

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Технология производства минеральных
удобрений» для студентов очной формы обучения
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
направленность (профиль) Технология неорганических
веществ

Ставрополь 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Технология производства минеральных удобрений». Указания предназначены для студентов очной формы обучения, направления подготовки 18.03.01
Химическая технология

Составители

К.С. Сытко

Содержание

Введение	4
Тема 1. Азотные удобрения	5
Лабораторная работа 1. Получение растворов аммиачной селитры различной концентрации	5
Тема 1. Азотные удобрения	18
Лабораторная работа 2. Определение массовой доли азота, биурета, свободного аммиака в карбамиде	18
Тема 2. Технология фосфорных удобрений.	27
Лабораторная работа 3. Получение экстракцией фосфорной кислоты	27
Тема 2. Технология фосфорных удобрений.	41
Лабораторная работа 4. Получение суперфосфата	41
Тема 3. Технология калийных удобрений.	53
Лабораторная работа 5. Получение нитрата калия из хлорида калия и нитрата натрия	53

Введение

Дисциплина «Технология производства минеральных удобрений» относится к дисциплине вариативной части, дисциплины по выбору. Она направлена на формирование профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 18.03.01 Химическая технология. Последовательность лабораторных работ соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при осуществлении лабораторных работ.

Тема 1. Азотные удобрения
Лабораторная работа 1. Получение растворов аммиачной селитры
различной концентрации

Цель работы: практическое изучение стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Теоретическая часть

Физико-химические свойства аммиачной селитры

Аммиачная селитра - (нитрат аммония) NH_4NO_3 имеет молекулярную массу 80,043; чистый продукт - бесцветное кристаллическое вещество, содержащее 60% кислорода, 5% водорода и 35% азота (по 17,5 % в аммиачной и нитратной формах). Технический продукт содержит не менее 34,0 % азота.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства аммиачной селитры (нитрата аммония)

Плотность, т/м ³ :	
Истинная	1,690-1,725
Насыпная при влажности гранулированного продукта 1% и 20 °С:	
при плотной упаковке	1,164
при неплотной упаковке	0,826
Температура плавления °С	169,6
Теплота плавления, кДж/кг.	73,21
Теплота образования кристаллической модификации IV при 25 с и 0,101 МПа, кДж/моль	365,6

Таблица 2.2 – Значение угла естественного откоса гранулированной аммиачной селитры различной влажности при размере гранул 1-3 мм без добавок и с разным содержанием добавок неорганических солей

Добавка	Влажность, %	Угол град.
-	0,14	22
-	0,40	24-30
-	1,00	39
0,8% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,11	23-24
0,18% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,3\% \text{P}_2\text{O}_5$	0,10	23-24
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (0,33% MgO)	0,5	28

Аммиачная селитра отличается большой гигроскопичностью, что является одной из причин ее слеживаемости. Оценкой гигроскопичности является ее гигроскопическая точка, которая соответствует относительной влажности воздуха, при которой вещество не

увлажняется и не подсыхает (равновесная относительная влажность). Гигроскопическая точка является функцией температуры.

t, С	10	15	0	25	30	40	50
h, %...	...75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Аммиачная селитра представляет собой окислитель, способный поддерживать горение. При нагревании ее в замкнутом пространстве, когда продукты терморазложения не могут свободно удаляться, селитра может при некоторых условиях взрываться (детонировать). Она может взрываться также под воздействием сильных ударов, например, при инициировании взрывчатыми веществами.

Кристаллические модификации

Нитрат аммония в зависимости от температуры существует в пяти кристаллических модификациях, термодинамически устойчивых при атмосферном давлении (таблица 3.3). Каждая модификация существует лишь в определенной области температур, и переход (полиморфный) из одной модификации в другую сопровождается изменениями кристаллической структуры, выделением (или поглощением) тепла, а так же скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости, энтропии и т.д. Полиморфные переходы являются обратными - энантиотропными.

Таблица 2.3 – Условия существования кристаллической модификации.

Модификация, вид симметрий	Интервал температуры, °С	Параметры кристаллической решетки, нм			Объем элементарной ячейки, нм
		A	B	C	
1.1.1.1.1.1.1.1 I, кубическая	169,6-125,8	0,44	0,44	0,44	0,085
II, тетрагональная	125,8-84,2	0,575	0,575	0,495	0,164
III, ромбическая	84,2-32,2	0,706	0,766	0,58	0,314
1.1.1.1.1.1.1.2 IV, ромбическая	32,2-(-16,9)	0,575	0,545	0,496	0,155
V, тетрагональная	(-16,9)-(-50)	0,603	0,803	0,983	0,634

Влияние влаги и добавок неорганических солей на модификационные превращения Термодинамические температуры модификационных превращений нитрата аммония можно изменить лишь введением добавок неорганических солей, которые изменяют его кристаллическую решетку в случае образования твердых растворов или химических соединений. Переход из одной модификации в другую сопровождается изменением кристаллической структуры и объема элементарной ячейки. Параметры кристаллических решеток модификаций II и IV отличаются незначительно (см. таблицу 3.3), поэтому стремятся предотвратить переход II в III и заменить его переходом II в IV. Такой характер превращений для чистой аммиачной селитры возможен при содержании влаги меньше 0,1%. Введение добавок неорганических солей расширяет предел содержания влаги, при котором в процессе охлаждения не образуется модификации III.

Добавки, вводимые в растворы и плавы аммиачной селитры можно разделить на следующие группы:

- добавки, связывающие свободную влагу;
- добавки, влияющие на процесс полиморфных превращений;
- добавки, образующие центры кристаллизации.

Добавки, связывающие воду

К таким добавкам относятся нитрат магния – $Mg(NO_3)_2$ (магнезиальная добавка), который в безводном состоянии может присоединить шесть молекул воды, образуя гексагидрат нитрата магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. При содержании воды (по Фишеру) в готовом продукте 0,3% оптимальное содержание в нем $Mg(NO_3)_2$ составляет (в пересчете на MgO) 0,36 % (масс.). К этой же группе добавок относится доломитная добавка.

Добавки, влияющие на процесс полиморфных превращений

К этому виду добавок, применяемых в промышленности, относятся сульфатная, фосфатно-сульфатная, фосфатно-сульфатно-боратная добавки.

Сульфатная добавка представляет собой сульфат аммония, вводимый в раствор аммиачной селитры из расчета содержания его в готовом продукте 0,3-0,7% $(NH_4)_2SO_4$.

Фосфатно-сульфатная добавка вводится из расчета содержания в готовом продукте 0,3-0,5% P_2O_5 и 0,05-0,2 % $(NH_4)_2SO_4$.

Применение фосфатно-сульфатной добавки сочетают с обработкой гранул ПАВ. Фосфатно-сульфатно-боратная добавка-компоненты вводят в раствор аммиачной селитры в виде водных растворов ортоборной кислоты, чистого диаммонийфосфата и технического сульфата аммония из расчета содержания их в готовом продукте соответственно 0,2%, 0,2 %, 0,01%.

Добавки, образующие центры кристаллизации

В качестве добавок, образующих центры кристаллизации, могут применяться порошки бентонитовой глины, кизельгура, каолина, нерлита и др. Указанная добавка повышает прочность гранул.

Обработка гранул

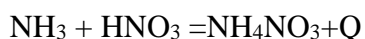
Гранулы обрабатывают ПАВ – диспергатором НФ; обработка ПАВ снижает слеживаемость гранул при перевозке и хранении аммиачной селитры.

Опудривающие добавки, применяемые для снижения слеживаемости - мел, диатомит, каолин и др.

Эффективное средство для устранения слежавшихся гранул- комбинированная обработка их ПАВ с последующим опудриванием.

Физико-химические основы процесса нейтрализации

Процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком описывается реакцией:



Реакция практически необратимая, протекает с большой скоростью без образования побочных продуктов. В процессе нейтрализации выделяется большое количество теплоты, определяемое тепловым эффектом реакции, концентрацией исходной азотной кислоты и температурой реагентов. В ходе работы исследуются оптимальные условия для проведения процесса нейтрализации, анализа совместного влияния на этот процесс таких параметров, как концентрация азотной кислоты, температура исходных реагентов.

Наиболее широкое распространение получили установки, в которых процесс нейтрализации осуществляют под давлением, близким к атмосферному (избыточное давление сокового пара 5-20 кПа). Использование 58-60% HNO_3 с предварительным подогревом исходного сырья дает возможность при атмосферном давлении получить раствор высокой концентрации (до 92-95 % NH_4NO_3).

Оборудование и материалы Методическая инструкция №1

РЕАКТИВЫ:

Натрия гидроксид, х.ч., растворы молярной концентрации с $C(\text{NaOH}) = 0,1$ или $0,25$ моль/дм³.

Калий фталевокислый кислый по НД, ч.д.а., или кислота янтарная, х.ч., перекристаллизованные, или кислота щавелевая, х.ч.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0.1%.

Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %, приготовленный при нагревании.

Бромкрезоловый зеленый, спиртовой раствор с массовой долей 0,1%, или метиленовый голубой (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %, приготовленный при слабом нагревании. Смешанный кислотно-основной индикатор (метиловый красный и бромкрезоловый зеленый или метиловый красный и метиленовый голубой).

Формалин технический, раствор с массовой долей 25%.

Спирт этиловый ректификованный технический.

Вода дистиллированная.

Фильтры обеззоленные («синяя лента»).

АППАРАТУРА:

Весы лабораторные общего назначения модель ВЛР-200 по ГОСТ 24104 или весы другого типа с пределом взвешивания 200 г. ценой наименьшего деления не более $1 \cdot 10^{-4}$ г, не ниже 2-го класса точности.

Набор гирь Г-2—210 по ГОСТ 7328.

Секундомер любого типа.

Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Бюретки вместимостью 10,25,50 см³.

Пипетки вместимостью 5,10,25 см³.

Цилиндр 1(3)-50 по ГОСТ 1770.

Колба Кн-2-250-34 по ГОСТ 25336.

Капельница 3-7/11 ТХС по ГОСТ 25336.

Промывалка любого исполнения.

Встряхиватель механический, ротационный или реверсивный.

Шпатель 2(3) или ложка 2(3) по ГОСТ 9147.

Методическая инструкция №2

Применяемые приборы, реактивы и растворы:

Прибор для отгонки аммиака (см. рисунок 3.1.);

Электрическая плитка или колбонагреватель;

Натрия гидроксид, 40%-ный, 0,5 н. и 0,1 н. растворы;

Реактив Несслера;

Сплав Дебарда, растертый в металлической ступке до размера частиц приблизительно 1 мм;

Метиловый красный (индикатор);

Метиленовый голубой (индикатор);

Вода дистиллированная;

Кислота серная 0,5 н. и 0,1 н. растворы;

Спирт этиловый технический.

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.

Указания по технике безопасности

1. К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
2. Работу осуществлять под зонтом, при включенной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
3. При выполнении работы использовать индивидуальные средства защиты.
4. При работе по определению «Азота общего в аммиачной селитре» выполнять правила безопасной работы на перегонных установках и «Инструкция по обслуживанию лабораторных газовых гарелок».
5. После проведения работы используемую посуду тщательно помыть, рабочее место убрать.
6. Выключить вытяжную вентиляцию.

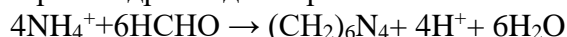
Задания

1. Определить концентрацию NH_4OH в исходном растворе.
2. Приготовить различные концентрации разбавленной азотной кислоты.
 3. Рассчитать количество разбавленной азотной кислоты необходимой для нейтрализации навески NH_4OH (навеска одинакова в каждом из опытов).
 4. После подготовки и расчета реагентов проводят нейтрализацию HNO_3 раствором NH_4OH в реакторе. В качестве реактора используют изолированный стакан с мешалкой.
 5. В процессе нейтрализации измеряют: температуру исходных веществ, максимальную температуру, время опыта (время постоянно).
 6. После проведения процесса нейтрализации и замера всех необходимых параметров пульпу переносят в склянку с пробкой и взвешивают.
 7. В каждой склянке определяют NO_3^- , NH_4^+ , $N_{\text{общ}}$ по методическим инструкциям №1,2.
 8. Результаты замеров и аналитических данных заносят в таблицу 2.5.

Методическая инструкция №1

Метод определения азота аммонийного

Метод основан на взаимодействии аммонийного азота с формальдегидом с образованием кислоты и гексаметилентетрамина и последующем оттитровании выделившейся кислоты раствором гидроксида натрия.



ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Определение коэффициента поправки K для молярной концентрации раствора гидроксида натрия

При определении коэффициента поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия с $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ навеску янтарной кислоты массой 0,25 г или кислого фталевокислого калия массой 0,5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, раствор янтарной кислоты нагревают до кипения. Затем добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Точную молярную концентрацию раствора гидроксида натрия C , моль/дм³, вычисляют по формуле:

$$C_0 = \frac{m_0 \cdot 1000}{M \cdot V_0},$$

где:

m_0 – масса навески установочного вещества, г;
 M – молярная масса эквивалента установочного вещества, г/моль;
 V_0 – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески, см³.

Коэффициент поправки K вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_0}{0.1},$$

где:

C_0 – действительная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;
0,1 – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³.

Аналогично определяют коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH}) = 0,25$ моль/дм³, увеличив навеску установочного вещества в 2.5 раза.

ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску удобрения массой 3-5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 2/3 вместимости колбы дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и перемешивают (в зависимости от растворимости удобрения) вручную или на механическом встряхивателе в течение 5-30 мин. Затем объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и при необходимости фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата. 25 см³ полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 3-5 капель раствора смешанного индикатора и при получении розово-фиолетового окрашивания раствора (кислые растворы удобрений) нейтрализуют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³ до зеленого окрашивания.

Затем в колбу приливают 25 см³ раствора формалина, предварительно нейтрализованного раствором гидроксида натрия с $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ в присутствии фенолфталеина, и через 1 мин титруют раствором гидроксида натрия молярной концентрации с $(\text{NaOH}) = 0.1$ или 0.25 моль/дм³ в присутствии фенолфталеина до перехода розово-фиолетовой окраски через зеленую в слабо-фиолетовую, устойчивую в течение 1 мин.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю аммонийного азота X , %, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot C \cdot 14 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot 1000},$$

где:

V – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, см³;

K – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия;

C – заданная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, равная 0,1 или 0,25 моль/дм³;

14 – молярная масса эквивалента азота, г/моль;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,3 % при доверительной вероятности $P= 0,95$ (для массовых долей азота 14,0 – 35,0 %).

Методическая инструкция №2
Метод определения суммы аммиачного и нитратного азота
(метод Деварда)

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

Проведение анализа

1,5–2 г удобрения в зависимости от содержания азота взвешивают с погрешностью, не более 0,0002 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 (рисунок 3.1). 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 Деварда и 100–300 см³ воды. Колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и приемником.

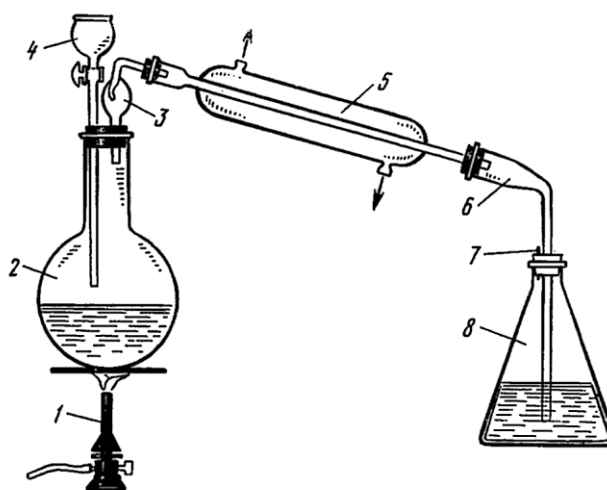
Из бюретки в приемник наливают 25–50 см³ 0,5 н. или 0,1 н. раствора серной кислоты, добавляют 3 капли смешанного индикатора и небольшое количество воды для того, чтобы барбатер был закрыт жидкостью.

В круглодонную колбу из капельной воронки осторожно приливают от 40 см³ 40 %-ного раствора гидроксида натрия. После прекращения бурной реакции колбу нагревают на электропитке и кипятят раствор до тех пор, пока не отгонится 2/3 жидкости из колбы. После этого проверяют отсутствие аммиака в конденсате, для этого отсоединяют приемник, обмывают 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 0,5 н. или 0,1 н. раствором гидроксида натрия 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.



1 – газовая горелка (нагреватель); 2 – круглодонная термостойкая колба;
 3 – каплеуловитель; 4 – капельная воронка;
 5 – холодильник; 6 – аллонж;
 7 – отвод; 8 – приемник

Рисунок 2.1 – Прибор для отгонки аммиака

Обработка результатов

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

$$X_3 = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50},$$

где:

V – объем точно 0,5 н. или 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты в контрольном опыте, см^3 ;

V_1 – объем точно 0,5 н. или 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты в анализируемой пробе, см^3 ;

K – количество азота, соответствующее 1 см^3 раствора гидроксида натрия (для 0,5 н. раствора $K = 0,007$, для 0,1 н. 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 $P=0,95$.

По полученным данным составляют таблицу материального баланса (таблица 2.6)

Таблица 2.6 – Материальный баланс

Приход	м, г	% масс.	Расход	м, г	% масс.
HNO_3			$\text{NH}_4 \text{NO}_3$		
$\text{NH}_4 \text{OH}$			Масса испарившихся газов и воды		
Итого:			Итого:		

Тепловой расчет нейтрализации

Приход тепла:

1. Теплота вносимая раствором аммиака:

$$Q_1 = m(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot t_1,$$

где:

$m(\text{NH}_4\text{OH})$, $C(\text{NH}_4\text{OH})$, t_1 – масса, теплоемкость и температура раствора аммиака.

2. Теплота, вносимая азотной кислотой:

$$Q_2 = m(\text{HNO}_3) \cdot C(\text{HNO}_3) \cdot t_2,$$

где:

$m(\text{HNO}_3)$, $C(\text{HNO}_3)$, t_2 – масса, теплоемкость и температура азотной кислоты.

3. Теплота реакции образования нитрата аммония с учетом теплоты разбавления азотной кислоты (рисунок 3.2). Часть этого тепла расходуется на разбавление аммиачной селитры. Выделится тепла:

$$Q_3 = (m(\text{HNO}_3) + m(\text{NH}_4\text{OH})) \cdot (Q_{\text{обр}} - Q_{\text{раств}}),$$

где:

$Q_{\text{обр}}$ – теплота образования NH_4NO_3 , кДж;

$Q_{\text{раств}}$ – теплота, затрачиваемая на растворение аммиачной селитры, кДж.

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Расход тепла:

1. Теплота, уходящая с раствором аммиачной селитры:

$$Q_4 = (m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m_{\text{пот}}) \cdot C(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot t_{\text{кип}},$$

где:

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ – масса раствора селитры, г;

$m_{\text{пот}}$ – масса потерь аммиака и кислоты, г;

$C(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ – теплоемкость раствора NH_4NO_3 , кДж/кг·град;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора селитры, °С.

Определим температуру кипения t_4 насыщенного водяного пара при давлении равном атмосферному. Находим температуру кипения раствора селитры при атмосферном давлении t_3 . Рассчитываем температурную депрессию:

$$\Delta t = t_3 - 100$$

Температура кипения раствора NH_4NO_3 определяем по формуле:

$$t_{\text{кип}} = t_4 + \Delta t \cdot \eta,$$

где:

η – коэффициент температурной депрессии при любом давлении.

Значение коэффициента η в зависимости от температуры насыщенного пара приведены в таблице 3.8.

