д. промывных водах, г; $[P_2O_5_{фосф}]$ – содержание $P_2O_5_{фосф}$ в фосфате, %масс.; $G_{фосф.}$ – количество фосфата, г.

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

$$K_{\text{эфф. отм.}} = 100 - ([P_2O_5_{\text{вод}}] \cdot G_{\Gamma} / [P_2O_5_{\text{фосф}}] \cdot K_{\text{извл}}) \cdot 100$$

Коэффициент технологического выхода $K_{\text{вых}}$ (в %), характеризующий степень перехода P_2O из исходного фосфата в фосфорную кислоту, определяют по формуле

$$K_{\text{вых}} = K_{\text{извл}} \cdot K_{\text{эфф.отм.}} / 100$$

Концентрацию P_2O_5 в продукционной фосфорной кислоте (в %) вычисляют в виде отношения количества P_2O_5 , перешедшего в продукционную фосфорную кислоту, к количеству ее, полученному из 100 ч. (масс) сухого фосфата

$$[P_2O_5_{\text{прод}}] = 100R / B = [P_2O_5_{\text{фосф}}] K_{\text{вых}} / 100 + S + W_{\text{пр.в.}} - (B - H + G)$$

где R – количество P_2O_5 , перешедшее из 100 ч. (масс.) исходного фосфата в продукционную кислоту; B – количество продукционной фосфорной кислоты, полученной из 100 ч. (масс.) фосфата; S – количество серной кислоты в натуре, г/100 фосфата; $W_{\text{пр.в.}}$ – количество воды, израсходованное для промывки фосфогипса на 100 ч. (масс.) фосфата; Г – гипсовое число; H – содержание воды в промытом фосфогипсе, полученном из 100ч. (масс.) фосфата; G – содержание газообразных веществ, выделяющихся при экстракции 100 ч. (масс.) фосфата; его определяют по разности масс материалов до и после опыта с учетом массы отбираемых проб для анализа.

Аналитически определенная концентрация P_2O_5 в конечной кислоте отличается от указанного расчетного значения, относящегося к технологическому продукту, полученному при использовании P_2O_5 промывных вод.

Содержание отчета о работе

Отчет о работе должен быть оформлен грамотно, аккуратно и в срок. Данные работы представляют в виде таблиц.

Технологические показатели процесса получения экстракционной фосфорной кислоты

Гипсовое число Г = .., Ж:Т = .., температура экстракции... °С, длительность экстракции... ч.

| Навеска фосфата, г | Норма серной кислоты | | Раствор разбавления | | Промывная вода | | К _{изв} , % | К _{эфф} отм, % | К _{вых} , % | Содержание P ₂ O ₅ в кислоте, % | |
|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|---|------------|
| | в % от стехиометрического количества | ч. (масс) на 1000 ч. (масс.) фосфата | количество, г | P ₂ O ₅ , в% | количество, г | P ₂ O ₅ в% | | | | расчетное | по анализу |
| | | | | | | | | | | | |

Состав экстракционной фосфорной кислоты (в %)

| P ₂ O ₅ | SO ₃ | (SO ₃ / P ₂ O ₅) * 100 |
|-------------------------------|-----------------|--|
| | | |

Состав фосфогипса (в%)

| влага | P ₂ O ₅ _{общ} | P ₂ O ₅ _{водор} | CaO | SO ₃ |
|-------|--|--|-----|-----------------|
| | | | | |

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Работа выполняется в соответствии с методическими указаниями. При ее выполнении необходимо соблюдать общие правила техники безопасности для химических лабораторий.