2. Теплота, расходуемая на испарение воды из раствора:

$$Q_5 = m_{\text{сок. п.}} \cdot \Delta H,$$

где:

$m_{\text{сок. п.}}$ – количество образующегося сокового пара, кг;

ΔH – энтальпия исходного пара при атмосферном давлении, кДж/моль

3. Теплопотери в окружающую среду:

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{прих}} - (Q_4 + Q_5)$$

Рассчитать ее долю от общего расхода тепла:

$$\frac{Q_{\text{пот}}}{Q_{\text{раст}}} * 100\%$$

Эта величина не должна составлять больше 5%. Все значения вносим в таблицу теплового баланса (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Тепловой баланс

<i>Приход</i>		<i>Расход</i>	
Статья	кДж	статья	кДж
С аммиаком		С раствором NH_4NO_3	
С HNO_3		С соковым паром	
Тепло реакции нейтрализации		Потери в окружающую среду	
Всего:		Всего:	

Таблица 2.8 – Коэффициент температурной депрессии

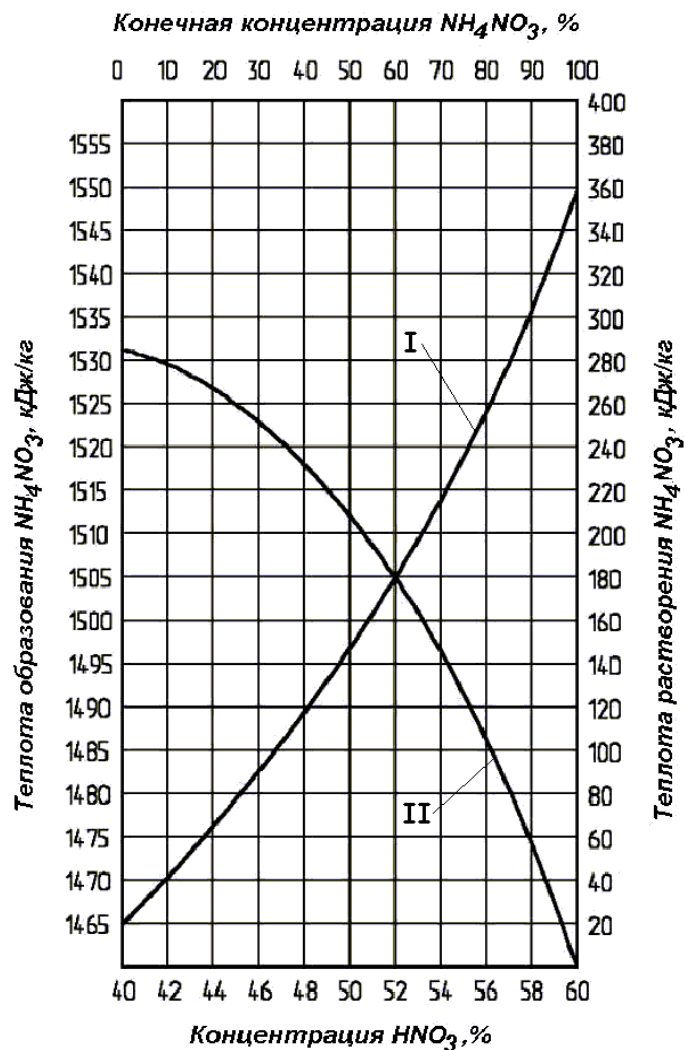
t, °C	η
135	1,2525
130	1,2135
125	1,1757
120	1,1318
115	1,1025
110	1,0674
105	1,0333
100	1
95	0,9677
90	0,9362
85	0,9056
80	0,8755
75	0,8463
70	0,8177
65	0,7899
60	0,7628
55	0,7364
50	0,7106
45	0,6854
40	0,6609

Таблица 2.9 – Теплоемкость HNO₃(кДж/кг·град)

Концентрация раствора HNO ₃ , %	20°C	40°C	60°C
25	3,266	3,291	3,349
30	3,182	3,199	3,266
55	2,763	2,826	2,889
60	2,68	2,738	2,805
70	2,47	2,525	2,654

Таблица 2.10 – Удельная теплоемкость водных растворов

t, °C	Концентрация водного раствора NH ₄ NO ₃ , %	C, кДж/кг·град
26-37	28,5	3,0258
18	47,1	2,918
20-52	63,9	2,5548



Кривая I – теплота образования NH_4NO_3 с учетом теплоты разбавления HNO_3 ; кривая II – теплота растворения NH_4NO_3 .

Рисунок 2.2 – Зависимость теплового эффекта реакции получения аммиачной селитры от концентрации HNO_3 и конечной концентрации NH_4NO_3 .

Содержание отчета

1. По полученным аналитическим данным определяют концентрацию NH_4NO_3 и каждом из опытов.
2. Рассчитывают количество полученной NH_4NO_3 .
3. Определяют количество полученного сокового пара.
4. Составляют материальный баланс процесса.
5. Подтверждают полученные результаты тепловым расчетом.

Задание

1. В ходе работы проводят опыты в каждом из которых меняют следующие условия процесса нейтрализации по заданию преподавателя:

- концентрацию исходных реагентов;
- температуру исходных реагентов;
- время проведения процесса.

Таблица 2.5 – Результаты замеров и аналитических данных

№ опыта	Расчетные величины				Аналитические данные					Технологические параметры						
	Аммиак		HNO ₃		N _{амм} , %масс	N _{амм} , Г	N _{общ} , %масс	N _{общ} , Г	NH ₄ NO ₃ , Г	Общая навеска, г	Масса пробы конечная, г	Масса и парив. газов и паров, г	T _{исх} NH ₃ , °C	T _{исх} HNO ₃ , °C	T _{max} , °C	τ опыта, max
	Навеска NH ₄ OH, г	100% NH ₃ , г	Навеска HNO ₃ , г	Кол-во HNO ₃												

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Основные физико-химические свойства аммиачной селитры.
2. В каких кристаллических модификациях существует аммиачная селитра?
3. Перечислите добавки, вводимые в растворы и плавы аммиачной селитры.
4. Физико-химические основы процесса нейтрализации.

Повышенный уровень

1. На чем основан метод определения азота аммонийного?
2. На чем основан метод определения суммы аммиачного и аммонийного азота?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая. – Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты. - СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, II-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

Тема 1. Азотные удобрения
Лабораторная работа 2. Определение массовой доли азота, биурета, свободного аммиака в карбамиде

Цель работы: практическое изучение состава карбамида.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Теоретическая часть

Карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – диамид угольной кислоты, называемый также мочевиной, в чистом виде представляет собой бесцветные не имеющие запаха кристаллы с плотностью при 25°C 1330 кг/м^3 , плавящиеся при $132,7^\circ\text{C}$. Технический продукт – белые или желтоватые кристаллы в форме иглообразных ромбических призм. При нагревании под атмосферным давлением до температуры плавления карбамид начинает разлагаться с выделением аммиака. Сначала он изомеризуется в цианат аммония, который диссоциирует на циановую кислоту и аммиак:



Циановая кислота, взаимодействуя с карбамидом, образует биурет:

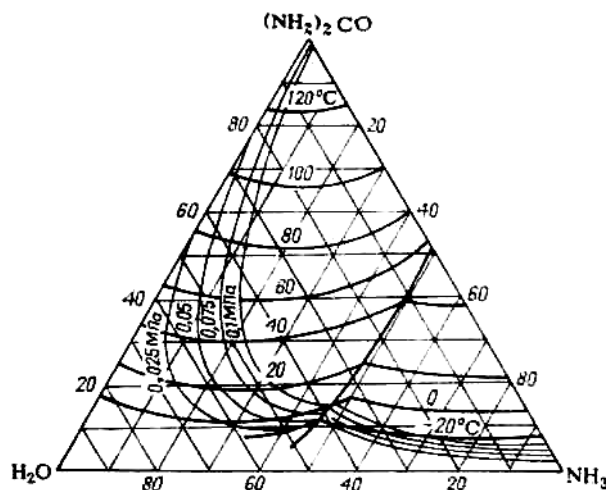
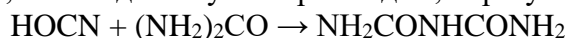


Рисунок 3.1 – Политермическая диаграмма состояния системы $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ с кривыми давлениями (МПа) пара насыщенных растворов.

В присутствии избытка аммиака образование биурета протекает со значительно меньшей скоростью путем непосредственного взаимодействия молекул карбамида:



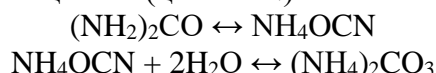
Добавка нитрата аммония также приводит к стабилизации карбамида.

Карбамид хорошо растворяется в воде, спирте и жидком аммиаке. Насыщенный водный раствор при 20°C содержит 51,8%, при 60°C – 71,9%, при 120°C – 95,0 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. С аммиаком карбамид образует аммиакат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3$, содержащий 77,9%

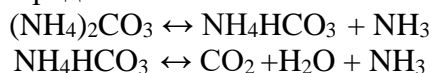
карбамида и плавящийся инконгруэнтно при 46°C. С повышением температуры растворимость карбамида в жидком аммиаке значительно увеличивается; выше 30°C она больше, чем в воде. На рисунке 4.1 приведена диаграмма состояния системы $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

С кислотами карбамид, являющийся слабым основанием (при 25 °C константа диссоциации $1,5 \cdot 10^{-14}$), образует солеобразные соединения: нитрат $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$, малорастворимый в воде, при нагревании разлагающийся со взрывом; фосфат $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, хорошо растворяющийся в воде, но при этом полностью диссоциирующий, и др. С солями карбамид также образует комплексные соединения. Большой интерес представляют, в частности, те из них, в которых оба компонента являются удобрениями, например $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и особенно карбофосфат – фосфат карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$.

В водных растворах карбамид достаточно устойчив до 80 °C. Выше этой температуры он переходит в изоцианат (цианат-N) аммония и далее в карбонат аммония,



который в последующем превращается в гидрокарбонат аммония, распадающийся затем на аммиак и диоксид углерода:



Карбамат аммония в разбавленных растворах также неустойчив и почти полностью переходит в карбонат:



Карбамид является концентрированным безбалластным удобрением. В чистом карбамиде содержится 46,6 % N – больше, чем в других азотных удобрениях (кроме NH_3). Азот карбамида легко усваивается растениями. Как удобрение карбамид имеет преимущества перед нитратом аммония – он содержит больше азота, невзрывоопасен, медленнее вымывается из почвы, менее гигроскопичен и не так сильно слеживается, что позволяет осуществлять бестарные перевозки гранулированного продукта. Гигроскопическая точка карбамида при 20 °C равна 80 %.

В почве карбамид сначала аммонифицируется, превращаясь под действием влаги в карбонат аммония, оказывающий нейтрализующее действие на кислую почву. Но далее ион аммония нитрифицируется, что приводит к подкислению почвы. Поэтому карбамид следует отнести к удобрениям с небольшой физиологической кислотностью.

Представляют интерес карбамидоформальдегидные (мочевино-формальдегидные) удобрения как медленно отдающие азот, а также карбамидокроtonовые и другие полимерные композиции на основе карбамида. Такие удобрения позволяют создать в почве запас питательного азота.

Вредной примесью в карбамиде, применяемом в качестве удобрения, является биурет, который токсичен для растений, особенно при их некорневой подкормке раствором карбамида (возможен ожог листьев при содержании биурета свыше 0,25%). При внесении твердого карбамида в почву содержание биурета в нем может быть несколько больше.

Карбамид используют также в качестве протеиновой добавки к кормам, содержащим много углеводов и мало белков; им можно заменить 25 – 30 % белка в кормовом рационе.

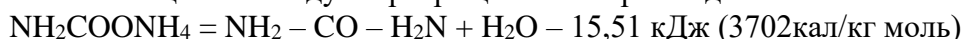
Согласно ГОСТ 2081–75 гранулированный и кристаллический карбамид марки А высшей и первой категории, применяемый в промышленности для приготовления искусственных смол, пластических масс, клеев, лаков, фармацевтических препаратов, гербицидов и в животноводстве, должен содержать соответственно не меньше 46,3 и

46,2% N, не больше 0,6 и 0,9% биурета, 0,2 и 0,3 % H₂O, определяемой методом сушки; в предназначенном для животноводства допускается до 3% биурета. Гранулометрический состав продукта не нормируется. Для использования в качестве удобрения выпускают карбамид марки Б. Он должен содержать не менее 46,0 % N и не более 0,9 % биурета и 0,25 % влаги; размер гранул: 1 – 4 мм – не менее 94 %, меньше 1 мм – не более 5%. Гарантийный срок хранения насыпью (без тары) – 6 мес (без слеживания).

Производство карбамида заключается во взаимодействии NH₃ и CO₂ при 150 – 220°C, 7-100 МПа, в дистилляции продуктов синтеза (плава) и в переработке получаемых растворов в готовый продукт. При синтезе карбамида протекают следующие основные обратимые реакции: вначале получается карбамат аммония:



который затем отщепляет воду и превращается в карбамид:



Процесс протекает с образованием двух фаз: газообразной (NH₃, CO₂, H₂O) и жидкой, состоящей из расплавленных и растворенных компонентов (аммиака, карбамата аммония, карбамида, углеаммонийных солей) и воды. Карбамид образуется преимущественно в жидкой фазе, т. е. из расплавленного карбамата аммония. Твердый карбамат аммония при нагревании отщепляет воду очень медленно. На рисунке 4.2 приведена диаграмма состояния системы карбамид – карбамат аммония – аммиак. На ней ограничены три поля кристаллизации – (NH₂)₂CO, (NH₂)₂CO–NH₃ и NH₂COONH₄ – и область расслоения, в которой система состоит из двух трехкомпонентных несмешивающихся жидкостей; точки составов этих жидкостей находятся на пересечениях соответствующей изотермы с кривой, ограничивающей область расслоения.

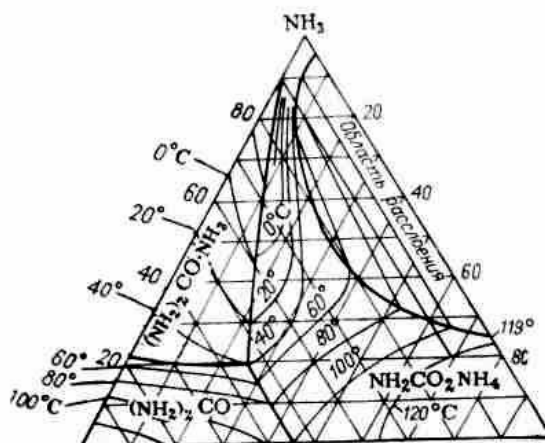


Рисунок 3.2 – Диаграмма состояния системы карбамид-карбамат аммония-аммиак.

Карбамат аммония при 150 – 220 °С разлагается на аммиак и диоксид углерода. Для подавления этого процесса синтез карбамида ведут под высоким давлением.

Оборудование и материалы

Методическая инструкция №1

Реактивы

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., концентрированная, раствор молярной концентрации $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5 \text{ моль/дм}^3$;

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч., растворы молярными концентрациями $C(\text{NaOH})=0,1; 0,5 \text{ или } 1 \text{ моль/дм}^3$;

Калий фталевокислый кислый по НД, ч.д.а. или кислота янтарная по ГОСТ 6341, х.ч. перекристаллизованные по ГОСТ 4919.2, или кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Фенолфталеин (индикатор), приготовленный по ГОСТ 4919.1, спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2%, приготовленный при нагревании.

Тимолфталеин, ч.д.а. (индикатор).

Формалин по ГОСТ 1625, водный раствор с массовой долей 25%.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Аппаратура

Бюретки вместимостью 25 и 50 см³.

Цилиндры 1-10; 1(3)-50 по ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 5, 10, 25 см³

Секундомер любого типа.

Весы лабораторные общего назначения модель ВЛР-200 по ГОСТ 24104 или весы другого типа с пределом взвешивания 200 г, ценой наименьшего деления не более 1·10 г, не ниже 2-го класса точности.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Колба Кн-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336.

Промывалка любого типа.

Капельница 3-7/11 ТХС по ГОСТ 25336.

Электроплитка по ГОСТ 14919 или колбонагреватель.

Асбест по ГОСТ 12871

Шпатель 2(3) или ложка 2(3) по ГОСТ 9147

Методическая инструкция №2

Аппаратура, реактивы, растворы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 любого типа, класс точности высокий

Фотоэлектроколориметр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность в диапазоне от 540 до 560 нм.

Кюветы толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

Шкаф сушильный для поддержания температуры в интервале от 60 °С до 110 °С с пределами допускаемой погрешности ± 2,5 °С.

Бюретки 1-(1-5)-2-10-0,1; 1-(1-5)-2-25-0,1 по ГОСТ 29251.

Колбы 1 (2)-1000-2, 1 (2)-100-2, 1 (2)-50-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Цилиндр 1-500-2 по ГОСТ 1770.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/дм³, готовят по ГОСТ 25794.1.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Биурет, перекристаллизованный из воды и высушенный при температуре 100 °С - 105 °С до постоянной массы; раствор массовой концентрации 2 мг/см³.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. Допускается использовать деионизированную воду, соответствующую требованиям ГОСТ 6709.

Методическая инструкция №3

Аппаратура, реактивы, растворы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 любого типа.
 Цилиндр 1(3)-500-2 по ГОСТ 1770.
 Бюретка 1-(1-5)-2-25-0,1 по ГОСТ 29251.
 Колба Кн-1-500-29/32 по ГОСТ 25336.
 Капельница любого исполнения по ГОСТ 25336.
 Шпатель 2(3) или ложка 2(3) по ГОСТ 9147.
 Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, готовят по ГОСТ 25794.1.
 Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %.
 Метиленовый голубой (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.
 Бромкрезоловый зеленый (индикатор), водно-спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %, готовят по ГОСТ 4919.1.
 Индикатор смешанный с рН 5,1 или 5,4, готовят по ГОСТ 4919.1.
 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.
 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. Допускается использование деионизированной воды, соответствующей требованиям ГОСТ 6709.

Указания по технике безопасности

1. После проведения работы используемую посуду тщательно помыть, рабочее место убрать.
2. Выключить вытяжную вентиляцию.
3. К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
4. Работу осуществлять под зонтом, при включенной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
5. При выполнении работы использовать индивидуальные средства защиты.

Задания

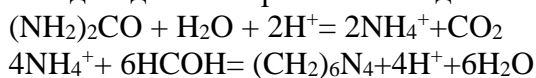
Порядок проведения работы

В полученном у преподавателя удобрении определить массовую долю азота в карбамиде в пересчете на сухое вещество по методической инструкции №1, массовую долю биурета со смешанным раствором по методической инструкции №2 и массовую долю свободного аммиака по методической инструкции №3.

Методическая инструкция №1

Определение массовой доли азота в карбамиде в пересчете на сухое вещество

Метод основан на гидролизе амидного азота до аммонийного при кипячении с концентрированной серной кислотой с последующим взаимодействием его с формальдегидом и титрованием выделившейся кислоты гидроокисью натрия



Подготовка к анализу

Определение коэффициента поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия

При определении коэффициента поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³ навеску янтарной кислоты массой 0,15-0,25 г или кислого фталевое-кислого калия массой 0,5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, раствор янтарной

кислоты нагревают до кипения. Затем добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Действительную молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, моль/дм³, вычисляют по формуле:

$$C_0 = \frac{m_0 \cdot 1000}{M \cdot V_0},$$

где:

m_0 – масса навески установочного вещества, г;

M – молярная масса эквивалента установочного вещества, г/моль;

V_0 – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески, см³.

Коэффициент поправки K вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_0}{0,1},$$

где:

C_0 – действительная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³, (0,1 моль/дм³ – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия);

Аналогично определяют коэффициенты поправки для молярных концентраций растворов гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,5$ моль/дм³ и $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³, увеличив навеску установочного вещества пропорционально концентрации.

Раствор формалина перед использованием нейтрализуют по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.

Приготовление раствора смешанного индикатора.

Смешанный индикатор (рН перехода окраски 9,6) готовят следующим образом: навески препаратов фенолфталеина и тимолфталеина массой 0,5 г каждая (результаты взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) растворяют в 100 см этилового спирта.

Проведение анализа

Массу навески удобрения устанавливают от 1 до 2,5 г в зависимости от массовой доли азота в удобрении (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Навеску анализируемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ (при анализе жидких удобрений 25 см³ продукта помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, отбирают пипеткой 10 см³ раствора и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³) и прибавляют 5-10 см³ концентрированной серной кислоты.

Содержимое колбы перемешивают и осторожно нагревают на электроплитке (с листом асбеста) до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем нагревают до кипения и кипятят до полного прекращения выделения отдельных пузырьков углекислого газа и появления белых паров серной кислоты, нагревают еще 10 мин, после чего содержимое колбы охлаждают до температуры окружающего воздуха.

После охлаждения в колбу осторожно приливают 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли индикатора метилового красного и нейтрализуют избыток кислоты раствором гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=5$ моль/дм³ до перехода розовой окраски раствора в желтую, а затем по каплям добавляют раствор серной кислоты молярной концентрации $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5$ моль/дм³ до появления розового оттенка.

К охлажденному до температуры окружающего воздуха нейтрализованному раствору прибавляют 20–40 см³ раствора формалина с массовой долей 25%, 5 капель смешанного индикатора с рН 9,6 и через 1–2 мин титруют выделившуюся кислоту раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,5 или 1 моль/дм³ до изменения розовой

окраски через желтую до слабо-розовой, после чего раствор дотитровывают раствором гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³ до появления малиновой окраски, не исчезающей в течение 1–1,5 мин.

Методическая инструкция №2

Определение массовой доли биурета со смешанным раствором

Метод заключается в измерении оптической плотности комплекса, образованного биуретом со смешанным раствором в присутствии щелочи при длине волны (550 ± 10) нм.

Характеристики погрешности измерений

Диапазон определения массовых долей биурета - от 0,5 % до 3,5 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа - ± 10 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Подготовка к анализу

Смешанный раствор готовят следующим образом: навеску 5 г сернокислой меди взвешивают, растворяют в 200 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1000 см³, затем добавляют в колбу 400 см³ раствора гидроксида натрия, в котором предварительно растворяют 15 г виннокислого калия-натрия. Раствор в колбе перемешивают, добавляют 5 г йодистого калия, растворенного в 50 - 100 см³ воды, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ каждая с помощью бюретки вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 см³ раствора биурета, что соответствует 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 мг биурета. В каждую колбу приливают по 15 см³ смешанного раствора и по 10 см³ раствора гидроксида натрия, перемешивая содержимое колб после добавления каждого реактива. Объемы растворов в колбах доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны (550 ± 10) нм по отношению к раствору сравнения, содержащему в том же объеме те же количества реактивов, кроме раствора биурета.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс значения массы биурета в растворах (мг), по оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности.

Проведение анализа

Навеску 10 г карбамида (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в воде, перемешивают, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. 10 см³ полученного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 15 см³ смешанного раствора, 10 см³ раствора гидроксида натрия, перемешивая содержимое колбы после прибавления каждого реактива. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при длине волны приблизительно (550 ± 10) нм по отношению к раствору сравнения, в качестве которого служит раствор, приготовленный в тех же условиях, что и анализируемый, но не содержащий раствор пробы карбамида.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу биурета в анализируемом растворе в миллиграммах.

Методическая инструкция №3

Определение массовой доли свободного аммиака

Метод заключается в титровании свободного аммиака раствором соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора с рН 5,1 или 5,4.

Характеристики погрешности измерений

Диапазон определения массовых долей свободного аммиака - от 0,01% до 0,04 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа - ± 17 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Проведение анализа

Навеску 100 г анализируемого карбамида (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в коническую колбу, растворяют в 300 см³ воды, добавляют 3-4 капли смешанного индикатора и титруют раствором соляной кислоты до перехода зеленой окраски раствора в фиолетово-красную.

Содержание отчета

Методическая инструкция №1

Обработка результатов:

Суммарную массовую долю азота, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{\left(V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K \right) \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

Суммарную массовую долю азота в жидких удобрениях, %, вычисляют по формуле

$$X' = \frac{\left(V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K \right) \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot \rho \cdot 10 \cdot 1000}$$

где:

V – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=0,5$ или 1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

C – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³;

V₁ – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³, израсходованный на дотитрование, см³;

K₁ – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,5$ или 1 моль/дм³;

K – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³;

C₁ – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,5$ или 0,1 моль/дм³;

14 – молярная масса эквивалента азота, г/моль;

m – масса навески удобрения, г;

ρ – плотность жидких удобрений при 20 °С (определяется в стандартах на жидкие удобрения), г/см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,2% при доверительной вероятности $P=0,95$ (для массовых долей азота 40,5-46,0%).

Методическая инструкция №2

Обработка результатов

Массовую долю биурета X_2 , %, вычисляют по следующей формуле:

$$X_2 = \frac{m_1 100}{mV 1000} 100,$$

где:

m_1 – масса биурета, найденная по градуировочному графику, мг;

m – масса навески карбамида, г;

V – объем раствора анализируемой пробы, взятый для фотометрирования, см³.

Примечание: Если раствор анализируемой пробы мутный, необходимо внести поправку в определяемую оптическую плотность. Для этого исходный раствор анализируемой пробы разбавляют в условиях без добавления реактивов и измеряют оптическую плотность мутного раствора по отношению к воде. Оптическую плотность мутного раствора вычитают из оптической плотности анализируемого раствора.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,05 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Методическая инструкция №3

Обработка результатов

Массовую долю свободного аммиака X_3 , %, вычисляют по следующей формуле

$$X_3 = \frac{VK 0,0017}{m} 100,$$

где:

V – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент раствора соляной кислоты молярной концентрации $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, определяемый по ГОСТ 25794.1;

0,0017 – масса аммиака, соответствующая 1 см³ раствора соляной кислоты молярной концентрации точно $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, г;

m – масса навески карбамида, г.

Примечание: Допускается определять конечную точку титрования потенциометрически с использованием универсального мономера или рН-метра со стеклянным и хлорсеребряным электродами с погрешностью измерения $\pm 0,05$ единиц рН. Титруют до рН 5,4.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,002 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Основные физико-химические свойства карбамида.
2. Каковы области применения карбамида?

Повышенный уровень

1. Что является вредной примесью в карбамиде?
2. Каких марок выпускают карбамид?
3. В чем заключается производство карбамида?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая. – Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 2. Технология фосфорных удобрений.

Лабораторная работа 3. Получение экстракцией фосфорной кислоты

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

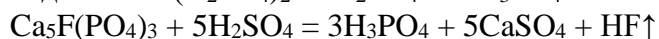
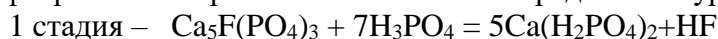
Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Теоретическая часть

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.

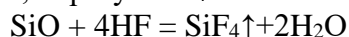
Разложение фторапатита серной кислотой можно представить уравнением:



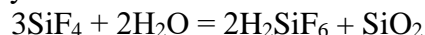
В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) или ангидрита (CaSO_4). Наиболее распространен процесс, приводящий при 75-80°C к выделению дигидрата и 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 SiF₄



Часть SiF₄ 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 3.1.

Таблица 3.1 – 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 ↓FePO₄·2H₂O и ↓FeH₃(PO₄)₂·2,5H₂O, т.е. теряется часть экстрагированной P₂O₄.

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.

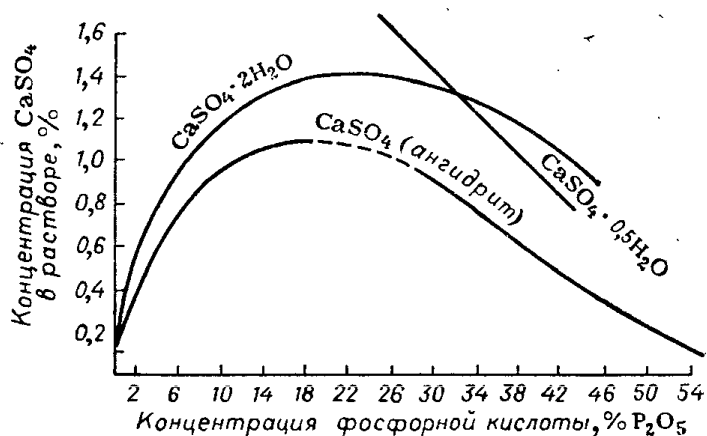


Рисунок 3.1 – Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в водных растворах фосфорной кислоты при 80°C

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 технохимических 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 CaO .

Расход H_2SO_4 моногидрата (в г.) на 100 г. фосфата определяют по формуле:

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

Расход H_2SO_4 (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: a – массовая доля CaO в фосфате, %;

b – массовая доля H_2SO_4 , в %;

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

H – 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, CO₂, 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, CO₂, 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 3.2 – 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 P_2O_5 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:

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

Оборудование и материалы

Методическая инструкция №1

1. Экстракционная пульпа
2. Фильтр
3. Пипетки
4. Мерная колба вместимостью 250 см³
5. Дистиллированная вода
6. Метилоранжевый
7. Раствора NaOH 1 моль/дм³

Методическая инструкция №2

1. Весы общего назначения по ГОСТ 24104-80 4 класса точности;
2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104-80 2 класса точности или аналогичного типа;
3. Набор гирь по ГОСТ 7328-82;
4. Спектрофотометр с монохроматором или фильтром с фотоэлектрическим элементом, фотоэлектрокалориметры типа КФК ($\lambda=440\text{нм.}$) и ФЭК-56 (светофильтр №4) или другой аналогичный прибор с кюветами с толщиной поглощающего слоя $l=10\text{мм.}$;

5. Шкаф сушильный ШС-40М с погрешностью регулирования температуры до $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$;
6. Эксикатор по ГОСТ 23932-79, заполненный осушителем;
7. Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770-74;
8. Бюретки по ГОСТ 29228-91, пипетки по ГОСТ 20292-74 2 класса с пределами допускаемых погрешностей по ГОСТ 8.100-91;
9. Стаканчики СН-34/12 или СН-60/14 ГОСТ 25336-82;
10. Реактивы квалификации(ч.д.а.);
11. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$, разбавленная 1:2;
12. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, плотностью $1,15-1,19 \text{ г/см}^3$, раствор с массовой долей соляной кислоты 20%.

Методическая инструкция №5

Лабораторное оборудование

1. Пипетка на 5 см^3 и 20 см^3 по ГОСТ 29-228-91;
2. Воронка – 55 мм;
3. Колба коническая емкостью 250 см^3 , 100 см^3 ТУ 92-891029-91;
4. Бюретка емкостью 25 см^3 по ГОСТ 29228-91
5. Стакан химический емкостью 250 см^3 ТУ 25-2024008-87
6. Песочные часы на 1 мин;
7. Нефелометр или фотоэлектроколориметры типа КФК-2, ФЭК-56М, кюветы с толщиной поглощающего слоя $l = 10 \text{ мм}$.

Реактивы

1. Соляная кислота 20 %(масс.) раствор.
2. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.
3. Стандартный раствор серной кислоты-фиксанал, $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ 1 см^3 серной кислоты содержит $4,0 \text{ мг SO}_3$.
4. Фосфорная кислота, 40 % (масс.), ч.д.а.

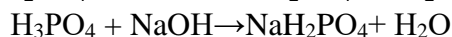
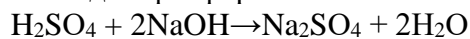
Задания

. Анализ промежуточных проб, готового продукта и отходов в производстве ЭФК

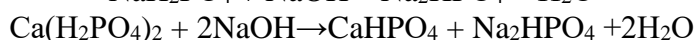
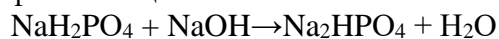
Методическая инструкция №1

Определение содержания фосфорной и серной кислот методом титрования

В основе метода лежит титрование смеси кислот или фосфорной кислоты и однозамещенного фосфата кальция раствором щелочи сначала в присутствии метилового оранжевого, а затем в присутствии фенолфталеина. В первом случае оттитровываются оба иона водорода серной кислоты и один фосфорный:



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



Как видно из приведенных уравнений, при титровании смеси кислот в присутствии фенолфталеина можно определить количество фосфорной кислоты, а при титровании в присутствии метилового оранжевого – сумму фосфорной и серной кислот. По разности между результатами первого и второго титрований вычисляют содержание серной

кислоты, т.е. при наличии в смеси фосфорной кислоты и однозамещенного фосфата кальция, при титровании пробы раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого 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 разложения фосфорного сырья до фосфорной кислоты.

Порядок выполнения работы

Для анализа смеси кислот берут некоторое количество экстракционной пульпы, полученной при обработке фосфата серной кислотой, и отфильтровывают. 5 г фильтрата переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор в колбе хорошо перемешивают. Затем отбирают 25 см³, переносят в коническую колбу, прибавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют содержимое 0,1 моль/дм³ раствора NaOH до желтого окрашивания. Отмечают объем щелочи *a*, пошедшей на титрование. После этого добавляют в раствор 1-2 капли фенолфталеина и титруют далее раствором 0,1 моль/дм³ раствором NaOH до появления разовой окраски. Отмечают объем щелочи *b*, пошедший на второе титрование.

Если $a > b$, то в растворе присутствуют серная и фосфорная кислоты; содержания их в % находят по формуле:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,049 \cdot k \cdot (a - b) \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 25}$$

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot k \cdot b \cdot 250 \cdot 100}{H \cdot 25}$$

где: 0,049 и 0,098 – массы H_2SO_4 и H_3PO_4 , эквивалентные массам NaOH, содержащимся в 1 см³С(1NaOH) = 0,1 моль/дм³, г;

H – навеска анализируемого раствора, г;

k – коэффициент приведения концентрации NaOH точно к 0,1 моль/дм³.

Если $a < b$, то в растворе присутствуют фосфорная кислота и однозамещенный фосфат кальция, содержания их (в г/дм³) находят по формулам:

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot k \cdot a \cdot 250 \cdot 1000}{V \cdot 25}$$

$$G_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = \frac{0,117 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (b - a) \cdot 250 \cdot 1000}{V \cdot 25}$$

где: 0,117 – масса $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, эквивалентная массе NaOH, содержащейся в 1 см³С(1NaOH) = 0,1 моль/дм³, г;

V – объем анализируемого раствора, см³

В пересчете на H_2SO_4 имеем (со знаком "минус"):

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,049 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (b - a) \cdot 250 \cdot 1000}{V \cdot 25}$$

Содержания $X_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ и $X_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}$ (в % масс.):

$$X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot k \cdot a \cdot 250}{H \cdot 25} \cdot 100$$

$$X_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = \frac{0,117 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (b - a) \cdot 250}{H \cdot 25}$$

При определении состава смеси в % (масс.) берут для анализа навеску кислоты 5–10 г.

Методическая инструкция № 2

Выполнения измерений массовой доли водорастворимого и общего P_2O_5 в фосфогипсе фотометрическим методом

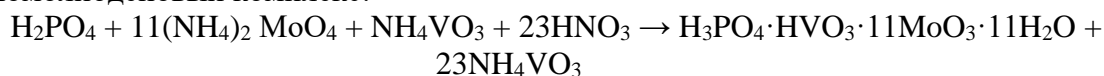
Методика предназначена для выполнения измерений массовой доли общего и водорастворимого P_2O_5 в отходе производства – фосфогипсе.

Диапазон измерения от 0,1 до 10,0% для общего P_2O_5 и от 0,1 до 10,0% – для водорастворимого.

Продолжительность анализа – 60 мин.

Метод измерения

В результате взаимодействия фосфорной кислоты с молибдатом аммония в присутствии метаванадата аммония образуется окрашенное соединение – желтый фосфорномолибденовый комплекс:



Метод основан на фотометрическом измерении интенсивности окраски анализируемого раствора. Массовую долю P_2O_5 рассчитывают с помощью градуировочного графика.

Оборудование, посуда, реактивы, растворы:

Ход работы

1. Аммоний молибдат по ГОСТ 3765-78 раствор с массовой долей – 5%, готовят следующим образом: 50г молибдата аммония взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в 500 см³ горячей воды, разбавляют до 1 дм³ водой и фильтруют.

2. Аммоний ванадат, мета ГОСТ 9336-75 раствор с массовой долей аммония метаванадата 0,25% готовят следующим образом: 2,5 г метаванадата аммония ч.д.а. растворяют в 500 см³ горячей воды, приливают 20 см³ H_2SO_4 концентрированной кислоты и доводят объем раствора водой до 1 дм³, фильтруют.

3. Стандартный раствор дигидрофосфата калия (х.ч.) по ГОСТ 4198 -75. Навеску KH_2PO_4 (1,917 г.), взвешенную с точностью $2 \cdot 10^{-4}$, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 дм³, приливают 10 см³ концентрированной серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор (раствор А), 1см³ которого содержит 1 мг P_2O_5 . 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу емкостью 500 см³ доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор (раствор Б), 1 см³ которого содержит 0,05мг P_2O_5 .

Реактив на фосфаты готовят следующим образом: смешивают в равных объемах (1 дм³) раствора азотной кислоты, разбавляют 1: 2 метаванадата и молибдата аммония в указанной последовательности.

Построение градуировочного графика.

В мерные колбы емкостью 100 см³ приливают 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50см³ раствора Б, что соответствует содержанию P_2O_5 по 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг. Объемы в колбах доводят дистиллированной водой до суммарного объема, равного 50 см³, приливают по 25см³ смеси¹ реактивов, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 15 мин. измеряют оптическую плотность окрашенных растворов с

¹ Смесь устойчива в течение 6-8 часов.

помощью фотокалориметра в кювете с рабочей длиной $l = 10\text{мм}$ при $\lambda = 440\text{ нм}$ относительной холостой пробы².

Для приготовления холостой пробы в мерную колбу емкостью 100см^3 приливают 50 см^3 дистиллированной воды, 25 см^3 смеси реактивов, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

По получении значений оптической плотности строят градуировочный график: по оси абсцисс – содержание P_2O_5 в мг; по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности.

4. Подготовка пробы к выполнению измерений.

4.1. Подготовка пробы к выполнению измерений по определению водорастворимого P_2O_5 .

Около 10 г . сухой пробы взвешивают с точностью до $2 \cdot 10^{-4}\text{ г}$ и переносят в мерную колбу емкостью 500 см^3 , содержащую $250\text{-}300\text{ см}^3$ воды.

Колбу помещают на аппарат для встряхивания и ведут встряхивание в течение 30 мин . Затем объем колбы доводят до метки дистиллированной водой.

4.2. Подготовка пробы к измерениям по определению общего P_2O_5 .

Пробу массой около 3 г взвешивают с точностью $2 \cdot 10^{-4}\text{ г}$ переносят в стакан емкостью 250 см^3 . К пробе приливают 20 см^3 концентрированной азотной кислоты, 100 см^3 дистиллированной воды, накрывают стакан фарфоровой чашкой (или часовым стеклом) и кипятят в течение $10\text{-}15\text{ мин}$. После кипячения приливают 50см^3 дистиллированной воды, охлаждают и содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу емкостью 250см^3 . Объем в колбе доводят до метки, перемешивают.

Выполнение измерений

При выполнении массовой доли водорастворимого P_2O_5 отбирают пипеткой 5см^3 раствора исследуемой пробы и при определении общего P_2O_5 – 5см^3 , переносят в мерную колбу емкостью 100см^3 и доводят дистиллированной водой до суммарного объема 50 см^3 . Затем приливают 25 см^3 смеси реактивов, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают³.

Через 15 мин . окрашенные растворы фотометрируют в кювете с рабочей длиной $l = 10\text{ мм}$ при $\lambda = 440\text{ нм}$ относительно холостой пробы, приготовленной также как и при построении градуировочного графика.

Вычисление результатов измерений

Массовую долю P_2O_5 как общего, так и водорастворимого в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot V_2 \cdot g(100 - W)}; \%$$

где: a – масса P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг;

V_1 – объем разбавления, см^3 ;

1000 – пересчет мг в г;

100 – пересчет в %;

V_2 – аликвотная часть раствора на калориметрирование, см;

$\frac{100}{100 - W}$

– коэффициент пересчета на сухое вещество;

W – массовая доля влаги в пробе фосфогипса, %.

Пересчет на влажный фосфогипс:

² Если для измерения используют ФЭК-М, то применяют синий светофильтр, если ФЭК-56 светофильтр №4

³ В случае необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

$$X = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{g \cdot V_2 \cdot 1000}; \%$$

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результатов измерений для водорастворимого P₂O₅ при доверительной вероятности P=0,95 составляют:

поддиапазон (0,1-0,4%)	±0,125·10 ⁻² %;
поддиапазон (0,4-1,6%)	±2,00·10 ⁻² %;
поддиапазон (1,6-6,4%)	±7,22·10 ⁻² %;
поддиапазон (6,4-10,0%)	±23,43·10 ⁻² %.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результатов измерений для общего P₂O₅ при доверительной вероятности P=0,95 составляют:

поддиапазон (0,1-0,4%)	±0,99·10 ⁻² %;
поддиапазон (0,4-1,6%)	±2,48·10 ⁻² %;
поддиапазон (1,6-6,4%)	±9,65·10 ⁻² %;
поддиапазон (6,4-10,0%)	±26,43·10 ⁻² %.

Контроль точности измерений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми для каждого поддиапазона не превышает значения допускаемого расхождения, равного:

для анализа растворимого P₂O₅:

поддиапазон (0,1-0,4%)	±2,25·10 ⁻² %;
поддиапазон (0,4-1,6%)	±4,46·10 ⁻² %;
поддиапазон (1,6-6,4%)	±9,24·10 ⁻² %;
поддиапазон (6,4-10,0%)	±13,60·10 ⁻² %.

для анализа общего P₂O₅:

поддиапазон (0,1-0,4%)	±1,83·10 ⁻² %;
поддиапазон (0,4-1,6 %)	±4,19·10 ⁻² %;
поддиапазон (1,6-6,4%)	±16,00·10 ⁻² %;
поддиапазон (6,4-10,0 %)	±26,00·10 ⁻² %;.

Дополнение к методической инструкции №2 Анализ промывной воды

Промывают фосфогипс, собирая воды в мерную колбу на 250. Если воды мутные, то пробу фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Взвешивают 5г пробы воды с точностью 2·10⁻²%; г, переносят в колбу на 100, оттуда 10 см³ в колбу на фотометрирование (см. методику № 2).

Расчет:

$$X = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 10}; \%$$

где: *a* – масса P₂O₅, найденная по градуировочному графику, мг;

*V*₁ – объем разбавления, см ;

1000 – пересчет мг в г.;

100 – пересчет в %;

m – навеска пробы, г,

10 – аликвотная часть раствора на калориметрирование, см³

Анализ ЭФК

Навеску 1г осветленной пробы взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака, переносят в стакан вместимостью 250 – 300 см³, добавляют 30 см³ воды, 20 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 20% и кипятят 15-20 минут. Раствор охлаждают, переносят количественно в мерную колбу

вместимостью 500см³, разбавляют до метки водой, фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 5 см³ фильтрата на фотомегрирование (см. методику № 2).

Расчет:

$$X = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot 5}; \%$$

где: a – масса Р₂О₅, найденная по графику (градуировочному), мг;
500 – объем разбавления, см³;
1000 – пересчет мг в г;
 m – навеска пробы, г;
100 – пересчет в %;
5 – аликвотная часть раствора на калориметрирование, см³.

Методическая инструкция №3 **Определение общей влаги в фосфогипсе**

Сущность метода

Метод основан на высушивании фосфогипса при температуре 170-175°С до постоянного веса при взвешивании. По разности веса фосфогипса до сушки и после рассчитывают содержание влаги.

Ход работы

В предварительно высушенный при температуре 170-175°С и взвешенный бюкс помещают около 5г пробы и закрыв крышкой, взвешивают с точностью до 0,0002 г. Бюкс с пробой помещают в сушильный шкаф, снимают крышку, помещают ее рядом с бюксом и сушат при температуре 170-175°С до постоянного веса.

Расчет.

Содержание общей влаги в фосфогипсе в % (х), рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(g_1 - g_2) \cdot 100}{-}$$

где : g_1 – навеска фосфогипса, г;
 g_2 – вес фосфогипса после сушки, г,
100 – пересчет в проценты.

Методическая инструкция №4 **Выполнение измерений массовой доли оксида кальция в апатите и фосфогипсетитрометрическим методом**

Методика предназначена для выполнения измерений массовой доли оксида кальция в апатите и фосфогипсе.

Диапазон измерения массовой доли оксида кальция в апатите: 50,0-53,0; в фосфогипсе – 30-43% масс.

Продолжительность анализа в обоих случаях составляет 60 мин.

Выполнение измерений

Навеску апатита массой около 1г, взвешенную с точностью до 0,0002 г количественно переносят в стакан емкостью 250 см³, приливают 25см³ дистиллированной воды и 25см³ раствора концентрированной азотной кислоты. Кипятят в течение 30 мин, охлаждают и переносят количественно в мерную колбу на 250 см³. Объем раствора в колбе доводят до метки водой, фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. 5 см³ фильтрата пипеткой переносят в коническую колбу емкостью 500 см³ и приливают 2 см³ раствора гидрохлорида ТЭА, 150-200 см³ воды, 15 см³ раствора гидроксида калия, добавляют около 50 мг индикатора мурексида и при постоянном перемешивании ведут титрование раствором трилона Б. Титрование ведут от розового окрашивания до перехода в фиолетово – сиреневый цвет.

Выполнение измерений

Навеску фосфогипса с массой около 2,5г количественно переносят в стакан емкостью 250 см³ ⁴, приливают 100 см³ воды, 25 см³ концентрированной растворасоляной кислоты, накрывают часовым стеклом, кипятят в течение 10 минут. По охлаждению содержимое переносят количественно в мерную колбу емкостью 250 см³.

Далее ход определения аналогичен вышеприведенному выполнению измерений массовой доли оксида кальция в апатите.

Вычисление результатов измерений

Массовую долю оксида кальция (x) как в апатите, так и в фосфогипсе, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \cdot k \cdot 0,00112 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 5}$$

где: V – объем раствора трилона Б с номинальной молярной концентрацией C(0,5Na₂H₂Tr)= 0,04 моль/дм³;

k – поправочный коэффициент для приведения номинальной молярной концентрации раствора трилона Б к действительной;

0,00112 – масса CaO, соответствующая 1 см³ раствора трилона с молярной концентрацией C(0,5Na₂H₂Tr)= 0,04 моль/дм³;

250 – объем колбы, см³;

100 – пересчет в %;

m – навеска пробы, г,

5 – объем раствора, взятого на анализ, см³

Пределы допускаемого значения абсолютной суммарной погрешности результатов измерений для апатита при доверительной вероятности Р 0,95 составляют – 0,93 %, для фосфогипса – 0,56%.

Контроль точности измерений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождения между которыми для всего исследуемого диапазона не превышают значения допускаемого расхождения, равного:

- а) для апатита – 0,27%;
- б) для фосфогипса – 0,28%.

Методическая инструкция №5 Определение массовой доли SO₃ в фосфогипсе

Сущность метода

Метод основан на осаждении SO_4^{2-} хлоридом бария в кислой среде в виде BaSO₄ и последующим определением мутности раствора с помощью нефелометра, фотоэлектрокалориметра типа КФК и ФЭК – 56.

Построение калибровочного графика

В мерную колбу емкостью 100см³ приливают из бюретки 1, 2, 3, 4, 5 см³ стандартного раствора серной кислоты, что соответствует 4, 8, 12, 16, 20 мг SO₃. В каждую колбу приливают по 0,25 см³ 40%(масс.) фосфорной кислоты, по 10 см³ 20%(масс.) соляной кислоты, доводят объем до метки водой. Содержимое мерной колбы переносят в стакан емкостью 250 см³, добавляют 0,5г хлорида бария и перемешивают в течение 1мин., замечая время по песочным часам и сразу фотометрируют, используя кюветы с толщиной поглощающего слоя l=10мм., длиной

⁴ Если из этой же навески ведут определение содержания массовой доли фтора, то ее переносят в круглодонную колбу и кипятят в крепкой азотной кислоте с обртным холодильником 30 мин.

волны $\lambda=540$ нм. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс содержание SO_3 в мг, по оси ординат оптическую плотность.

Ход определения

Навеску фосфогипса массой около 2,5г, взвешенной с точностью до четвертого десятичного знака, количественно переносят в стакан емкостью 250 см³ (проводят раскисление, как в методике № 4). Переносят количественно в мерную колбу на 25 см³ (из этого разбавления определяют и CaO).

Раствор из колбы фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата, отбирают 5-10 см³ полученного раствора, пипеткой переносят в мерную колбу на 100 см³, приливают 10см³ 20%(масс.) HCl , доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Содержимое колбы переносят в стакан, добавляют 0,5 г BaCl_2 , перемешивают в течение 1 минуты, фотометрируют так же, как и при построении калибровочного графика.

Расчет

Содержание SO_3 в % рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot V_1}; \%$$

где: a – количество мг SO_3 , найденного по калибровочному графику;
 250 – объем разбавления, см³;
 V_1 – объем раствора, взятый для фотометрирования, см³
 m – навеска фосфогипса, г;
 1000 – пересчет мг в г

Указания по технике 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.

Содержание отчета

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.

		№ п/п			Таблица 7.3
	г	Навеска	Пр	Пу	

	% мас	H ₂ SO ₄	Проба №2	Промывная я вода
	% мас	H ₃ PO ₄		
	г	Навеска		
	% мас	H ₂ SO ₄		
	% мас	H ₃ PO ₄		
	г	Навеска		
	% мас	H ₂ SO ₄	Проба №3	
	% мас	H ₃ PO ₄		
	г	Вес	P ₂ O ₅	
	% мас	P ₂ O ₅		
	г	Вес	Фосфогипс	
	% мас	Влага		
	% мас	Вод.раст		P ₂ O ₅
	% мас	Общ.		
	% мас	CaO		
	% мас	SO ₃		
	г	Вес		ЭФК
	% мас	P ₂ O ₅		

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Способы получения фосфорной кислоты.
2. Способы получения экстракционной фосфорной кислоты.
3. Физико-химические основы сернокислотной экстракции фосфатов.
4. Раствор разбавления, его использование

Повышенный уровень

1. Температурный режим экстрагирования.
2. Температурный режим превращения кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты.

3. Влияние полуторных оксидов на качество ЭФК. Пути использования ЭФК

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, II-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 2. Технология фосфорных удобрений.

Лабораторная работа 4. Получение суперфосфата

Цель работы: **Практическое изучение процесса получения простого и двойного суперфосфата и методов анализа суперфосфата.**

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

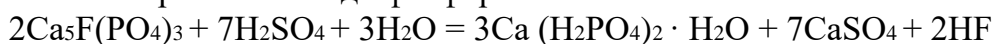
Теоретическая часть

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 $Ca_5R(PO_4)_3$, где R –F, иногда Cl или OH. Апатитовый концентрат состоит в основном из фторапатита $Ca_5F(PO_4)_3$,

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 $Ca (H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 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: $Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 2.5H_2O = 3H_3PO_4 \cdot H_2O + 5(CaSO_4 \cdot 0.5H_2O) + HF$ 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: $Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O = 5Ca (H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$ 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

Оборудование и материалы

Магнезиальная смесь Для приготовления щелочной магнезиальной смеси растворяют 70 г хлорида аммония и 35 г хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) в 200-250 см³ воды, к раствору прибавляют 200 см³ 10%-ного раствора NH_4OH , разбавляют водой до 1 дм³, перемешивают, оставляют на сутки и фильтруют.

Цитрат аммония Растворяют 500 г лимонной кислоты в 600 см³ 25% раствора NH₄OH. Раствор должен быть нейтральным по метиловому красному, в противном случае его нейтрализуют лимонной кислотой или аммиаком. Раствор разбавляют водой до 1 дм³, перемешивают, фильтруют.

Царская водка 3 объема HCl плотностью 1.19 г/см³ +2 объема HNO₃ плотностью 1.2-1.4 г/см³.

Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор

Стандартный экстрагирующий раствор цитрата аммония Должен содержать в 1 дм³ 173 г кристаллической лимонной кислоты (158.1г безводной кислоты).

Стандартный раствор фосфата калия Навеску 1.9175 г KН₂PO₄ растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1дм³, прибавляют 10см³ серной кислоты(d=1.84г/см³), доводят до метки водой и перемешивают, 1см³ этого раствора содержит 1 мг P₂O₅ (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 P₂O₅ (раствор Б).

Раствор восстановителя В 100см³ воды растворяют 10 г Na₂SO₃*7H₂O, добавляют 2 г метола и после его растворения вводят 600 см³ типового раствора Na₂S₂O₅, содержащего 20-25% SO₂ или 150г сухого Na₂S₂O₅, переносят в мерную колбу вместимостью 1дм³, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и фильтруют.

Раствор молибдата аммония В 500 см³ 10н. H₂SO₄ растворяют 50 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O. 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 CH₃COONa*3H₂O и фильтруют.

Метаванадат аммония ,0.25% раствор Навеску NH₄VO₃ 2.5г переносят в мерную колбу вместимостью 1дм³, растворяют в 500см³ горячей воды, приливают 20см³ азотной кислоты (d =1.4 г/см³), доводят объем до метки водой и фильтруют.
М

Молибдат аммония, 5%раствор Навеску (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 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.

Задания

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:

$$1.61 \cdot 39.4 = 63.4 \text{ ч. (масс.) } \text{H}_2\text{SO}_4$$

или кислоты, содержащей 68% H_2SO_4

$$63.4 \cdot 100/68 = 92.3 \text{ г.}$$

Объем кислоты на разложение 100г апатита составляет

$$92.3/1.5874 = 58.2 \text{ см}^3,$$

где 1.5874 – плотность 68% серной кислоты при 20°C.

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

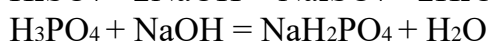
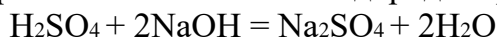
Для получения суперфосфата берут навеску апатита 50-100 г в фарфоровую чашку. Во взвешенный фарфоровый стакан вместимостью 1.0 дм³ заливают серную кислоту, объем которой рассчитывают заранее и нагревают до 50-70°C. При достижении заданной температуры постепенно в течение 2-3 мин засыпают в стакан с кислотой 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 105-110°C. 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 P_2O_5 , общей P_2O_5 и влаги.

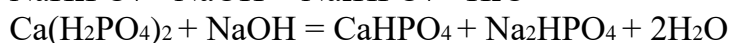
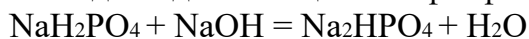
2 Аналитические определения

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 см³ фильтрата переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор в колбе хорошо перемешивают. Затем отбирают 25 см³, 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 раствором 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/дм³ 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 H₂SO₄ и H₃PO₄, эквивалентные массам NaOH, содержащимся в 1 см³ 1.0 н. раствора NaOH, г; V – объем анализируемого раствора, см³.

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/дм³ находят по формулам:

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

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

где 0.117 – масса Ca(H₂PO₄)₂, эквивалентная массе NaOH, содержащейся в 1 см³ 1.0н. раствора NaOH.

В пересчете на H₂SO₄имеем (со знаком минус):

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

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

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

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

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 K₂C₂O₄ или 30 см³ раствора Na₂C₂O₄, добавляют 50-100 см³ воды и титруют 0.1н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Оксалат калия (натрия) вводят в раствор для осаждения в виде CaSO₄ 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: $x_{H_2SO_4} / x_{H_3PO_4} = a - b/2b$.

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 H₂O, 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 100-105°C. 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 30 мин.

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.

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



Определение общей P_2O_5

Навеску вещества 2.0 г, взятую с точностью до 0.001 г, переносят в стакан вместимостью 250-300 см³, смачивают 5-10 см³ H₂O и вливают туда же 50 см³ 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 см³, доливают водой до метки, фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата. В стакан вместимостью 200-250 см³ помещают 25 см³ фильтрата, прибавляют 10-15 см³ 50% раствора цитрата аммония и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину.

Медленно, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, приливают 30-35 см³ магниезиальной смеси, затем 20 см³ 25% раствора NH₄OH 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 см³ 2.5% раствора NH₄OH и тщательно снимая со стенок и дна стакана кристаллы. Осадок на фильтре промывают 3-4 раза 2.5% раствором NH₄OH. Общий объем промывных вод должен быть 100-125 см³.

Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель, высушивают, обжигают при 700-800⁰С до полного сгорания фильтра и прокаливают в муфельной печи при 1000-1050⁰С до образования белого осадка. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят холостой опыт. Содержание $x_{P_2O_5}$ (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 Mg₂P₂O₇ на P₂O₅; g – навеска анализируемого вещества, г; V – объем раствора, взятого для анализа, см³.

Определение усвояемой P₂O₅

Навеску суперфосфата растирают в ступке, обливают 25 см³ воды и снова растирают. Жидкость фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу на 250 см³, в которую предварительно наливают 5-6 см³ HCl (плотностью 1.19). Остаток в ступке еще 2-3 раза растирают с водой, декантируют жидкость на фильтр, пока не наберется 200 см³ фильтрата. Жидкость в колбе доводят водой до метки и перемешивают (колба №1).

Фильтр с осадком переносят в мерную колбу на 250 см³ (колба №2), приливают 100 см³ 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 60⁰С, 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 P₂O₅ из колб №1 и №3 отбирают пипеткой по 50 см³ раствора и переносят в стакан. Далее анализ ведут как и при определении общей P₂O₅. При осаждении фосфата магния добавляют 8-10 см³ 50% раствора цитрата аммония, 25-30 см³ магниальной смеси и 20 см³ 10% NH₄OH. 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 Mg₂P₂O₇ на P₂O₅; a – масса прокаленного остатка Mg₂P₂O₇; m – навеска суперфосфата.

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 P₂O₅ 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:

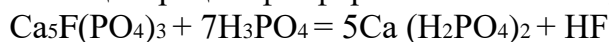
$$[P_2O_5(\text{общ. суперф.}) = P_2O_5(\text{общ. фосф.})/V].$$

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

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

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

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

где $C_{P_2O_5(\text{apat.})}$ – 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 1.5-2мин 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 трилометрическим методом по содержанию в растворе СаО и свободной H_3PO_4 .

3.1 Трилометрический метод анализа двойного суперфосфата

Для отдельного определения P_2O_5 , связанной с ионами кальция и свободной фосфорной кислотой, применяется трилометрический 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

$$C_{CaO} = m v 0.0028 \cdot 250 \cdot 100 / v_1 g,$$

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 1см³ 0.1н. NaOH, г; m – поправочный коэффициент к титру 0.1н. NaOH; v – объем 0.1н. NaOH, израсходованный на титрование, см³; g – навеска двойного суперфосфата, г;

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 фосфорномолибденового 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 .

3.2.1 Метод определения P_2O_5 по синему фосфорно-молибденовому комплексу

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 P_2O_5 , 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 измеряют 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 $C_{P_2O_5}$

Расчет производят по формуле

$$C_{P_2O_5} = G_{P_2O_5} \cdot 250 \cdot 100 / Vg1000$$

$C_{P_2O_5}$ – содержание P_2O_5 в анализируемом образце;

$G_{P_2O_5}$ – количество P_2O_5 , 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 P_2O_5 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, 2.0, 2.25 мг P_2O_5 . 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 P_2O_5 , а на оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Для анализа фосфорных удобрений, содержащих более 25% P_2O_5 (двойной суперфосфат), применяют дифференциальный фотоколориметрический метод определения фосфора по желтому фосфорнованадиевомолибденовому комплексу.

3.2.2 Дифференциальный метод определения P_2O_5 Д

Данный метод определения P_2O_5 в двойном суперфосфате основан на измерении светопропускания (оптической плотности) раствора желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса относительно раствора сравнения, содержащего известное количество P_2O_5 .

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 Р₂О₅. Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 20 см³, добавляют 30 см³ реактива на фосфаты, доводят объем раствора водой до метки и через 5 мин измеряют оптическую плотность этих растворов относительно раствора сравнения, содержащего 1 мг Р₂О₅. На ФЭК измерения производят при длине волны поглощаемого света λ = 45 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 Р₂О₅, а по оси ординат – оптическую плотность растворов. Таким же путем определяют оптическую плотность анализируемого раствора двойного суперфосфата и определяют содержание Р₂О₅, пользуясь калибровочным графиком.

Указания по технике 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.

Содержание отчета

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	Р ₂ О ₅ (общ) %	Р ₂ О ₅ (усв) %	Н ₂ О, %	Выход, %	Коэффициент разложения, %
--------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------	----------	---------------------------

Таблица №2. Исходные вещества

Состав фосфорной кислоты, %				Состав фосфата, %		Норма серной кислоты
Р ₂ О ₅	Р ₂ О ₃	F	H ⁺	CaO	Р ₂ О ₅	
				Р ₂ О ₃	F	

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Назовите виды фосфорных удобрений
2. Типы фосфатных руд
3. Виды фосфоритов
4. Методы химической переработки фосфатов
5. Способы получения простого суперфосфата. Схема производства непрерывным способом.
6. Физико-химические основы производства простого суперфосфата. Химизм процесса.

Повышенный уровень

1. Факторы, влияющие на скорость процесса разложения
2. Способы улучшения свойств простого суперфосфата
3. Дозревание и нейтрализация суперфосфата
4. Основная аппаратура производства простого суперфосфата и условия ее работы.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Тема 3. Технология калийных удобрений.

Лабораторная работа 5. Получение нитрата калия из хлорида калия и нитрата натрия

Цель работы: На основе анализа диаграммы растворимости взаимной системы солей получить методом обменного разложения нитрат калия и вычислить выход продукта
Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных

	параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Теоретическая часть

Обменное разложение хлорида калия и нитрата натрия – один из наиболее распространенных способов получения нитрата калия. Квадратная диаграмма растворимости (рис. 5.1) в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ построена по данным приведенным в таблице 5.1.

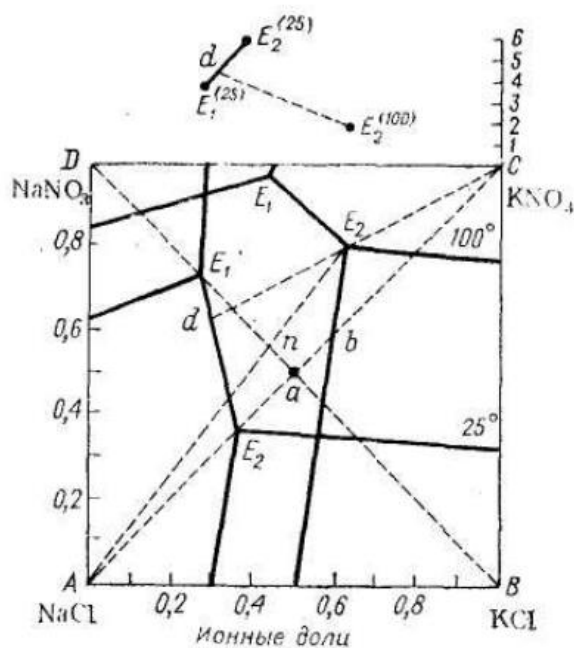


Рисунок 5.1 –Изотерма растворимости в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 100 и 25°C

Таблица 5.1. 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 ⁻	
			Температура	100 ⁰ C		
	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	–
E ₁	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	25 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

При 25⁰C после кристаллизации KNO₃ занимает большую часть площади квадрата, чем при 100⁰C. Если приготовить раствор эквимолекулярной смеси KCl и NaNO₃, то фигуративная точка а солевой массы такого раствора, лежащая на пересечении диагоналей квадрата, при 25⁰C окажется в поле кристаллизации KNO₃. При испарении из этого раствора воды при 25⁰C по достижении насыщения начинается кристаллизация KNO₃ и состав солевой массы раствора изменяется по линии aE₂(25⁰C). В точке E₂(25⁰C) кристаллизацию необходимо прекратить, так как в ней раствор окажется насыщенным как NaCl, так и KCl. Такой путь получения KNO₃ нерационален, поскольку:

- испарение при 25⁰C идет весьма медленно;
- количество KNO₃, кристаллизующееся на участке aE₂(25⁰C) луча кристаллизации сE₂(25⁰C), мало; следовательно, и выход продукта по отношению к затраченным исходным материалам будет мал.

Рациональнее вести выпарку при высоких температурах. Точка а при 100⁰C находится в поле кристаллизации NaCl. Поэтому, если выпаривать воду при 100⁰C, 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 25⁰C, то точка b окажется в поле кристаллизации KNO₃; эта соль и начнет выделяться в осадок при охлаждении, причем состав солевой массы раствора меняется по линии bE₂(25⁰C). Выход KNO₃ здесь значительно больше, чем в первом случае, так как bE₂(25⁰C) > aE₂(25⁰C). Чтобы увеличить количество отделяемого NaCl и в еще большей мере повысить выход KNO₃, 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 KNO_3 , т.е. солевая масса его изображается точкой $E_2^{(100^\circ\text{C})}$. Тогда, после отделения NaCl , выпавшего при выпарке, кристаллизация KNO_3 при охлаждении раствора идет по наиболее длинному пути $E_2^{(100^\circ\text{C})}d$, что обеспечивает наибольший выход продукта. Очевидно, что это достигается тогда, когда солевой состав исходного раствора соответствует точке п.

В промышленных условиях, при получении KNO_3 из раствора NaNO_3 и твердого KCl , выпарку раствора с одновременной кристаллизацией из него NaCl ведут не при 100°C , а при температуре кипения, которая постепенно по мере испарения воды, повышается до 120°C . по достижении этой температуры NaCl отделяют и раствор охлаждают для кристаллизации из него KNO_3 .

При получении KNO_3 из твердых NaNO_3 и KCl нет необходимости готовить разбавленный раствор исходных солей, а затем выпаривать его. Можно взять количество воды, соответствующее насыщению системы в точке $E_2^{(100^\circ\text{C})}$, и смешать ее при 100°C с количествами NaNO_3 и KCl , соответствующие точке п. При этом NaCl сразу выделится в осадок, после отделения которого солевая масса оставшегося раствора соответствует точке $E_2^{(100^\circ\text{C})}$.

Оборудование и материалы

1. Цилиндр;
2. Термометр
3. Мешалка
4. Резиновая пробка
5. Воронка с изогнутой трубкой
6. Резиновое колечко
7. Технические весы
8. Раствор NaNO_3
9. Раствор KCl .
10. Этиловый спирт
11. Кристаллизатор
12. Сушильный шкаф
13. Бюретки
14. Дистиллированная вода

Задания

Сосуд для обменного разложения солей представляет собой стеклянный круглодонный цилиндр 1 диаметром 40 мм, высотой 260 мм, снабженный термометром 2 на 150°C и мешалкой 3, приводимой во вращение моторчиком (рис.5.2). 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.

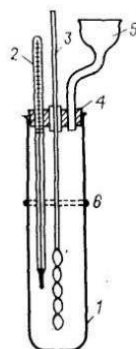


Рисунок 5.2. Сосуд для обменного разложения солей в растворе: 1 — цилиндр; 2 — термометр; 3 — мешалка; 4 — резиновая пробка; 5 — воронка с изогнутой трубкой; 6 — резиновое колечко

Отвешивают на технических весах 100 г NaNO_3 и 68 г KCl . Всыпают эти соли в реактор и наливают в него 48 см^3 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 $60\text{--}65^\circ\text{C}$, 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 100°C . При этой температуре продолжают перемешивание еще в течение 40-60 мин.

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 (30 см^3), снимают с фильтра, помещают в плоский кристаллизатор и высушивают в сушильном шкафу при $105\text{--}115^\circ\text{C}$.

Фильтрат собирают в подставленный под фильтр кристаллизатор, в который предварительно наливают из бюретки 11.4 см^3 воды. После охлаждения содержимого кристаллизатора до 25°C выпавший осадок KNO_3 отфильтровывают, промывают его на фильтре небольшим количеством этилового спирта, помещают в плоский кристаллизатор и высушивают в сушильном шкафу при $105\text{--}115^\circ\text{C}$.

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.

Указания по технике 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.

Содержание отчета

Расчет ведем на 1 моль суммы солей, характеризуемой точкой $E_2^{(100^\circ\text{C})}$ для условий максимального выхода KNO_3 . Состав точки (100°C) в ионных долях: $\text{Na}^+ - 0.38$, $\text{K}^+ - 0.62$, $\text{Cl}^- - 0.20$, $\text{NO}_3^- - 0.80$; насыщенный раствор содержит 1.81 моль H_2O на 1 моль суммы солей. Обозначим: x – число молей NaCl , кристаллизующихся на участке $nE_2^{(100^\circ\text{C})}$, на 1 моль суммы солей состава $E_2^{(100^\circ\text{C})}$; y и z – число молей соответственно NaNO_3 и KCl , взятых для обменного разложения. Составляем частные уравнения материальных балансов:

по сумме солей $y + z = 1 + x$

по Na^+ $y = x + 0.38$

по Cl^- $z = x + 0.20$

Решая эти уравнения, получим:

$x = 0.42$, $y = 0.80$, $z = 0.72$.

Следовательно, для получения насыщенного раствора состава $E_2^{(100^\circ\text{C})}$ необходимо смешать при 100°C 0.80 моль NaNO_3 , 0.62 моль KCl и 1.81 моль воды. При этом в осадок выпадет 0.42 моль NaCl . Рассчитаем количество KNO_3 , которое выкристаллизуется при охлаждении раствора до 25°C по отделении выпавшего осадка NaCl . Состав солевой массы раствора в конечной точке кристаллизации d (в ионных долях): $\text{Na}^+ - 0.71$, $\text{K}^+ - 0.29$, $\text{Cl}^- - 0.37$, $\text{NO}_3^- - 0.63$. Обозначим: x – число молей KNO_3 , выделившегося в осадок. Тогда в растворе в точке d останется $1-x$ моль солей. Из уравнения материального баланса по калию $0.62 = x + 0.29(1-x)$ 21 находим $x = 0.465$. Следовательно, выкристаллизуется 0.465 моль KNO_3 . Выход:

по K^+	$(0.465/0.62) * 100 = 75\%$
по NO_3^-	$(0.465 / 0.80) * 100 / 58.1\%$

По данным таблицы 2.1 (последнего столбца) строим участок водной диаграммы (верхняя часть рис.2.1) между точками $E_1^{(25^\circ\text{C})}$ и $E_2^{(25^\circ\text{C})}$. 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 $E_2^{(100^\circ\text{C})}$ 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	$100 \cdot 0.62 \cdot 74.56/0.8 \cdot 85 = 68 \text{ г.}$
H ₂ O	$100 \cdot 1.81 \cdot 18/0.8 \cdot 85 = 48 \text{ г.}$

После смешения 100 г NaNO ₃ , 68 г KCl выделится NaCl:	и 48 г H ₂ O	при 1000С
--	-------------------------	-----------

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

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 25⁰С выкристаллизуется KNO₃:

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

В описанной работе предусматривается получение KNO₃ с максимальным выходом из твердых KCl и NaNO₃. 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

Контрольные вопросы

Базовый уровень

- 1.Бесхлорные и сложные калийные удобрения (определение и номенклатура).
- 2.Способы получения нитрата калия.
- 3.Способы получения сульфата калия

Повышенный уровень

1. Физико-химические основы получения нитрата калия путем обменного разложения NH₄NO₃ и KCl. Расчеты по диаграмме растворимостей.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению практических работ
по дисциплине «Технология производства минеральных удобрений»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Технология производства минеральных удобрений». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

Л.В. Москаленко, канд. тех.наук

К.С. Сырко, ассистент.

Отв. редактор

А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.

Содержание

Введение	4
Тема 1. Азотные удобрения.....	5
Практическое занятие 1. Расчет материального и теплового балансов производства аммиачной селитры.....	5
Тема 1. Азотные удобрения.....	10
Практическое занятие 2. Материальный и тепловой балансов процесса производства карбамида	10
Тема 2. Технология фосфорных удобрений.	17
Практическое занятие 3. Расчет расхода серной кислоты, выхода суперфосфата и материального баланса процесса	17
Тема 2. Технология фосфорных удобрений.....	21
Практическое занятие 4. Материальный баланс процесса получения ненейтрализованного двойного суперфосфата из неупаренной фосфорной кислоты	21
Тема 3. Технология калийных удобрений.....	27
Практическое занятие 5. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ	27
Тема 4. Сложные (комплексные) удобрения.....	29
Практическое занятие 6. Производство фосфата аммония	29
Тема 4. Сложные (комплексные) удобрения.....	33
Практическое занятие 7. Производство нитроаммофоски	33
Тема 5. Смешанные удобрения	36
Практическое занятие 8. Производство кальцинированной соды. Очистка рассола	36

Введение

Дисциплина «Технология производства минеральных удобрений» относится к дисциплине вариативной части дисциплины по выбору. Она направлена на формирование профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 18.03.01 Химическая технология.

Последовательность тем соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при подготовке к практическим занятиям.

Для подготовки к практическим занятиям студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу, а так же используя периодические издания СМИ.

ТЕМА 1. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛООВОГО БАЛАНСОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Цель занятия: приобретение основ составления материального и теплового балансов процесса

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества: во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившейся в результате реакции. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, - расходу, или

$$\Sigma m_{\text{исх}} = \Sigma m_{\text{кон.}}$$

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает m_A кг продукта A , m_B кг продукта B и так далее, а в результате физической обработки или химической переработки получается m_C кг продукта C , m_D кг продукта D и так далее, а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов A ($m_{A'}$ кг), B ($m_{B'}$ кг) и так далее, то при этом должно сохраниться равенство

$$m_A + m_B + \dots = m_C + m_D + \dots + m_{A'} + m_{B'} + \dots + \Delta m,$$

где Δm - производственные потери продукта.

Результаты подсчетов сводят обычно в табл. 1 материального баланса как по массе исходных веществ, так и продуктов реакции в целом и по отдельным химическим элементам.

Таблица 1 – Типовая таблица материального баланса

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт А	m_A	Продукт А (остаток)	m_A
Продукт В	m_B	Продукт В (остаток)	m_B
		Продукт С	m_C
		Продукт D	m_D
		Производственные потери	Δm
<i>Итого</i>	<i>m</i>	<i>Итого</i>	<i>m</i>

Материальный баланс составляется (в зависимости от условий или задания) на единицу (1 кг, 1 кмоль), или на 100 единиц (100 кг и т.п.), или на 1000 единиц массы основного вида сырья или продукта. Материальный баланс обычно составляют при проектировании нового технологического процесса, а также при анализе уже существующего.

Вопросы и задания:

Пример 1

Рассчитать материальный баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

Исходные данные:

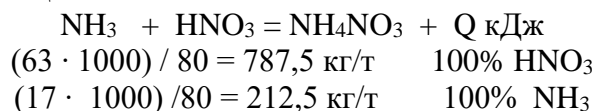
производительность установки..... 1360 т/сут;
 концентрация азотной кислоты..... 56%(масс.);
 концентрация газообразного аммиака.....100%
 потери аммиака и азотной кислоты..... по 2кг/т

Решение

Часовая производительность установки:

$$1360 / 24 = 56,7 \text{ т/ч}$$

Теоретический расход аммиака и азотной кислоты на 1 т NH_4NO_3 определим из уравнения реакции нейтрализации:



где:

17, 63, 80 – молекулярные массы NH_3 , HNO_3 и NH_4NO_3 .

Расход аммиака и азотной кислоты с учетом потерь составит:

$$212,5 + 2 = 214,5 \text{ кг/т аммиака}$$

$$787,5 + 2 = 789,5 \text{ кг/т азотной кислоты.}$$

Часовой расход реагентов аммиака и азотной кислоты составит:

$$214,5 \cdot 56,7 = 12162,2 \text{ кг/ч аммиака}$$

$$789,5 \cdot 56,7 = 44764,7 \text{ кг/ч 100\% азотной кислоты.}$$

Фактический часовой расход 56%(масс.) азотной кислоты:

$$44764,7 / 0,56 = 79937 \text{ кг/ч}$$

В этом количестве кислоты содержится воды:

$$79937 - 44764,7 = 35172,3 \text{ кг/ч}$$

Таким образом, количество реагентов, поступающих в аппарат нейтрализации (ИТН) будет:

$$12162,2 + 79937 = 92099,2 \text{ кг/ч}$$

Без учета испарения воды (вследствие выделения тепла нейтрализации) концентрация раствора аммиачной селитры в аппарате была бы равна:

$$(56700 \cdot 100) / 92099,2 = 61,6 \% \text{ (масс.)}$$

С учетом использования тепла нейтрализации на испарение воды концентрация раствора аммиачной селитры, выходящего из аппарата, примем 90%. Количество 90%-ного раствора аммиачной селитры, выходящего из аппарата:

$$56700 / 0,90 = 63000 \text{ кг/ч}$$

В растворе содержится воды:

$$63000 - 56700 = 6300 \text{ кг/ч}$$

Следовательно, в процессе нейтрализации из раствора испаряется воды:

$$35172,3 - 6300 = 28872,3 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета сведем в таблицу материального баланса.

Таблица 1 – Материальный баланс стадии нейтрализации

Приход		Расход	
статья	Кг/ч	статья	Кг/ч
аммиак	12162,2	р-р 90% селитры	63000
кислота 100%	44764,7	пар	28872,3
вода с к-той	35172,3	потери	226,8
ИТОГО	92099,2	ИТОГО	92099,1

Пример 2

С учетом результатов предыдущей задачи, рассчитать тепловой баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

Решение

Тепло, вносимое газообразным аммиаком:

$$12162,2 \cdot 50 \cdot 2,186 = 1329328,5 \text{ кДж/ч} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

где:

2,186 – теплоемкость аммиака кДж/кг·К.

Тепло вносимое азотной кислотой:

$$79937 \cdot 50 \cdot 2,897 = 11578874,5 \text{ кДж/ч} = 11,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепло реакции образования нитрата аммония с учетом теплоты разбавления азотной кислоты до 56% находим по справочным данным [5]. Это тепло составляет 1540 кДж на 1 кг NH_4NO_3 . Часть его расходуется на растворение аммиачной селитры. Согласно справочным данным, на образование 90%-ного раствора уходит 60 кДж тепла на 1 кг NH_4NO_3 .

Таким образом, при образовании аммиачной селитры из 56%-ной азотной кислоты с получением 90%-ного раствора выделяется:

$$1540 - 60 = 1480 \text{ кДж/ч}$$

За час выделится тепла:

$$56700 \cdot 1480 = 83916000 \text{ кДж/ч} = 83,9 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход тепла:

$$83916000 + 1329328,5 + 11578874,5 = 96,82 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Расход тепла:

Тепло, уносимое раствором аммиачной селитры:

$$(63000 + 226,8) \cdot 1,925 \cdot t_{\text{кип}}$$

где:

63000 – масса раствора селитры, кг/час;

226,8 – потери аммиака и кислоты, кг/час;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора селитры;

1,925 – теплоемкость 90%-ного раствора селитры в кДж/кг·К

Температуру кипения раствора определяем при давлении в аппарате $(1,15 - 1,2) \cdot 10^5$ н/м². При этом давлении температура насыщенного водяного пара равна 103 °С. При атмосферном давлении температура кипения 90%-ного раствора аммиачной селитры составляет 158°С. Температурная депрессия – $\Delta t = 158 - 100 = 58$ °С

Температура кипения 90%-ного раствора NH_4NO_3 определяем по формуле:

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{нас. пар}} + \Delta t \cdot \eta = 103 + 58 \cdot 1,03 = 163 \text{ °С}$$

где:

η – коэффициент температурной депрессии при любом давлении; при 103°C он равен 1,03.

Тепло, уносимое раствором селитры:

$$63000 \cdot 1,925 \cdot 163 = 19767825 \text{ кДж/ч} = 19,8 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепло, расходуемое на испарение воды из раствора:

$$28872,3 \cdot 2682 = 77435508,6 \text{ кДж/ч} = 77,4 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

где:

$$2682 \text{ – энтальпия сухого пара при } 1,2 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2, \text{ кДж/кг.}$$

Тепло, теряемое аппаратом в окружающую среду:

$$96,82 \cdot 10^6 - (19,8 \cdot 10^6 - 77,4 \cdot 10^6) = 0,4 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Таким образом, тепловой баланс подтверждает возможность получения 90%-ного раствора NH_4NO_3 .

Таблица 2 – Тепловой баланс стадии нейтрализации

Приход		Расход	
статья	кДж/ч	статья	кДж/ч
С азотной кислот.	$11,6 \cdot 10^6$	С соковым паром	$77,4 \cdot 10^6$
Тепло реакции	$83,9 \cdot 10^6$	Потери в окр. среду	$0,4 \cdot 10^6$
С аммиаком	$1,3 \cdot 10^6$	С раствором ам. селитры	$19,8 \cdot 10^6$
Всего	$97,8 \cdot 10^6$	Всего	$97,7 \cdot 10^6$

Базовый уровень

Задача 1

Составить расчет комбинированного выпарного аппарата в производстве аммиачной селитры.

Данные для расчета:

количество пульпы поступающей в выпарной аппарат кг/ч..... 60000
 концентрация пульпы %(масс.)..... 90
 температура пульпы °С..... 158
 температура воздуха °С..... 190
 конечная концентрация %(масс.)..... 99,8

Недостающие данные принять из литературных источников.

Задача 2

Рассчитать стадию выпарки в производстве аммиачной селитры, с использованием комбинированного выпарного аппарата.

Данные для расчета:

количество пульпы поступающей в выпарной аппарат кг/ч... 50000
 концентрация пульпы %(масс.)..... 91
 температура пульпы °С..... 160
 температура воздуха °С..... 190
 конечная концентрация %(масс.)..... 99,8

Недостающие данные принять из литературных источников.

Задача 3

Рассчитать материальный баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры. Определить расчетом концентрацию пульпы из ИТН. Расчет вести на 1 т аммиачной селитры.

Исходные данные:

концентрация азотной кислоты..... 56%(масс.)

концентрация газообразного аммиака..... 100%
температура азотной кислоты и аммиака.....50°C
потери тепла 3%
потери аммиака и азотной кислоты.....1,5кг/т

Задача 4

Определить (тепловым расчетом) концентрацию раствора на выходе ИТН, если концентрация азотной кислоты на нейтрализацию составляет 58%(масс.). Реагенты, поступающие на нейтрализацию имеет температуру:

в первом случае30°C
во втором случае.....50°C

Недостающие данные взять из литературных источников. Расчет вести на 1т селитры.

Повышенный уровень

Задача 1

Определить основные размеры аппарата ИТН, используя расчетные данные материального баланса предыдущих задач.

Задача 2

Составить тепловой расчет кристаллизации плава аммиачной селитры в грануляционной башне.

Исходные данные:

температура воздуха на входе в грануляционную башню.....30°C
на выходе.....60°C
в башню поступает плава.....2000кг
содержание селитры в плаве.....98,5%(масс.)
температура плава, поступающего в башню.....150°C
температура гранул, выходящих из башни.....80°C.

Задача 3

Определить (тепловым расчетом) концентрацию раствора на выходе ИТН, если концентрация азотной кислоты на нейтрализацию составляет:

в первом случае55%(масс.)
во втором случае.....60%(масс.).

Недостающие данные взять из литературных источников. Расчет вести на 1т селитры.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 1. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА

Цель занятия: приобретение основ составления материального и теплового баланса процесса

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества: во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившейся в результате реакции. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, - расходу, или

$$\Sigma m_{\text{исх}} = \Sigma m_{\text{кон.}}$$

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает m_A кг продукта A , m_B кг продукта B и так далее, а в результате физической обработки или химической переработки получается m_C кг продукта C , m_D кг продукта D и так далее, а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов A ($m_{A'}$ кг), B ($m_{B'}$ кг) и так далее, то при этом должно сохраниться равенство

$$m_A + m_B + \dots = m_C + m_D + \dots + m_{A'} + m_{B'} + \dots + \Delta m,$$

где Δm - производственные потери продукта.

Результаты подсчетов сводят обычно в табл. 1 материального баланса как по массе исходных веществ, так и продуктов реакции в целом и по отдельным химическим элементам.

Таблица 1 – Типовая таблица материального баланса

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт A	m_A	Продукт A (остаток)	$m_{A'}$
Продукт B	m_B	Продукт B (остаток)	$m_{B'}$
		Продукт C	m_C
		Продукт D	m_D
		Производственные потери	Δm
<i>Итого</i>	m	<i>Итого</i>	m

Материальный баланс составляется (в зависимости от условий или задания) на единицу (1 кг, 1 кмоль), или на 100 единиц (100 кг и т.п.), или на 1000 единиц массы основного вида сырья или продукта. Материальный баланс обычно составляют при проектировании нового технологического процесса, а также при анализе уже существующего.

Тепловой баланс

Энергетический (тепловой) баланс Энергетический баланс основан на законе сохранения энергии, согласно которому энергия в природе не возникает из ничего и не исчезает, она может только переходить из одной формы в другую. Другими словами, сумма всех видов энергии в замкнутой системе постоянна. В соответствии с различной природой процессов, различают энергию механическую, тепловую, электромагнитную, гравитационную, ядерную, световую и т. д. Для химикотехнологических расчетов чаще всего ограничиваются расчетом тепловой энергии, пренебрегая (и это в большинстве случаев оправдано) учетом других видов энергии. Поэтому в приведенных ниже задачах составление энергетического баланса будет означать и сводиться к составлению теплового баланса. Тепловой баланс составляют по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов химических реакций и физических превращений, с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами взаимодействия, а также потерями теплоты через стенки реактора (аппарата). Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_{(T)} + Q_{(Ж)} + Q_{(Г)} + Q_{(Ф)} + Q_{(X.P)} + Q_{(П)} = Q'_{(T)} + Q'_{(Ж)} + Q'_{(Г)} + Q'_{(Ф)} + Q'_{(X.P)} + Q'_{(П)} ;$$

где $Q_{(T)}$, $Q_{(Ж)}$, $Q_{(Г)}$ – теплота, поступающая в аппарат с твердым, жидким, газообразным материалами (исходное сырье); $Q'_{(T)}$, $Q'_{(Ж)}$, $Q'_{(Г)}$ – теплота, выводимая из аппарата с твердыми, жидкими, газообразными материалами (продуктами взаимодействия); $Q_{(Ф)}$ и $Q'_{(Ф)}$ – теплота физических превращений (плавление, конденсация, сублимация и т. д.), связанная с поглощением ($Q'_{(Ф)}$) или выделением ($Q_{(Ф)}$) теплоты при том или ином превращении; $Q_{(X.P)}$ и $Q'_{(X.P)}$ – теплота, выделяющаяся при протекании экзотермической ($Q_{(X.P)}$) или поглощающаяся при эндотермической ($Q'_{(X.P)}$) реакциях; $Q_{(П)}$ и $Q'_{(П)}$ – теплота, подводимая ($Q_{(П)}$) или отводимая ($Q'_{(П)}$) из аппарата через его стенки или специальное устройство (теплообменник).

Вопросы и задания:

Пример 1

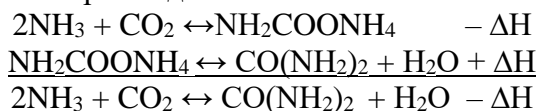
В схеме производства карбамида с полным жидкостным рециклом, часть непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода возвращают на синтез в виде водных растворов углеаммонийных солей. Определить количество аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором углеаммонийных солей (УАС). Расчет вести на 1 т карбамида.

Содержание аммиака в водном растворе углеаммонийных солей, возвращаемых в цикл 40%.

Состав жидкого аммиака (свежего и находящегося в циркуляции), %.....	99,8
Вода %.....	0,2
Давление в колонне синтеза, Па.....	$200 \cdot 10^5$
Температура, °С	200
Общие потери карбамида на стадиях, %.....	7
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$	4,5:1: 0,5
Степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....	65

Решение

Основные реакции синтеза карбамида:



Стехиометрические количества аммиака и диоксида углерода составят:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг}$$

С учетом общих потерь необходимо получить 1070 кг карбамида. Расходуются следующие количества аммиака и диоксида углерода:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1070}{60} = 606,3 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1070}{60} = 784,7 \text{ кг}$$

С учетом степени превращения карбамата в карбамид и мольного соотношения компонентов, практический расход реагентов составит:

$$1070 \cdot \frac{17 \cdot 4,5 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 2098,9 \text{ кг аммиака}$$

$$1070 \cdot \frac{44 \cdot 1 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 1207,2 \text{ кг } \text{CO}_2$$

$$1070 \cdot \frac{18 \cdot 0,5 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 246,9 \text{ кг воды}$$

где:

4,5, 1 и 0,5 – коэффициенты, учитывающие мольные соотношения аммиака, диоксида углерода и воды;

65 – степень превращения карбамата аммония в карбамид, %.

Расчет количества аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором углеаммонийных солей.

Обозначим процентное содержание NH_3 , CO_2 , H_2O в углеаммонийных солях (УАС) соответственно α , β , γ . Согласно исходным данным, $\alpha = 40\%$.

Состав раствора УАС определится по уравнениям:

$$m \text{ CO}_2 = 1070 \frac{44 \cdot (1 - 0,65)}{60 \cdot 0,65} + 1000 \frac{44 \cdot 0,07}{60} \quad (1)$$

$$m \text{ NH}_3 = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \quad (2)$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\gamma}{\beta} \quad (3)$$

Подставляя численные значения, получим:

$$m \text{ CO}_2 = 473,8 \text{ кг}$$

$$\beta + \gamma = 1 - \alpha = 1 - 0,4 = 0,6$$

$$\gamma = 0,6 - \beta$$

Количество свежего и возвратного аммиака без учета, возвращаемого с УАС:

$$A1 = 2098,9 - m \text{ NH}_3$$

Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком:

$$B1 = (2098,9 - m \text{ NH}_3) \frac{0,002}{1 - 0,002} = (2098,9 - m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\alpha}{\beta}) \frac{0,002}{1 - 0,002}$$

$$B1 = (2098,9 - 473,8 \cdot \frac{0,4}{\beta}) \frac{0,002}{1 - 0,002} = 4,2 - 0,4 \cdot \frac{1}{\beta}$$

Кроме того, количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком, можно определить из уравнения:

$$B1 = 246,9 - m \text{ H}_2\text{O} = 246,9 - m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 246,9 - 473,8 \cdot \frac{\gamma}{\beta}$$

$$\text{Ранее: } \gamma = 0,6 - \beta$$

$$4,2 - 0,4 \frac{1}{\beta} = 246,9 - 473,8 \cdot \frac{\gamma}{\beta}$$

$$4,2 - 0,4 \frac{1}{\beta} = 246,9 - 473,8 \cdot \frac{0,6 - \beta}{\beta}$$

Решая это уравнение, относительно β находим $\beta = 0,4$

$$\gamma = 0,6 - \beta = 0,6 - 0,4 = 0,2$$

Подставляя значения β и γ в уравнения (2) и (3), определяем количество аммиака и воды, поступающих с раствором УАС:

$$m \text{ NH}_3 = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\alpha}{\beta} = 473,8 \cdot \frac{0,4}{0,4} = 473,8 \text{ кг};$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 473,8 \cdot \frac{0,2}{0,4} = 236,9 \text{ кг}.$$

Всего поступает раствора углеаммонийных солей:

$$473,8 + 473,8 + 236,9 = 1184,5 \text{ кг}$$

Количество свежего и возвратного аммиака без учета NH_3 , возвращаемого с раствором УАС:

$$A1 = 2098,9 - m \text{ NH}_3 = 2098,9 - 473,8 = 1625,1 \text{ кг}$$

Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком:

$$B1 = 4,2 - 0,4 \cdot \frac{1}{\beta} = 4,2 - 0,4 \cdot \frac{1}{0,4} = 4,2 \text{ кг}$$

Пример 2. Рассчитать материальный баланс колонны синтеза карбамида на 1 т продукта. Данные для расчета:

давление в колонне синтеза, Па..... $200 \cdot 10^5$

температура, °C190

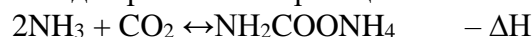
избыток аммиака сверх стехиометрического, %.....120

степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....70

общие потери карбамида на стадиях, %.....5

Решение

Процесс синтеза карбамида протекает по реакциям:





Стехиометрические количества аммиака и диоксида углерода составят:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг}$$

С учетом общих потерь необходимо получить 1050 кг карбамида. Расходуются следующие количества аммиака и диоксида углерода:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1050}{60} = 595 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1050}{60} = 770 \text{ кг}$$

С учетом степени превращения карбамата в карбамид и заданного избытка аммиака и практический расход реагентов составит:

$$\frac{595 \cdot 2,25 \cdot 100}{70} = 1912,5 \text{ кг аммиака}$$

$$\frac{770 \cdot 100}{70} = 1100 \text{ кг CO}_2$$

В колонне образуется карбамата аммония:

$$(1100 \cdot 78) / 44 = 1950 \text{ кг}$$

из 1950 кг карбамата аммония образуется карбамида:

$$1950 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{70}{100} = 1050 \text{ кг}$$

выделится воды:

$$1950 \cdot \frac{18}{78} \cdot \frac{70}{100} = 315 \text{ кг}$$

(78 г/моль – молекулярная масса карбамата аммония).

При степени превращения карбамата аммония в карбамид 70%, количество карбамата составит:

$$1950 \cdot \frac{100-70}{100} = 585,0 \text{ кг}$$

Определим количество аммиака, уходящего с продуктом реакции:

на образование карбамата аммония расходуется аммиака:

$$\frac{1950 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 850 \text{ кг}$$

остается не прореагировавшего аммиака:

$$1912,5 - 850 = 1062,5 \text{ кг}$$

Выделившаяся вода взаимодействует с избыточным аммиаком, образуя:

NH₄OH, количество которого равно:

$$(315 \cdot 35) / 18 = 612,5 \text{ кг}$$

где:

35 и 18 – мольные массы NH₄OH и H₂O.

На образование 612,5 кг NH₄OH затрачивается аммиака:

$$(612,5 \cdot 17) / 35 = 297,5 \text{ кг}$$

Остается избыточного аммиака в газовой фазе:

$$1062,5 - 297,5 = 765 \text{ кг}$$

Таблица 1 – Материальный баланс синтеза карбамида

Приход	Расход
аммиак – 1912,5 кг	карбамид – 1050 кг

CO ₂ – 1100кг	карбамат аммония– 585,0 кг
–	вода – 315кг
–	избыточный аммиак – 1062,5 кг
–	в виде NH ₄ OH – 297,5 кг
–	аммиак в газе – 765кг
Всего: 3012,5кг	Всего: 3012,5кг

Пример 3

Рассчитать суммарный приход тепла процесса синтеза карбамида с учетом данных предыдущей задачи. Температура реагентов, поступающих в колонну синтеза: жидкого аммиака 105°С, диоксида углерода 35°С. Температура в колонне синтеза 200°С.

Решение

Количество теплоты, поступающей с реагентами:

с диоксидом углерода:

$$Q_1 = 1100 \cdot 1,026 \cdot 35 = 39501 \text{ кДж}$$

где:

$C_p = 1,026$ – теплоемкость CO₂, рассчитанная как $C_p = a + bT + cT^2$, кДж/кг·К;

с жидким аммиаком:

$$Q_2 = 1912,5 \cdot 553,1 = 1\,057\,803 \text{ кДж}$$

где:

553,1 – энтальпия жидкого аммиака кДж/кг.

Теплота образования карбамата аммония:

$$Q_3 = \frac{1950}{78} (159350 - 77456) = 2047350 \text{ кДж}$$

где:

159350 – тепловой эффект реакции образования твердого карбамата аммония из газообразного аммиака и диоксида углерода, кДж/кмоль;

77456 – теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль.

Теплота образования NH₄OH:

$$Q_4 = \frac{612,5 \cdot 10626}{35} = 185955 \text{ кДж.}$$

где:

10626 – тепловой эффект образования NH₄OH, кДж/кмоль.

Суммарный приход теплоты:

$$Q_{\text{прих.}} = 39501 + 1\,057\,803 + 2047350 + 185955 = 3330609 \text{ кДж.}$$

Базовый уровень

Задача 1

Рассчитать материальный баланс колонны синтеза карбамида на часовую производительность. Данные для расчета:

производительность установки, т/год.....	450000
давление в колонне синтеза, Па.....	200·10 ⁵
температура, °С	190
мольное отношение NH ₃ : CO ₂ :H ₂ O.....	4,2:1:0,5
степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....	70
общие потери карбамида на стадиях, %.....	6

Задача 2

Рассчитать практический расход реагентов в производстве карбамида из расчета на 1 т

мольное отношение NH ₃ : CO ₂ :H ₂ O.....	4,5:1:0,5
степень превращения CO ₂ , %.....	65
общие потери карбамида,	5

Задача 3

Определить количество аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором углеаммонийных солей (УАС), по схеме с полным жидкостным рециклом. Расчет вести на 57 т/ч карбамида.

Содержание аммиака в водном растворе углеаммонийных солей, возвращаемых в цикл 38%.

Давление в колонне синтеза , Па.....	200·10 ⁵
Температура, °С	200
Общие потери карбамида на стадиях, %.....	6
Мольное отношение NH ₃ : CO ₂ :H ₂ O.....	3,5:1: 0,5
Степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....	66

Задача 4

Рассчитать тепловой баланс колонны синтеза карбамида из расчета на часовую производительность. Данные для расчета:

производительность установки, т/год.....	450000
давление в колонне синтеза , Па.....	200·10 ⁵
температура, °С	190
мольное отношение NH ₃ : CO ₂ :H ₂ O.....	3,9:1:0,5
степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....	69
общие потери карбамида на стадиях, %.....	5

Недостающие данные принять из литературных источников.

Повышенный уровень

Задача 1

Сравнить технологические схемы производства карбамида применяемых в отечественной, современной химической промышленности. Указать на достоинства и недостатки, особенности используемой аппаратуры.

Задача 2

Дать сравнительную характеристику зарубежных технологических схем производства карбамида применяемых в современной химической промышленности. Указать на особенности рецикла реагентов в этих схемах.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек

учебных заведений и организаций СКФО
4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. РАСЧЕТ РАСХОДА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ВЫХОДА СУПЕРФОСФАТА И МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА

Цель занятия: изучение основ химико-технологических расчетов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

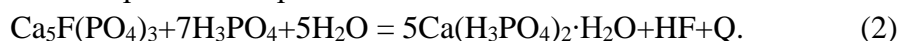
Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

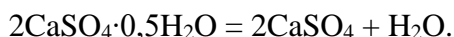
Процесс получения простого суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ при взаимодействии серной кислоты с кальцийфторапатитом $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ является многофазным гетерогенным процессом. Первый этап – диффузия серной кислоты к частицам апатита – характеризуется быстрой химической реакцией на поверхности частиц апатита, которая идет до полного израсходования кислоты:



Второй этап – перераспределение образовавшейся фосфорной кислоты в порах неразложившихся частиц апатита и протекание реакции:



Реакция (1) начинается сразу же после смешения и заканчивается в реакционной суперфосфатной камере в течение 20-40 мин в период схватывания и затвердения суперфосфатной массы, которые происходят за счет сравнительно быстрой кристаллизации малорастворимого сульфата кальция и перекристаллизации полугидрата в ангидрит по уравнению реакции:



Созревание суперфосфата, то есть образование (реакция (2) и кристаллизация монокальцийфосфата, происходит медленно и заканчивается лишь на складе (дозревание) при вылеживании суперфосфата в течение 6-25 сут. Низкая скорость этой стадии объясняется замедленной диффузией фосфорной кислоты через образовавшуюся корку монокальцийфосфата, покрывающую зерна апатита, и крайне медленной кристаллизацией новой твердой фазы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вопросы и задания:

Пример 1. Рассчитать расход серной кислоты, выход камерного и складского суперфосфата и составить материальный баланс процесса на 100 кг апатитового концентрата $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

Исходные данные:

- применяется для разложения апатита раствор серной кислоты с содержанием H_2SO_4 67 % мас.;
- на завод поступает башенная серная кислота, содержащая 75 % мас. H_2SO_4 ;
- камерный суперфосфат содержит 19 % общего P_2O_5 ; 16 % усвояемого P_2O_5 и 13 % мас. воды;
- вызревший на складе суперфосфат содержит 20 % P_2O_5 (общ); 17 % P_2O_5 (усв); 11 % мас. воды;
- содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате 38 %;
- норма серной кислоты (100 % мас.) 68 кг на 100 кг апатита.

Решение

Определим количество башенной серной кислоты (75 % мас. H_2SO_4) и воды для её разбавления до содержания H_2SO_4 67 % мас.

Расход серной кислоты (кг) с содержанием H_2SO_4 α % при норме её n мас.ч. на 100 мас.ч. фосфата равен:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n}{\alpha} \cdot 100,$$

$$m_{75\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (68 \cdot 100) / 75 = 90,67 \text{ кг};$$

$$m_{67\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (68 \cdot 100) / 67 = 101,49 \text{ кг}.$$

Расход воды на разбавление башенной кислоты $m(\text{H}_2\text{O})$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{67\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) - m_{75\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 101,49 - 90,67 = 10,82 \text{ кг}.$$

Общее количество введенных материалов:

$$m_{\text{вход}} = m(\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3) + m_{75\%}(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}) = 100 + 90,67 + 10,82 = 201,49 \text{ кг}.$$

Массу полученного суперфосфата определим по формуле:

$$m(\text{суперфосфата}) = \frac{\omega_{\phi}}{\omega_{\epsilon}} \cdot 100,$$

где ω_{ϕ} и ω_{ϵ} – содержание общего P_2O_5 в исходном апатитовом концентрате и в полученном суперфосфате соответственно;

$$m_{\text{камерного}}(\text{суперфосфата}) = (38 \cdot 100) / 19 = 200 \text{ кг};$$

$$m_{\text{складского}}(\text{суперфосфата}) = (38 \cdot 100) / 20 = 190 \text{ кг}.$$

Разница между $m_{\text{вход}}$ и $m_{\text{камерного}}(\text{суперфосфата})$ позволит нам определить количество газов и паров, выделившихся в смесителе, а разница $m_{\text{камерного}}(\text{суперфосфата}) - m_{\text{складского}}(\text{суперфосфата})$ – массу выделившихся на складе паров воды:

$$m_{\text{вход}} - m_{\text{камерного}}(\text{суперфосфата}) = 201,49 - 200 = 1,49 \text{ кг};$$

$$m_{\text{камерного}}(\text{суперфосфата}) - m_{\text{складского}}(\text{суперфосфата}) = 200 - 190 = 10 \text{ кг}.$$

Таблица 1 Материальный баланс производства простого суперфосфата

Приход	кг	Расход	кг
Апатит	100,00	Складской простой суперфосфат	190
H ₂ SO ₄ башенная	90,67	Газы и пары, выделившиеся в камере и смесителе	1,49
вода	10,82	Пары воды, выделившиеся на складе	10
<i>Всего</i>	<i>201,49</i>	<i>Всего</i>	<i>201,49</i>

Базовый уровень

Задание 1. Рассчитать расход серной кислоты, выход камерного и складского суперфосфата, составить материальный баланс процесса получения простого суперфосфата. Исходные данные приведены в табл. 2.

Остальные данные, необходимые для расчета, но не представленные в табл. 2, следует взять из примера 1.

Таблица 2

Данные для расчета	ВАРИАНТ				
	I	II	III	IV	V
Массовая доля серной кислоты, применяемой для разложения апатита, %	67	70	65	68	72
Массовая доля исходной башенной серной кислоты, %	78	75	75	77	76
Камерный суперфосфат содержит общего P ₂ O ₅ , %	19	20	21	22	23
усвояемого P ₂ O ₅ , %	16	18	17	19	15
воды, % мас.	13	10	12	13	13
Вызревший на складе суперфосфат содержит общего P ₂ O ₅ , %	21	20,5	20	19	20
усвояемого P ₂ O ₅ , %	19	18	17	17	17
воды, % мас.	10	11	11	11	12
Содержание P ₂ O ₅ в апатитовом концентрате, %	38	39	38,5	39,4	38
Норма серной кислоты (100 % мас. H ₂ SO ₄), кг/100 кг апатита	68	69	70	72	68

Задание 2. Апатитовый концентрат имеет следующий состав, %:

Ca₃(PO₄)₂ - 86; Fe₂O₃ - 0,63; K₂O - 0,23; CaF₂ - 6,2; Al₂O₃ - 0,9; SiO₂ - 1,11; MgO - 0,19; Na₂O - 0,63; Влага - 0,35; нерастворимы в кислоте остаток - 3,96

Подсчитать расход серной кислоты (моногидрата) и количество воды (без учета гигроскопической влаги), необходимые для разложения 100 кг апатитового концентрата, если коэффициент разложения всех его составных частей равен 95%.

Задание 3. Определить: расходные коэффициенты для сырья, часовой расход материалов и количество выделяющихся газов при производстве 1 млн. т. в год простого суперфосфата из апатитового концентрата.

Исходные данные:

апатитовый концентрат содержит 39,4% P_2O_5 (в расчете на сухое вещество) и 1% H_2O ;
 концентрация серной кислоты 76%; для варки суперфосфата применяется 68%-ная кислота;
 норма кислоты 68 кг моногидрата на 100 кг апатитового концентрата;
 камерный суперфосфат содержит 20,8% $P_2O_{5\text{общ}}$; 17,6% $P_2O_{5\text{усв}}$ и 11 % P_2O_5 . Готовый (экспедиционный) суперфосфат содержит 21% $P_2O_{5\text{общ}}$;
 съем кремнефтористоводородной кислоты, по заводским данным, составляет 7,1 кг (в расчете на 100% H_2SiO_6) на 1000 кг суперфосфата.

За основание расчета берем 100 кг апатитового концентрата.

Повышенный уровень

Задание 1. Материальный баланс производства суперфосфата на 100 кг апатитового концентрата таков:

Приход		кг	Расход		кг
апатит		100	газы и пары, выделяющиеся при разложении апатита . .		10,6
92,5%-ная H_2SO_4		73,5	пары воды, выделяющиеся на складе		1,8
вода для разбавления		26,5	товарный суперфосфат		187,6
Всего		200	Всего		200

Подсчитать расходные коэффициенты для серной кислоты и фосфатного сырья на 1000 кг стандартного суперфосфата и 1000 кг P_2O_5 а стандартный 18,7%.

Задание 2. Определить коэффициент разложения сырья и выход камерного суперфосфата на 1000 кг сырья, если в суперфосфате содержится 21,4% P_2O_5 . и 20,3% PaO_5 , а в сырье 39,4% P_2O_5 .

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, II-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НЕНЕЙТРАЛИЗОВАННОГО ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА ИЗ НЕУПАРЕННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Цель занятия: изучение основ химико-технологических расчетов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

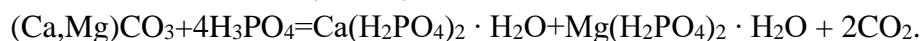
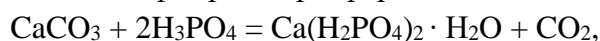
Теоретическая часть

Двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ получают фосфорно-кислотным разложением природных фосфатов (рис. 1). Разложение фосфатов ортофосфорной кислотой представляет собой гетерогенный необратимый процесс, протекающий по уравнению:



В этом процессе ортофосфорная кислота является не только реагентом кислотного разложения, но и носителем фосфора, что обеспечивает получение продукта с высоким содержанием усвояемого P_2O_5 . Процесс взаимодействия ортофосфорной кислоты с трикальцийфосфатом протекает в две стадии. На первой стадии компоненты реагируют в подвижной суспензии, жидкая фаза которой содержит фосфорную кислоту, монокальцийфосфат и другие растворимые продукты реакции. Эта стадия, идущая сначала с высокой скоростью, замедляется по мере нейтрализации кислоты и заканчивается при насыщении жидкой фазы фосфатами кальция. Продолжительность этой стадии зависит от организации технологического процесса и типа аппаратуры и колеблется от секунд до нескольких часов. На второй стадии происходит кристаллизация монокальцийфосфата (дигидрофосфата кальция), приводящая к изменению состава жидкой и твердой фаз реакционной смеси.

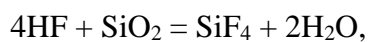
Высокая степень разложения фосфата на первой стадии может быть достигнута лишь при определенной концентрации фосфорной кислоты, равной 30-40 % P_2O_5 . На второй стадии, которая является определяющей для процесса разложения фосфата в целом, наибольшая скорость разложения достигается в растворах, содержащих около 45 % P_2O_5 . С учетом этих требований выбирается технологический режим производства суперфосфата. При разложении фосфатов фосфорной кислотой происходят также следующие реакции:



Оксиды железа и алюминия образуют средние фосфаты:



Выделяющийся фтороводород взаимодействует с диоксидом кремния с образованием H_2SiF_6 и SiF_4 :



$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$. Кремнефтористоводородная кислота превращается в малорастворимые кремнефториды кальция, натрия и калия, а тетрафторид кремния частично выделяется в газообразном состоянии. Причем степень его выделения возрастает с повышением температуры и концентрации P_2O_5 в жидкой фазе.

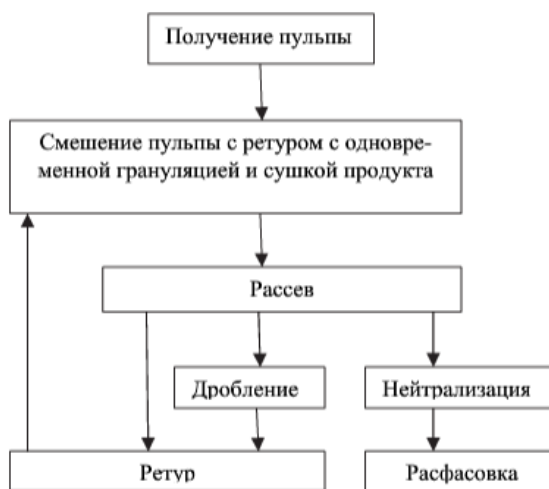
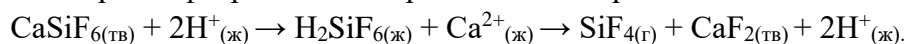


Рис.1. Получение двойного суперфосфата из неупаренной фосфорной кислоты поточным способом

Протекание основных реакций сопровождается возрастанием температуры, а следовательно, и парциального давления паров SiF_4 . В процессе сушки при температуре более 70°C кремнефторид кальция разлагается по реакции:



При взаимодействии апатитового концентрата с неупаренной фосфорной кислотой (25-32 % P_2O_5) степень разложения его невелика.

Поэтому апатитовый концентрат применяют только как первичный фосфат для производства кислоты. Для получения же двойного суперфосфата (вторая фаза) используют легко разложимый фосфорит. На рис. 1 приведены основные стадии процесса производства двойного суперфосфата поточным способом с применением неупаренной фосфорной кислоты. Наличие в реакционной массе значительного количества воды обуславливает необходимость ее выпаривания. Процесс состоит из следующих стадий: получение пульпы - смешение фосфорита с неупаренной фосфорной кислотой; соединение пульпы с ретуром, высушивание и грануляция массы; рассев, дробление крупной фракции и нейтрализация товарного продукта.

Вопросы и задания:

Пример 1. Составить материальный баланс процесса получения ненейтрализованного двойного суперфосфата из неупаренной фосфорной кислоты (поточным способом). Расчет составить на 100 кг вторичного фосфата.

Исходные данные:

- в качестве вторичного фосфата используют фосфорит, содержащий 21,6 % P_2O_5 , 2,15 % фтора, 4,25 % CO_2 ;
- применяется экстракционная фосфорная кислота (32 % P_2O_5);
- содержание фтора в фосфорной кислоте 1,92 %;
- концентрация гипса в фосфорной кислоте 5,6 г/кг H_3PO_4 ;
- на 100 кг фосфоритной муки расходуется 75 кг P_2O_5 , содержащегося в фосфорной кислоте;
- выход ненейтрализованного суперфосфата на 100 кг фосфорит-ной муки составляет 210 кг (без учета золы, вносимой топливом при сушке, и гипса, содержащегося в фосфорной кислоте);
- отношение ретура к ненейтрализованному продукту 4:1;
- степень выделения в газовую фазу фтора 22 %, CO_2 – 100 %, испаряется воды при смешении 1,7 кг на 100 кг фосфорита;
- гранулометрический состав продукта: частиц размером < 1 мм – 13 %; > 4 мм – 34 %; 1-4 мм – 53 %.
- количество золы, вносимой в продукт при сушке, составляет 2,59 кг на 100 кг фосфорита.

Решение

Получение пульпы

Определим количество фосфорной кислоты, необходимой для реакции по формуле:

$$m_{32\%}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{n}{\alpha} \cdot 100 = \frac{75}{32} \cdot 100 = 234,4 \text{ кг.}$$

Исходная кислота содержит $234,4 \cdot 0,0056 = 1,3$ кг гипса.

Следовательно, необходимая масса кислоты $234,4 + 1,3 = 235,7$ кг.

Всего поступает реагентов в смеситель (фосфорной кислоты и фосфата):

$$m_{\text{вход}} = m_{32\%}(\text{H}_3\text{PO}_4) + m(\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3) = 235,7 + 100 = 335,7 \text{ кг.}$$

При взаимодействии фосфорной кислоты с фосфоритом испаряется 1,7 кг воды и выделяется 4,25 кг оксида углерода (IV).

Найдем количество пульпы, полученной при смешении реагентов и поступающей на соединение с ретуром:

$$m(\text{пульпы}) = m_{32\%}(\text{H}_3\text{PO}_4) + m(\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3) - m(\text{H}_2\text{O}) - m(\text{CO}_2) = 235,7 + 100 - 1,7 - 4,25 = 329,8 \text{ кг.}$$

Смешение пульпы с ретуром и сушка Определим количество фтора, выделяющегося при сушке:

$$m_{\text{F}} = (m_{\text{F}}^{\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3} \cdot \omega_{\text{F}}^{\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3} + m_{\text{F}}^{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \omega_{\text{F}}^{\text{H}_3\text{PO}_4}) \cdot 0,22 = (234,4 \cdot 0,0192 + 100 \cdot 0,0215) \cdot 0,22 = 1,46 \text{ кг.}$$

Фтор выделяется в виде SiF_4 . Применяя формулы

$$\omega_{\text{F}}^{\text{SiF}_4} = \frac{m_{\text{F}}}{m(\text{SiF}_4)} \text{ и } \omega_{\text{F}}^{\text{SiF}_4} = \frac{4 \cdot \text{Ar}(\text{F})}{\text{Mr}(\text{SiF}_4)},$$

можно показать, что 1,46 кг фтора будут содержаться в 2 кг SiF_4 .

Выход готового продукта с учетом гипса, содержащегося в кислоте, будет складываться из выхода суперфосфата (см. условие) и количества гипса, поступающего с фосфорной кислотой:

$$m(\text{продукта}) = 210 + 1,3 = 211,3 \text{ кг.}$$

В процессе сушки выделяется воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{пульпы}) - m(\text{продукта}) - m(\text{SiF}_4) = 329,8 - 211,3 - 2,0 = 116,5 \text{ кг или } 145 \text{ м}^3.$$

Определим количество ретура, подаваемого на смешение с пульпой:

$$m(\text{ретура}) = m(\text{продукта}) \cdot 4 = 211,3 \cdot 4 = 845,2 \text{ кг}$$

Общее количество материала, подаваемого в смеситель-гранулятор:

$$m(\text{вход}) = m(\text{пульпы}) + m(\text{ретура}) = 329,8 + 845,2 = 1175,0 \text{ кг.}$$

Количество материала, выходящего из сушильного барабана:

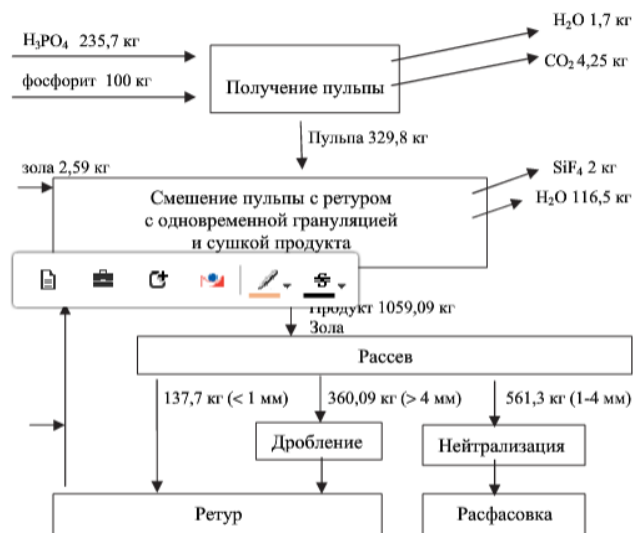
$$m(\text{продукта}) + m(\text{ретура}) + m(\text{зола}) = 211,3 + 845,2 + 2,59 = 1059,09 \text{ кг.}$$

Рассев

Зная гранулометрический состав продукта, определим содержание отдельных фракций в материале после отсева:

$$m(\text{частиц} > 4 \text{ мм}) = 1059,09 \cdot 0,34 = 360,09 \text{ кг;}$$

$$m(\text{частиц} 1-4 \text{ мм}) = 1059,09 \cdot 0,53 = 561,32 \text{ кг; } m(\text{частиц} < 1 \text{ мм}) = 1059,09 \cdot 0,13 = 137,68 \text{ кг.}$$



Материальный баланс производства ненейтрализованного двойного суперфосфата

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Фосфорит	100,00	20,0	Вода	118,2	9,9
H ₃ PO ₄	235,70	8,4	CO ₂	4,25	0,4
Зола	2,59	0,2	SiF ₄	2,00	0,2
Ретур	845,20	71,4	Продукт (в т.ч. зола)	1059,09	89,5
<i>Всего</i>	<i>1183,49</i>	<i>100,0</i>	<i>Всего</i>	<i>1183,54</i>	<i>100,0</i>

Базовый уровень

Задание 1.

По данным таблицы составить материальный баланс процесса получения ненейтрализованного двойного суперфосфата из не-упаренной фосфорной кислоты поточным способом.

Остальные данные, необходимые для расчета, но не представленные в таблице, следует взять из примера 1.

Данные для расчета	ВАРИАНТ				
	I	II	III	IV	V
В исходном фосфорите содержится					
P ₂ O ₅ , %	24	23	22	20	25
фтор, %	3	2	2,5	2	3
CO ₂ , %	4,3	4	4,5	4	5
В фосфорной кислоте содержится					
P ₂ O ₅ , %	32	30	28	29	31
фтор, %	0,8	0,4	0,5	0,6	0,7
гипс, г/кг H ₃ PO ₄	5,6	5,8	5,5	6,0	6,2
Содержание фтора в фосфате, %	3	3	2	2	2,5
Выделение фтора в газовую фазу, % от общего его количества	12	13	17	16	15
На 100 кг фосфоритной муки расходуется P ₂ O ₅ , содержащегося в фосфорной кислоте, кг	75	73	74	75	73
Выход ненейтрализованного суперфосфата на 100 кг фосфоритной муки составляет (без учета золы и гипса), кг	200	215	205	200	210
Отношение ретур : продукт	5:1	3,5:1	4:1	3:1	6:1
Степень выделения в газовую фазу фтора, %	20	21	22	20	21
CO ₂ , %	100	100	100	100	100
Испаряется воды при смешении, кг/100 кг фосфорита	1,8	1,9	2,0	1,7	1,6
Гранулометрический состав продукта, частицы размером < 1 мм, %	13	17	14	16	15
частицы размером 1 - 4 мм, %	53	48	52	50	50
частицы размером > 4 мм, %	34	35	34	34	35
Расчет провести на массу вторичного фосфата, кг	100	200	500	100	500
Количество золы, вносимой в продукт при сушке, кг / 100 кг фосфорита	2,3	2,5	2,4	2,6	2,5

Задание 2. На сколько процентов увеличится теоретическая степень разложения апатита, если 10% (масс, или мол.) H_3PO_4 в производстве двойного суперфосфата заменить на H_2SO_4 . Первоначальное количество фосфорной кислоты соответствует стехиометрической норме по реакции образования монокальцийфосфата. Концентрация фосфорной кислоты равна 54% P_2O_5 . Температура в камере 100 °С. Теоретическая степень разложения апатита фосфорной кислотой в заданных условиях равна 83%

Задание 3. Определить расход фосфорной кислоты, необходимой для разложения 100 кг фосфата, содержащего 26% P_2O_5 , 41,8% CaO , 5,08% Mg_2O_3 . Концентрация в кислоте первого иона водорода (определенная титрованием с диметилгельбом) равна 0,712%.

Повышенный уровень

Задание 1. Рассчитать количество CaO , связанной в виде фторапатита и доломита в фосфорите Каратау, содержащем 27,5% - P_2O_5 , 2,5% - фтора, 43,5% - CaO и 3,6% - MgO . (Можно допустить, что вся окись магния находится в форме доломита, и не учитывать MgO , содержащуюся в виде силикатов) Фторапатит $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ можно представить в виде $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, а трехкальциевый фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - в виде $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Задание 2.

Составить баланс получения двойного суперфосфата камерным способом.

Исходные данные: применяется упаренная кислота (54% P_2O_5); на 1000 кг продукта расходуется фосфорной кислоты 366,7 кг (в пересчете на P_2O_5); 349,1 кг апатитового концентрата и 3 кг добавляемого к нему известняка (95% CaCO_3); содержание фтора в фосфорной кислоте равно 0,3%; в апатитовом концентрате 3%; выделение фтора в газовую фазу составляет 15% от общего его количества; в камерном процессе выделяется 2 кг водяного пара; при дообработке суперфосфата на 100 кг апатита выделяется 1,5 кг H_2O ; степень разложения апатита 80%. Продукт нейтрализуют известняком (95% CaCO_3) до содержания 1% свободной P_2O_5 ; степень использования известняка 70%. Расчет ведем применительно к 100 кг апатитового концентрата.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая. – Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты. - СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 3. ТЕХНОЛОГИЯ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Цель занятия: изучение основ химико-технологических расчетов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Хлорид калия получают в основном из сильвинита – осадочной горной породы, состоящей из чередующихся слоев галита (NaCl), сильвина (KCl) и примесей (песок, глина, гипс). Способы получения хлорида калия из сильвинита имеют своей задачей разделение солей, входящих в состав этой породы, а также очистку и концентрирование целевого продукта. В зависимости от метода обработки исходного сырья выделяют галургический и флотационный способы получения хлорида калия.

Галургический способ разделения галита и сильвина основан на различной растворимости в воде хлоридов натрия и калия: при увеличении температуры в диапазоне 0–150 °С растворимость KCl в воде возрастает, в то время как растворимость NaCl

уменьшается. Поэтому при охлаждении раствора, насыщенного обеими солями преимущественно будет кристаллизоваться хлорид калия, при этом раствор будет обогащаться хлоридом натрия. Для расчета количества соли, которое будет выделяться в твердую фазу при охлаждении или нагревании раствора, используют диаграммы состояния систем (фазовые диаграммы) – графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в пространстве в зависимости от основных параметров состояния - температуры, давления и состава. На рис.1 приведена треугольная диаграмма трехкомпонентной системы: А-В-С. Каждая из вершин треугольника соответствует 100 % мас. компонента А, В или С, а его стороны являются геометрическим местом точек составов двухкомпонентных систем А–В, В–С или А–С.

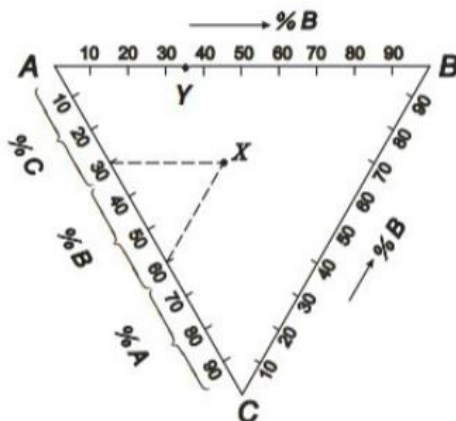


Рис. 1. Определение состава трехкомпонентного раствора на концентрационном треугольнике

Любая точка внутри концентрационного треугольника отвечает составу трехкомпонентной системы. Для определения состава трехкомпонентного раствора, который задается фигуративной точкой X из этой точки необходимо провести две линии, параллельные двум любым сторонам концентрационного треугольника до пересечения с третьей стороной. На третьей стороне концентрационного треугольника, на которую для удобства наносится масштабная сетка, отсекаются три отрезка, изображающие содержание всех трех компонентов: содержание компонента С отвечает отрезку, противолежащему вершине С, содержание компонента А — отрезку, противолежащему вершине А, а содержание компонента В — среднему отрезку, противолежащему вершине В. Таким образом, раствор состава X состоит из 40 % мас. компонента А, 30 % мас. компонента В и 30 % мас. компонента С. Сумма отрезков равна 100 % мас.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

Задание 1. Раствор, содержащий 5 % мас. NaCl, 20 % мас. KCl и 75 % мас. воды, упаривается при 100 °С. Определить максимальное количество KCl, которое можно получить при этом, и найти массу воды, которую необходимо выпарить. Составить материальный баланс процесса упарки раствора.

Задание 2. Определить какое количество хлорида калия выделяется при охлаждении от 100 до 25°С эвтонического раствора и сколько сильвинита, содержащего 25% KCl и 75% NaCl, потребуется для возобновления процесса (цикла).

Задание 3. Определить переход в раствор хлорида калия из сильвинита в растворителях калийной фабрики если составы сильвинита, продукта, отвала и илов те же, что и в

предыдущем Скачать решение задачи Задачае, а состав жидкой фазы, пропитывающей отвал: 8% KCl, 15% NaCl и 77% H₂O. В твердой фазе отвала содержится 1,7% KCl.

Повышенный уровень

Задание 1. Определить распределение хлорида калия из сильвинита при его переработке на химической фабрике, если известны составы, в %

Сильвинита		Отвала из растворителей	
KCl	24,5	KCl	2,3
NaCl	71,7	NaCl	85,9
Н. о. (нерастворимый осадок)	3,8	Н. о.	2,2
		H ₂ O	9,6
Всего 100,0		Всего 100,0	
Полученного хлористого калия		Выбрасываемых шлоб	
KCl	93,0	KCl	8,3
NaCl	7,0	NaCl	10,6
		Н. о.	17,4
		H ₂ O	63,8
Всего 100,0		Всего 100,0	

Общее извлечение KCl в полученный продукт 87,5%

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.— Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 4. СЛОЖНЫЕ (КОМПЛЕКСНЫЕ) УДОБРЕНИЯ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТА АММОНИЯ

Цель занятия: изучение основ химико-технологических расчетов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

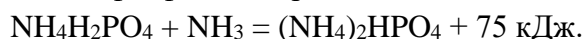
Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Фосфат аммония получают нейтрализацией экстракционной или термической фосфорной кислоты аммиаком. Нейтрализация фосфорной кислоты проводится в реакторах (сатураторах) с мешалками. Взаимодействие аммиака и фосфорной кислоты может быть описано следующей основной реакцией:



Если мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$, то весь продукт получится в виде моноаммонийфосфата. На практике аммиак подают с некоторым избытком, чтобы часть моноаммонийфосфата нейтрализовалась до диаммонийфосфата:



Наиболее устойчивым соединением является моноаммонийфосфат, при нагревании которого до 100–110 °С не наблюдается потерь аммиака. Триаммонийфосфат разлагается на воздухе уже при 30–40 °С. Диаммонийфосфат при 70 °С теряет аммиак и переходит в моноаммонийфосфат:



Вопросы и задания:

Пример 1. Рассчитать расход аммиака на нейтрализацию 500 кг фосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 32 % (23 % P_2O_5), содержащей 4 % SO_3 , 3 % MgO , 1,86 % F. Состав полученной пульпы: моноаммонийфосфат – 49,7 % мас., диаммоний-фосфат - 8,7 % мас.

Решение

Исходное количество фосфора в кислоте (в пересчете на P_2O_5):

$$m_{P_2O_5}^{H_3PO_4} = \omega_{P_2O_5} \cdot m(H_3PO_4) = 0,23 \cdot 500 \text{ кг} = 115 \text{ кг}.$$

Примесь MgO в кислоте будет находиться в форме димагнийфосфата $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$:
 $MgO + H_3PO_4 + 2H_2O = MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Определим, сколько фосфора в пересчете на P_2O_5 будет в этом соединении.

$$m_{MgO}^{H_3PO_4} = \omega_{MgO} \cdot m(H_3PO_4) = 0,03 \cdot 500 = 15 \text{ кг};$$

$$v_{MgO} = m_{MgO}^{H_3PO_4} / M(MgO) = 15 / 40 = 0,375 \text{ кмоль};$$

$$\frac{v_{MgO}}{v_{P_2O_5}} = \frac{2}{1} \text{ (по уравнению реакции);}$$

$$v_{P_2O_5} = 0,375 \cdot 2 = 0,75 \text{ кмоль};$$

$$m_{P_2O_5}^{MgO} = v_{P_2O_5} \cdot M(P_2O_5) = 0,75 \cdot 142 = 106,5 \text{ кг}.$$

На реакцию с аммиаком пойдет P_2O_5 :

$$m_{P_2O_5}^{H_3PO_4} - m_{P_2O_5}^{MgO} = 115 - 106,5 = 8,5 \text{ кг}.$$

Это соответствует 122,7 кг чистой H_3PO_4 (100 % мас.), поскольку

$$\omega_{P_2O_5}^{H_3PO_4} = \frac{M(P_2O_5)}{2 \cdot M(H_3PO_4)} = \frac{142}{2 \cdot 98} = 0,72.$$

Нейтрализация аммиаком фосфорной кислоты (с учетом примесей) сопровождается реакциями:



Найдем соотношение количеств моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата в пульпе:

$$\frac{\omega(NH_4H_2PO_4)}{\omega((NH_4)_2HPO_4)} = \frac{69,7}{12,3} = 5,7.$$

Предположим, что диаммонийфосфата получается x кг, тогда моноаммонийфосфата – $5,7x$ кг. Составим уравнение, зная, что на реакцию с аммиаком должно пойти 122,7 кг H_3PO_4 с массовой долей 100 %:

$$\frac{5,7x}{115} \cdot 98 + \frac{x}{132} \cdot 98 = 122,7; \quad x = 22.$$

Здесь 115, 132 и 98 – молярные массы моноаммонийфосфата, ди-аммонийфосфата и фосфорной кислоты, г/моль. Соответственно будет получено $5,7 \cdot 22 = 125,4$ кг моноаммонийфосфата и 22 кг ди-аммонийфосфата. Найдем массу аммиака, необходимую для получения этих солей:

$$m_{NH_3}^{NH_4H_2PO_4} = \frac{m_{NH_4H_2PO_4}}{M(NH_4H_2PO_4)} \cdot M(NH_3) = \frac{125,4}{115} \cdot 17 = 1,09 \cdot 17 = 18,5 \text{ кг};$$

$$m_{NH_3}^{(NH_4)_2HPO_4} = 2 \cdot \frac{m_{(NH_4)_2HPO_4}}{M((NH_4)_2HPO_4)} \cdot M(NH_3) = 2 \cdot \frac{22}{132} \cdot 17 = 5,7 \text{ кг}.$$

Найдем количество аммиака, необходимое для связывания фторсодержащих примесей

$$m_{F}^{H_3PO_4} = \omega_F \cdot m(H_3PO_4) = 0,0186 \cdot 500 = 9,3 \text{ кг};$$

$$v_F = 0,489 \text{ кмоль};$$

$$\frac{v_F}{v_{NH_3}} = \frac{6}{2} \text{ (по уравнению реакции);}$$

$$v_{NH_3} = 0,489 / 3 = 0,163 \text{ кмоль};$$

$$m_{NH_3}^F = v_{NH_3} \cdot M(NH_3) = 0,163 \cdot 17 = 2,8 \text{ кг}.$$

Аналогично определим количество аммиака, необходимое для взаимодействия с H_2SO_4

$$m_{SO_2}^{H_3PO_4} = \omega_{SO_2} \cdot m(H_3PO_4) = 0,04 \cdot 500 = 20 \text{ кг};$$

$$v_{SO_2} = \frac{m_{SO_2}}{M(SO_2)} = \frac{20}{80} = 0,25 \text{ кмоль};$$

$$\frac{v_{SO_2}}{v_{NH_3}} = \frac{1}{2} \text{ (по уравнению реакции);}$$

$$v_{NH_3} = 0,25 \cdot 2 = 0,5 \text{ кмоль};$$

$$m_{NH_3}^{SO_2} = v_{NH_3} \cdot M(NH_3) = 0,5 \cdot 17 = 8,5 \text{ кг}.$$

Общий расход аммиака на 500 кг фосфорной кислоты составит:

$$m_{NH_3}^{общее} = m_{NH_3}^{NH_4H_2PO_4} + m_{NH_3}^{(NH_4)_2HPO_4} + m_{NH_3}^F + m_{NH_3}^{SO_2} =$$

$$= 18,5 + 5,7 + 2,8 + 8,5 = 35,5 \text{ кг}.$$

Реакция	Расход аммиака на реакцию, кг
$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4$	18,5
$2NH_3 + H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4$	5,7
$2NH_3 + H_2SiF_6 = (NH_4)_2SiF_6$	2,8
$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$	8,5
<i>Всего</i>	35,5

Итоги расчета расхода аммиака на нейтрализацию 500 кг фосфорной кислоты с массовой долей 32 % приведены в таблице.

Базовый уровень

Задание 1. Рассчитать расход аммиака на нейтрализацию фосфорной кислоты. Данные для проведения расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Данные для расчета	ВАРИАНТ				
	I	II	III	IV	V
Состав экстракционной фосфорной кислоты, %:					
P_2O_5	19	20	21	22	23
SO_3	4	2	3	2	4
MgO	3	1	1	1	1
F	1	2	3	2	2
Расчет провести на массу фосфорной кислоты, кг	1000	500	1500	750	700
Температура, °С:					
поступающей кислоты	60	55	50	58	60
аммиака	27	25	30	20	25
отходящей пульпы	101	102	103	104	105

Задание 2. Определить какое количество ретура готового продукта - аммофоса, содержащего 2,5% влаги, необходимо смешать с аммофосной пульпой, содержащей 40% воды, чтобы получить шихту с влажностью 10%.

Задание 3. Определить объем воды, удаляемой за 1 ч при сушке аммофосной пульпы (от ее начальной влажности 40% до конечной 2,5%). если из фосфорной кислоты (32% P₂O₅) массой 1000 кг получается 588,7 кг сухих солей, а соответствующая им масса пульпы равна 990 кг. Производительность завода 640 тыс. т продукта в год при 340 рабочих днях.

Повышенный уровень

Задание 1. Используя данные примера, составить тепловой баланс сатурации в производстве аммофоса на 500 кг фосфорной кислоты указанного выше состава. Температура: поступающей кислоты 60 °С; аммиака 27 °С; отходящей пульпы 103 °С. Теплоёмкость фосфорной кислоты принять равной 2,868 кДж/(кг ·К), теплоёмкость пульпы 2,721 кДж/(кг ·К).

Задание 2. Составить тепловой баланс сатурации в производстве аммофоса. Данные для проведения расчета представлены в таблице 1.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 4. СЛОЖНЫЕ (КОМПЛЕКСНЫЕ) УДОБРЕНИЯ.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. ПРОИЗВОДСТВО НИТРОАММОФОСКИ

Цель занятия: изучение основ химико-технологических расчетов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

При аммонизации азотной и фосфорной кислот образуется плав аммиачной селитры пульпа фосфата аммония. Гранулирование последних в смеси с хлористым калием и сушка полученных гранул дает нитроаммофоску.

Производство нитроаммофоски состоит из следующих стадий получение плава аммиачной селитры, получение фосфатов аммония, грануляция и сушка. Плав аммиачной селитры получают нейтрализацией азотной кислоты аммиаком и выпариванием образующегося раствора.

Для получения фосфатов аммония используют упаренную экстракционную или термическую фосфорную кислоту с концентрацией не менее 52% P_2O_5 и газообразный аммиак, содержащий не менее 99% NH_3 и не более 1% H_2O .

Вопросы и задания:

Базовый уровень

Задание 1. Определить количество термической фосфорной кислоты (52% P_2O_5) и аммиака, необходимых для получения фосфатов аммония цеха нитроаммофоски производительностью 31,4, т/ч, содержащей 16,6% P_2O_5 . До аммонизации кислоту разбавляют до концентрации 47% P_2O_5 . Аммонизацию кислоты проводят до мольного отношения $NH_3/H_3PO_4 = 0,7$. В поступающем аммиаке содержится 99 % NH_3 и 1 % влаги.

Задание 2. Определить количество необходимого аммиака и состав получаемой пульпы при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты в цехе производства нитроаммофоски производительностью 31,4 т/ч, содержащей 16,6% P_2O_5 . Состав кислоты после разбавления: 47% - P_2O_5 ; 0,2% - CaO; 38% - SO_3 ; 0,73% - Fe_2O_3 ; 0,57% - Al_2O_3 ; 0,37% - SO_2 и 0,45% - F. Другие необходимые данные использовать из предыдущего. Скачать решение задачи Задачаа. Используемый газообразный аммиак содержит 99% NH_3 и 1% H_2O .

Задание 3. Используя данные предыдущей задачи, вычислить количество испарившейся воды за 1 ч, если кислота и аммиак поступают с температурой 40°C, а температура отходящей пульпы равна 125 °C.

Задание 4. В цехе нитроаммофоски в гранулятор-аммонизатор длиной 6 м и диаметром 4 м поступает в 1 ч 0,5 т жидкого аммиака; 12,5 т хлористого калия; 17,5 т плава аммиачной селитры и 15,5 т раствора фосфата аммония. Вычислить время пребывания поступающих материалов в грануляторе при степени заполнения ими объема аппарата, равной 0,2, и насыпной плотности массы, равной 1150 кг/м³.

Повышенный уровень

Задание 1. Определить часовой приход в гранулятор основных реагентов (не считая ретура), необходимых для получения 40 т нитроаммофоски, содержащей 17% - N, 17% P_2O_5 и 17% K_2O ; если в поступающем плаве аммиачной селитры содержится 97% NH_4NO_3 , в жидком аммиаке - 99,3% NH_3 Раствор фосфатов аммония содержит NH_3 и H_3PO_4 в мольном отношении 0,7/1. Его получают из фосфорной (47% P_2O_5) кислоты (содержанием примесей в кислоте можно пренебречь). В грануляторе фосфорная кислота нейтрализуется до мольного отношения $NH_3/H_3PO_4 = 1,05$. Используемый хлористый калий содержит 98% KCl в сухом веществе и 1% влаги. Расчет ведем на 1000 кг нитроаммофоски.

Задание 2. Гранулятор-аммонизатор, служащий для гранулирования нитроаммофоски, имеет длину $L = 6$ м и диаметр $D = 4$ м. Определить частоту вращения барабана и теоретическое время пребывания материала в нем, если степень заполнения гранулятора равна 0,2, а наклон его по отношению к горизонту составляет $\alpha = 2^\circ$.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек

учебных заведений и организаций СКФО
4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ТЕМА 5. СМЕШАННЫЕ УДОБРЕНИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ. ОЧИСТКА РАССОЛА

Цель занятия: изучение основ химико-технологических расчетов

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

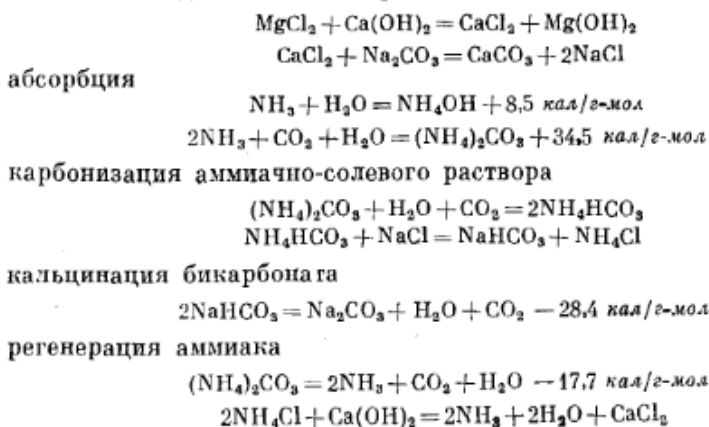
Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Для получения соды из поваренной соли аммиачным способом (рис. 60) очищенный концентрированный раствор хлорида натрия обрабатывают аммиаком. Затем аммонизированный рассол подвергают карбонизации газом, содержащим двуокись углерода. При карбонизации образуется суспензия кристаллов бикарбоната натрия в растворе хлорида аммония. Фильтрацией разделяют суспензию на сырой бикарбонат и маточный раствор (фильтровую жидкость). Сырой бикарбонат прокаливают, в результате чего получают кальцинированную соду. Маточный раствор, содержащий большое

количество аммиака, подвергают дистилляции при обработке известковым молоком, получаемым гашением извести. Выделившийся аммиак направляют для насыщения новых количеств соляного рассола. Необходимые для процесса известь и двуокись углерода получают разложением известняка или мела.

Основные стадии и реакции аммиачно-содового процесса:



получение двуокиси углерода и известкового молока

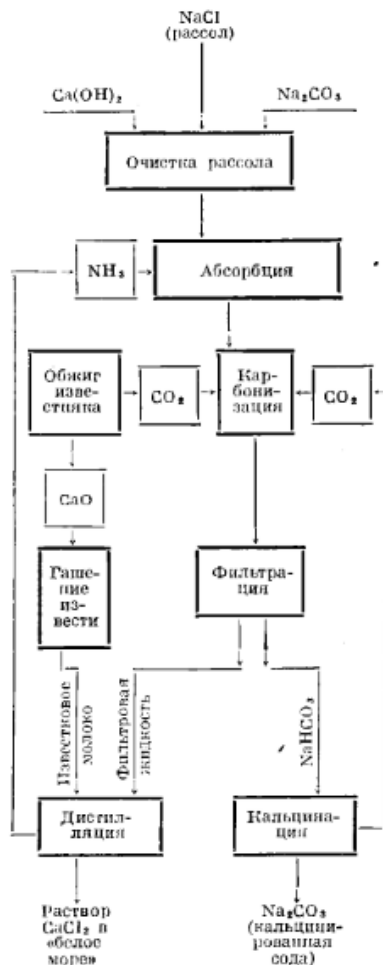
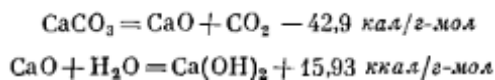


Рисунок 1 – Схема производства кальцинированной соды

Искусственные и естественные рассолы, применяемые для производства соды, содержат примеси (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и др.). Эти примеси в процессе аммонизации образуют осадки, выделяющиеся на стенках аппаратов и снижающие их производительность. Поэтому обычно рассол предварительно очищают от ионов кальция и магния. Наиболее распространенным способом очистки рассола является содово-известковый. По этому способу к рассолу добавляют раствор соды и известковое молоко. Очередность подачи реагентов определяется содержанием магния в рассоле. К рассолу, содержащему большие количества магния, вначале приливают известковое молоко, а затем оду. Рассол, содержащий меньшее количество магния, вначале смешивают с содой. Очистку рассола, производят предварительно смешанными реактивами. В процессе очистки магний осаждается из рассола в виде гидроксида, а кальций в виде карбоната. Полученная суспензия отстаивается.

Вопросы и задания:

Базовый уровень

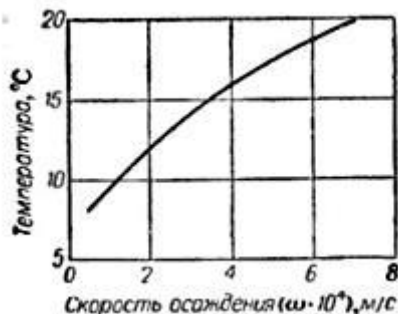
Задание 1. Определить расход соды и гидроксида кальция для очистки 1 м^3 рассола, содержащего 6,71 кг - CaSO_4 , 0,63 кг - MgCl_2 и 0,33 кг - CaCl_2 .

Задание 2. Вычислить расход извести и соды, если рассол содержит 1,7 н. д. Ca^{2+} и 0,5 н. д. Mg^{2+} . Содержание NaOH в очищенном рассоле 0,08 н. д., избыток соды 0,3 н. д.

Повышенный уровень

Задание 1. Концентрация CaO в известковом молоке равна 189 н. д. Определить содержание CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в молоке, а также концентрацию ионов Ca^{2+} и OH^- (в г/дм^3).

Задание 2. Определить производительность отстойника для очистки рассола диаметром 18 м. Отстаивание происходит при -15 - $17 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость осаждения шлама в зависимости от температуры представлена на рис.



Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

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

Дополнительная литература:

1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая. – Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.

2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты. - СПб.: Лань, 2013

3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .

4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.

5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование