

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

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***  
по выполнению практических работ  
по дисциплине « Химическая технология неорганических веществ»  
для студентов заочной формы обучения направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

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

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд.техн.наук*

*Е.В. Вернигорова, ассистент.*

*Отв. редактор*

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

## СОДЕРЖАНИЕ

Практическое занятие 1. Основной неорганический синтез – продукты на основе связанного азота.	4
Практическое занятие 2. Производство серной кислоты.	12
Практическое занятие 3. Основы технологий минеральных солей, щелочей и содопродуктов	19
Практическое занятие 4. Технология соды	21
Рекомендуемая литература	27

## Практическое занятие 1. Основной неорганический синтез–продукты на основе связанного азота

Цель: расчет основных показателей химико-технологических процессов.

Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1. Определить расход бурого угля, содержащего 70% (масс.) углерода, водяного пара и воздуха, для получения 1000 м<sup>3</sup> генераторного газа следующего состава в % (об.): CO – 40, H<sub>2</sub> – 18, N<sub>2</sub> – 42.

Для упрощения расчета принимаем состав воздуха: 79% (об.) N<sub>2</sub> и 21% (об.) O<sub>2</sub>.

Решение: Процесс газификации заключается в превращении твердого топлива в газообразное при воздействии на него при высоких температурах кислорода воздуха, водяного пара или смеси их, согласно уравнениям:



Как следует из состава, генераторный газ получается при воздействии на уголь паровоздушной смеси.

По условию в 1000 м<sup>3</sup> газа содержится 420 м<sup>3</sup> азота. Следовательно, расход кислорода воздуха по реакции (1.2) составит:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{420 \cdot 21}{79} = 112 \text{ м}^3$$

или

$$\frac{112}{22,4} \cdot 32 = 160 \text{ кг}$$

Соответственно расход воздуха

$$112 + 420 = 532 \text{ м}^3$$

или

$$A_{\text{пр1}} = \frac{532}{22,4} \cdot 29 = 700 \text{ кг}$$

где: 29 – мольная масса воздуха.

*Расход водяного пара по реакции (2).* Выход водорода составляет 1 моль из 1 моль водяного пара. 180 м<sup>3</sup> водорода, содержащихся в 1000 м<sup>3</sup> генераторного газа, потребуют затраты такого же количества водяного пара, т.е. расход водяного пара 180 м<sup>3</sup> или

$$A_{\text{пр2}} = \frac{180}{22,4} \cdot 18 = 145 \text{ кг}$$

Расход углерода:

по реакции (1.1)

$$\frac{12 \cdot 180}{22,4} = 96,5 \text{ кг}$$

по реакции (1.2)

$$\frac{2 \cdot 12 \cdot 112}{22,4} = 120 \text{ кг}$$

Расход углерода по двум реакциям:

$$96,5 + 120 = 216,5 \text{ кг}$$

или бурого угля, содержащего 70 % С

$$A_{\text{пр3}} = \frac{216,5}{0,7} = 310 \text{ кг}$$

Задача 2. При одноступенчатой конверсии метана из конвертора выходит газ следующего состава в % (об.): Н<sub>2</sub> – 52, N<sub>2</sub> – 19, СО – 21, СО<sub>2</sub> – 7,5, СН<sub>4</sub> – 0,5.

Пройдя увлажнитель и теплообменник, газ поступает в конвектор оксида углерода.

Рассчитать количество водяного пара, необходимого для осуществления процесса, чтобы содержание оксида углерода в сухом конвертированном газе не превышало 3,5 % (об.). Рассчитать также и равновесную степень превращения СО. Температура процесса 500°С, давление 1,01·10<sup>5</sup> Па. Расчет вести на 100 м<sup>3</sup> газа указанного состава.

Решение: Конверсия СО водяным паром осуществляется в производстве синтетического аммиака как вторая стадия получения азотоводородной смеси,

поскольку после первой стадии – конверсии метана природного газа конвертированный газ содержит около 20% CO. Конверсия CO, может применяться и как самостоятельный метод получения азотоводородной смеси из водяного или полуводяного генераторного газа. Реакция конверсии оксида углерода протекает по уравнению:



Величина константы равновесия  $K_p$  может быть определена для 500°C по уравнению:

$$\lg K_p = -\frac{2059}{T} + 1,5904 \lg T - 1,817 \cdot 10^{-3} T + 5,65 \cdot 10^{-7} T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} T^3 - 1,5313$$

$$\lg K_p = -\frac{2059}{773} + 1,5904 \lg 773 - 1,817 \cdot 10^{-3} \cdot 773 + 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot 773^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} \cdot 773^3 - 1,5313$$

$$K_p = 0,180$$

В процессе конверсии оксида углерода объем исходного газа увеличивается за счет водяного пара, прореагировавшего с CO. Обозначим через X количество непрореагировавшего CO:

	Исходный газ	Конвертированный газ
CO	21,0	X
CO <sub>2</sub>	7,5	7,5+(21-x)
H <sub>2</sub>	52,0	52+(21-x)
N <sub>2</sub>	19,0	19
CH <sub>4</sub>	0,5	0,5
	$V_{\text{исх.г}}=100 \text{ м}^3$	$V_{\text{конв.г}}=121-x$

По условию содержание CO в сухом конвертированном газе 3,5 %, т.е.:

$$\frac{(121-x)3,5}{100} = x$$

$$x=4,1 \text{ м}^3$$

Таким образом, объем сухого конвертированного газа составит

$$121 - 4,1 = 116,9 \text{ м}^3$$

В том числе в %(об.): CO – 4,1; CO<sub>2</sub> – 24,4; H<sub>2</sub> – 68,9; N<sub>2</sub> – 19,0; CH<sub>4</sub> – 0,5.

Обозначим количество необходимого водяного пара (в м<sup>3</sup>) через У. Тогда в момент равновесия количество H<sub>2</sub>O составит:

$$y - (21 - x) = y - (21 - 4,1) = y - 16,9$$

Учитывая, что для данной реакции

$$K_p = K_c = K_N$$

в уравнение константы равновесия можно подставить любую объемную концентрацию, т.е.:

$$K_p = 1,180 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{4,1(y - 16,9)}{24,4 \cdot 68,9}$$

Равновесная степень превращения CO:

$$X_p = \frac{21 - 4,1}{21} \cdot 100 = 80\%$$

Задача 3. Найти равновесный состав газа в процессе восстановления:



Решение:

1. В состоянии равновесия число молей компонентов газа составит:

$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2: & 1 - X_p \\ \text{CO}: & 2X_p \end{array}$$

2. Найдем константу равновесия K<sub>p</sub> при нормальных условиях:

$$\Delta G_{\text{CO}_2} = -394,37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{\text{CO}} = -137,15 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = 2(-137,15) - (-394,37) = 120,07 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = 7,008$$

3. Найдем X<sub>p</sub>

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

При давлении в 1 кгс/см<sup>2</sup>

$$K_p = \frac{(2X_p)^2}{1 - X_p}$$

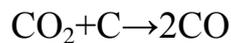
$$X_p = 0,7106 \text{ или } 71,06\%$$

4. При равновесной системе превращения 71,06%. состав газа будет:

71,06% CO

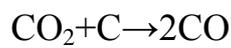
28,94 % CO<sub>2</sub>

Задача 4. Равновесная степень превращения реакции:



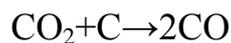
составляет 71,06%. Найти состав газовой реакционной смеси, если состав исходного газа: CO<sub>2</sub> – 60% (об.), N<sub>2</sub> – 30% (об.), Ar – 10% (об.).

Задача 5. Найти тепловой эффект реакции восстановления CO<sub>2</sub>:



если состав газа соответствует предыдущей задаче.

Задача 6. Определить состав реакционной газовой смеси восстановления CO<sub>2</sub> по реакции:



если степень превращения составляет 40%. Исходный состав газа в % (об.): CO<sub>2</sub> – 75%, H<sub>2</sub>O – 15, N<sub>2</sub> – 10.

Задача 7. Исходя из условий предыдущей задачи определить тепловой эффект реакции восстановления CO<sub>2</sub>.

Задача 8. Определить расход бурого угля, содержащего 72% (масс.) углерода, водяного пара и воздуха, для получения 1000 м<sup>3</sup> генераторного газа следующего состава в % (об.): CO – 38, H<sub>2</sub> – 16, N<sub>2</sub> – 46.

Для упрощения расчета принимаем состав воздуха: 79% (об.) N<sub>2</sub> и 21% (об.) O<sub>2</sub>.

Задача 9. При одноступенчатой конверсии метана из конвертора выходит газ следующего состава в % (об.): H<sub>2</sub> – 52, N<sub>2</sub> – 19, CO – 21, CO<sub>2</sub> – 7,5, CH<sub>4</sub> – 0,5.

Пройдя увлажнитель и теплообменник, газ поступает в конвектор оксида углерода.

Рассчитать количество водяного пара, необходимого для осуществления процесса, чтобы содержание оксида углерода в сухом конвертированном газе не превышало 3,5 % (об.). Рассчитать также и равновесную степень превращения CO. Температура процесса 500°C, давление  $1,01 \cdot 10^5$  Па. Расчет вести на 100 м<sup>3</sup> газа указанного состава.

Задача 10. Газ состава, % (об.): оксид углерода (II) – 36, водород – 36, оксид углерода (IV) – 6, азот – 22 подвергается паровой конверсии при температуре 823 К, давлении 2 МПа и соотношении пар:газ, равном 1. Определить равновесный состав и степень конверсии газа.

## Практическое занятие 2. Производство серной кислоты

Цель: научить студентов рассчитывать основные показатели химико-технологических процессов.

Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1. Определите количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 1000 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 42% S, а огарок – 0,5%. Влажность колчедана 7,5%. Концентрация SO<sub>2</sub> в обжиговом газе равна 10% (об.).

### Решение

Процесс горения колчедана описывается суммарным уравнением:



Объем воздуха для сжигания 1000 кг колчедана:

$$V_{\text{возд.}} = \left[ \left( \frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 7(m - 1) \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}} \right]$$

где:  $C_{\text{SO}_2}$  – заданная концентрация диоксида серы в обжиговом газе;

$m$  – стехиометрическое отношение числа молей кислорода к числу молей диоксида серы;

$C_{\text{S}_{\text{выг}}}$  – количество выгоревшей серы;

$$V_{\text{возд.}} = \left[ \left( \frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 2,625 \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}} \right]$$

Количество выгоревшей серы  $C_{\text{S}_{\text{выг}}}$  вычислим по формуле:

$$C_{\text{S}_{\text{выг}}} = C_{\text{S}_{\text{факт}}} - X \cdot C_{\text{S}_{\text{ог}}}$$

Содержание серы в сухом колчедане равно:

$$C_{\text{S}_{\text{факт}}} = \frac{42}{100 - 7,5} \cdot 100 = 45,4\%$$

Количество полученного огарка:

$$X = \frac{100 - 45,4}{100 - 0,5} = 0,549 \text{ т}$$

Количество выгоревшей серы:

$$C_{\text{S}_{\text{выг}}} = 45,4 - 0,549 \cdot 0,5 = 45,1\%$$

Объем воздуха для сжигания 1000кг колчедана:

$$V_{\text{возд.}} = \left[ \left( \frac{700}{10} + 2,625 \right) \right] \cdot 45,1 = 3275,4 \text{ м}^3$$

Объем получаемого обжигового газа:

$$V_{\Gamma} = 700 \cdot C_{S_{\text{выг}}} / C_{SO_2} = (700 \cdot 45,1) / 10 = 3157 \text{ м}^3$$

В пересчете на 1 т влажного колчедана, объем сухого воздуха требуемого для сжигания 1 т колчедана составит:

$$V_{\text{возд.}} = 3275,4 \cdot \frac{100 - 7,5}{100} = 3029,7 \text{ м}^3$$

$$V_{\Gamma} = 3157 \cdot \frac{100 - 7,5}{100} = 2920,2 \text{ м}^3$$

Задача 2. Исходя из условий предыдущего примера, рассчитать состав сухого и влажного обжигового газа. Влажность воздуха 3%(об.).

Решение

Сухого воздуха на обжиг 1 т влажного колчедана поступает  $3029,7 \text{ м}^3$ , в том числе:

$$N_2 \dots\dots\dots 3029,7 \cdot 0,79 = 2393,5 \text{ м}^3;$$

$$O_2 \dots\dots\dots 3029,7 \cdot 0,21 = 502,6 \text{ м}^3.$$

Количество водяного пара, поступающего с воздухом:

$$\frac{3029,7 \cdot 3}{100 - 3} = 93,7 \text{ м}^3;$$

Содержание кислорода в сухом обжиговом газе определяем по формуле:

$$C_{O_2} = 21 - 1,296 \cdot C_{SO_2} = 21 - 1,296 \cdot 10 = 8\%(\text{об.});$$

Концентрация азота в сухом газе:

$$C_{N_2} = 100 - C_{SO_2} - C_{O_2} = 100 - 10 - 8 = 82\%(\text{об.});$$

Общее количество сухого обжигового газа:  $2393,5 / 0,82 = 2918,9 \text{ м}^3$

Состав сухого газа:

$$N_2 \dots\dots\dots 2393,5 \text{ м}^3 \quad (82\% \text{ об.})$$

$$O_2 \dots\dots\dots 502,6 \text{ м}^3 \quad (8\% \text{ об.})$$

$$SO_2 \dots\dots\dots 291,9 \text{ м}^3 \quad (10\% \text{ об.})$$

Количество влаги, поступающей в газ из 1 т колчедана:

$$\frac{1 \cdot 1000 \cdot 0,075 \cdot 22,4}{18} = 93,3 \text{ м}^3$$

Общее содержание влаги в газе:  $93,7 + 93,3 = 187 \text{ м}^3$

Состав влажного газа:

N <sub>2</sub> .....	2393,5м <sup>3</sup>	(70,9%об.)
O <sub>2</sub> .....	502,6м <sup>3</sup>	(14,9% об.)
SO <sub>2</sub> .....	291,9м <sup>3</sup>	(8,7%об.)
H <sub>2</sub> O.....	187 м <sup>3</sup>	(5,5%об.)
Всего: 3375м <sup>3</sup>		

Задача 3. Определить теоретическую теплотворную способность углистого колчедана, содержащего 43% S и 6% C, зная, что 1 кг чистого колчедана при сгорании дает 7060 кДж/кг, а 1 кг чистого углерода – 32700 кДж/кг.

Решение



Чистый колчедан (пирит) содержит серы:

$$\frac{32 \cdot 2 \cdot 100}{120} = 53,35\%$$

Руда – углистый колчедан содержит:

$$\text{Колчедан} \dots\dots\dots \frac{43}{53,35} = 0,806 \text{ кг};$$

Углерод.....0,06 кг;

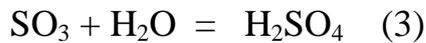
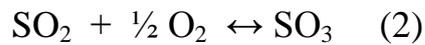
Пустая порода.....0,134кг.

$$Q = 7060 \cdot 0,806 + 32700 \cdot 0,06 = 5690,4 + 1962 = 7652,4 \text{ кДж/кг.}$$

Задача 4. Определить количество сырья для производства 1 т моногидрата серной кислоты. Исходное сырье природная сера, содержание серы – 99%, негорючие примеси серы–1%, потери серы – 0,8%. Степень контактирования диоксида серы– 99,5%, степень абсорбции – 70%.

Решение

Процесс получения серной кислоты протекает по следующим основным реакциям:



По реакции (3) определим стехиометрическое количество  $\text{SO}_3$  необходимое для получения 1 т моногидрата серной кислоты:

$$\frac{80 \cdot 1000}{98} = 816,3 \text{ кг } \text{SO}_3$$

При степени абсорбции 70%, необходимо:

$$\frac{816,3 \cdot 100}{70} = 1166,1 \text{ кг } \text{SO}_3$$

По реакции (2) определим необходимое количество  $\text{SO}_2$ :

$$\frac{1166,1 \cdot 64}{80} = 932,9 \text{ кг } \text{SO}_2$$

С учетом степени контактирования  $\text{SO}_2$ , его необходимо:

$$\frac{932,9 \cdot 100}{99,5} = 937,6 \text{ кг } \text{SO}_2$$

Из реакции (1) следует, что количество чистой S составит:

$$\frac{32 \cdot 937,6}{64} = 468,8 \text{ кг } \text{S}$$

Количество сырья с учетом его состава и потерь составит:

$$468,8 + 4,69 + 4,69 + 3,75 = 482 \text{ кг на 1 т моногидрата серной кислоты.}$$

Задача 5. Из условий предыдущей задачи составить материальный баланс производства моногидрата серной кислоты.

Задача 6. Составить материальный баланс печного отделения. Исходные данные для расчета: количество производимого диоксида серы – 150000 м<sup>3</sup>; сырье ZnS; концентрация диоксида серы в обжиговом газе 6%(об.). Потери диоксида серы в процессе обжига 0,5%.

Задача 7. Определите количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 2000 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если

колчедан содержит 43% S, а огарок – 0,6%. Влажность колчедана 7,0%. Концентрация SO<sub>2</sub> в обжиговом газе равна 10% (об.).

Задача 8. На основании расчетных расходных коэффициентов сырьевых материалов: серного колчедана, сульфида железа, сероводорода и серы, необходимых для производства 1 т моногидрата серной кислоты, сделать вывод о наиболее целесообразных сырьевых источниках для производства серной кислоты.

Задача 9. Определить количество теплоты уносимой из печи газом состава в % (об.): диоксида серы – 10, кислорода – 7, паров воды – 3, азота – 80.

Объем газа – 3000 м<sup>3</sup>, температура 600 °С.

Задача 10. Дать характеристику современным агрегатам по производству серной кислоты. Сравнить их производительность, эффективность, качество готового продукта и экологичность установок.

**Практическое занятие 3. Основы технологий минеральных солей,  
щелочей и содопродуктов**

Цель: приобретение основ составления материального баланса процесса.

Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1. Составить материальный баланс получения азотнокислотной вытяжки разложением 1 т апатитового концентрата 45%-ной  $\text{HNO}_3$ . Избыток кислоты – 5% от стехиометрического количества. Состав апатитового концентрата, %(масс.):

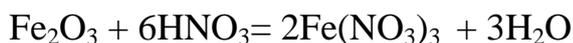
$\text{P}_2\text{O}_5$ .....	39,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0,84
$\text{CaO}$ .....	51,8
$\text{SiO}_2$ .....	1,51
F.....	3,03
$\text{H}_2\text{O}$ .....	1,91
H.O.....	2,92

Степень извлечения компонентов апатита при разложении:

$\text{P}_2\text{O}_5, \text{CaO}$  –98% F, – 95% ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 70%.

Решение:

- 1) Разложение протекает по реакциям:



- 2) Найдем количества образующихся продуктов, кг:

по первой реакции

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \frac{1000 \cdot 0,518 \cdot 0,98 \cdot 164}{56} = 1486,7$$

164 и 56 – мольные массы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CaO}$ ;

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 \cdot 98}{142} = 532,9$$

где: 98 и 142 – молярные массы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

$$\text{HF} \frac{1000 \cdot 0,0303 \cdot 0,95 \cdot 20}{19} = 30,3$$

где: 20 и 19 – молярные массы HF и F;

3) По второй реакции образуется продуктов, кг:

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \frac{1000 \cdot 0,0084 \cdot 0,7 \cdot 2 \cdot 242}{160} = 17,89$$

где: 242 и 160 – молярные массы  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

4) По реакции 3 образуется  $\text{H}_2\text{SiF}_6$

$$\frac{30,30 \cdot 144}{6 \cdot 20} = 36,36$$

где: 144 и 20 – молярные массы  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и HF

При этом расходуется  $\text{SiO}_2$ :  $(36,36 \cdot 60) / 144 = 15,1$  кг

где: 60 – молярная масса  $\text{SiO}_2$ .

На образование  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  расходуется все количество  $\text{SiO}_2$ , находящееся в апатите  $(1000 \cdot 0,0151 - 15,1)$  кг).

5) Количество необходимой 100%-ной  $\text{HNO}_3$  в кг:

по первой реакции  $(1486,7 \cdot 2 \cdot 63) / 164 = 1142,9$

по второй реакции  $(6 \cdot 63 \cdot 17,89) / 242 \cdot 2 = 13,97$

Всего кислоты:  $1142,9 + 13,97 = 1156,9$

Избыток кислоты  $1156,9 \cdot 1,05 = 1214,7$

Количество 45% -ной кислоты  $1214,7 / 0,45 = 2699,4$

Останется свободной  $\text{HNO}_3$  в системе:  $1214,7 - 1156,9 = 57,8$

б) Количество воды в системе:

поступает с азотной кислотой  $2699,4 - 1214,7 = 1484,7$

образуется согласно реакциям (2), (3):

$(1000 \cdot 0,0084 \cdot 0,7 \cdot 3 \cdot 18) / 160 = 2,0$  кг

$(30,3 \cdot 2 \cdot 18) / 6 \cdot 20 = 9,09$

с апатитовым концентратом поступает:  $1000 \cdot 0,005 = 5,0$

$1484,7 + 2,0 + 9,09 + 5,0 = 1500,8$  кг

Таблица 3.6 – Материальный баланс процесса

Приход, кг	Расход, кг
апатит 1000,0	вода 1500,8
кислота 2699,4	HNO <sub>3</sub> 57,8
–	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 17,89
–	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 36,36
–	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1486,7
–	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 532,9
–	HF 30,3
–	Н.о. 36,6
Итого: 3699,4	Итого: 3699,4

Задача 2. В каком соотношении следует смешать аммофос, содержащий 11,95%(масс.) азота и 60% (масс.) пентоксида фосфора, нитрат аммония, содержащий 35% (масс.) азота и нитрата калия, содержащий 13,6% азота и 45,7% (масс.) оксида калия, чтобы получить смешанное удобрение с соотношением азот :пентоксид фосфора : оксид калия равным 1:1:1.

Решение:

1) Обозначим количество солей на смешение в долях:

X1 – аммофос; X2 – нитрат аммония; X3 – нитрат калия;

2) Суммарное количество азота общего в удобрении:

$$11,9 \cdot X1 + 35 \cdot X2 + 13,6 \cdot X3 = 1$$

Пентоксида фосфора:

$$60 \cdot X1 = 1$$

Оксида калия:

$$45,7 \cdot X3 = 1$$

Из уравнений: X1= 0,017

$$X2 = 0,014$$

$$X_3 = 0,022$$

3) Подставляем полученные коэффициенты в уравнения и получим соотношения:

$$11,9 \cdot 0,017 + 35 \cdot 0,014 + 13,6 \cdot 0,022 = 1$$

$$60 \cdot 0,017 = 1$$

$$45,7 \cdot 0,022 = 1$$

Таким образом, при смешении аммофоса, нитрата аммония и нитрата калия с использованием полученных коэффициентов будет выдержано заданное соотношение азота, пентоксида фосфора и оксида калия.

Задача 3. Составить материальный расчет осаждения кремнефторида натрия из азотнокислотной вытяжки, полученной разложением 1000кг апатитового концентрата.

В вытяжке содержится  $H_2SiF_6$ —36,4 кг, 58,3 кг азотной кислоты. Расход 20%-ного раствора  $Na_2CO_3$  на осаждение фтора составляет 300% от стехиометрического количества. В осадок переходит 80% фтора, содержащегося в растворе.

Решение

1) Найдем количество кремнефторида натрия, образующегося согласно реакции:



Прореагирует  $H_2SiF_6$  содой  $36,4 \cdot 0,8 = 29,1$  кг

Останется  $H_2SiF_6$  в растворе:  $36,4 - 29,1 = 7,3$  кг

Образуется  $Na_2SiF_6$ :  $(29,1 \cdot 188) / 144 = 38,0$  кг

где: 188 и 144 молярные массы  $Na_2SiF_6$  и  $H_2SiF_6$

2) Количество соды, необходимой для осаждения  $Na_2SiF_6$ :

$$(29,1 \cdot 106) / 144 = 21,4 \text{ кг}$$

Расход соды с учетом применяемого 200%-ного избытка

$$21,4 + 21,4 \cdot 2 = 64,2 \text{ кг}$$

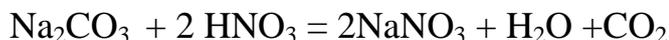
$$64,2 - 21,4 = 42,8 \text{ кг избыток соды}$$

Или в виде 20%-ного раствора  $Na_2CO_3$ :

$$64,2 / 0,2 = 321,1 \text{ кг}$$

С этим раствором поступает воды:  $321,1 - 64,2 = 456,9 \text{ кг}$

3) Количество азотной кислоты, расходуемой на связывание избытка соды согласно реакции:



$$\frac{42,8 \cdot 2 \cdot 63}{106} = 50,9 \text{ кг}$$

4) При этом образуется  $\text{NaNO}_3$ :  $(42,8 \cdot 2 \cdot 85) / 106 = 68 \text{ кг}$

5) Количество воды, кг:

образующейся при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ –

$$(29,1 \cdot 18) / 144 = 3,64$$

образующейся при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с  $\text{HNO}_3$ –

$$(42,8 \cdot 18) / 106 = 7,27$$

Всего воды:  $3,64 + 7,27 = 10,91 \text{ кг}$

Общее количество воды в растворе после осаждения кремнефторида натрия (без учета воды в пульпе):

$$256,92 + 10,91 = 267,83 \text{ кг}$$

б) Количество диоксида углерода, кг:

выделившегося при образовании  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ –

$$(29,09 \cdot 44) / 144 = 8,89 \text{ кг}$$

выделившегося при образовании  $\text{NaNO}_3$ –

$$(42,8 \cdot 44) / 106 = 17,77 \text{ кг}$$

Всего диоксида углерода:  $8,89 + 17,77 = 26,66 \text{ кг}$

7) Количество оставшейся свободной азотной кислоты:

$$58,3 - 50,9 = 7,4 \text{ кг}$$

Расчет проверить составлением материального баланса.

Задача 4. Составить материальный баланс нейтрализации обесфторенной азотнокислотной вытяжки с учетом получения сложного удобрения, в котором массовое отношение  $\text{N}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1/1$ .

Исходные данные:

Из общего количества  $P_2O_5$ , содержащегося в удобрении, 80% находится в цитратнорастворимой форме (в виде  $CaHPO_4$ ) и 20% в водорастворимой форме (в виде  $NH_4H_2PO_4$ ). Нейтрализация проводится 100% газообразным аммиаком. Избыточный кальций выводится из вытяжки охлаждением.

Состав раствора азотнокислотной вытяжки после обесфторивания на 1 т апатитового концентрата:

$Ca(NO_3)_2$  – 1500кг,  $H_3PO_4$  – 500 кг, вода – 1500кг.

Задача 5. Составить материальный баланс получения азотнокислотной вытяжки разложением 1 т апатитового концентрата 50%-ной  $HNO_3$ . Избыток кислоты – 4% от стехиометрического количества. Состав апатитового концентрата, %(масс.):

$P_2O_5$ .....	40
$Fe_2O_3$ .....	2,0
$CaO$ .....	50
$SiO_2$ .....	1,5
F.....	3,0
$H_2O$ .....	1,5
H.O.....	2,0

Степень извлечения компонентов апатита при разложении:

$P_2O_5, CaO$  – 98% F, – 95% ,  $Fe_2O_3$ – 70%.

Задача 6. Определить расход серной и азотной кислот для получения из 1000кг апатитового концентрата азотно-серногоскислотным способом нитрофоски, содержащей 20 и 40%(масс.) от общего количества  $P_2O_5$  в водорастворимой форме при массовом отношении  $N/ P_2O_5 = 1/1$ . Апатитовый концентрат содержит 39,55%(масс.) $P_2O_5$  и 51,5%(масс.)  $CaO$ .

Задача 7. Определить количество хлористого калия (95%  $KCl$ ), расходуемое при смешении с пульпой, полученной из 1000кг апатитового концентрата, содержащего 39,4% (масс.)  $P_2O_5$ , для производства нитрофоски. Если в готовом продукте массовое отношение  $P_2O_5 / K_2O = 1/1$ , а степень перехода  $P_2O_5$  в пульпу

равна 98%. Вычислить количество образующихся продуктов при взаимодействии 90% KCl с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Задача 8. Определить состав нитрофоски и количество материалов, необходимых для ее получения разложением 1000 кг апатитового концентрата неполной нормой 50%-ной  $\text{HNO}_3$  в присутствии сульфата аммония.

Исходные данные:

состав апатитового концентрата, %(масс.):

$\text{P}_2\text{O}_5$ .....	39,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0,84
$\text{CaO}$ .....	51,8
$\text{SiO}_2$ .....	1,5
F.....	3,0
$\text{H}_2\text{O}$ .....	0,56
H.O.....	1,95

Степень разложения компонентов апатита:

$\text{P}_2\text{O}_5, \text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —98% F, — 95% ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — 70%.

Сульфат аммония содержит: 1,5%(масс.) воды. Хлористый калий содержит 5% (масс.) примесей и воды.

Задача 9. Составить материальный расчет осаждения кремнефторида натрия из азотнокислотной вытяжки, полученной разложением 1000кг апатитового концентрата. В вытяжке содержится  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ —37 кг, 59 кг азотной кислоты. Расход 20%(масс.) раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на осаждение фтора составляет 250% от стехиометрического количества. В осадок переходит 75% фтора, содержащегося в растворе.

Задача 10. Рассчитать количество серной кислоты с массовой долей 78%, необходимой для получения 1 т сульфатной нитрофоски, если в качестве сырья используется апатит и 45%(масс.) азотная кислота. Коэффициент разложения фосфатного сырья составляет 98%.

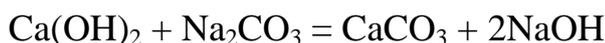
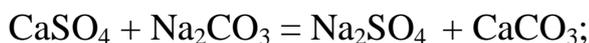
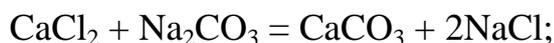
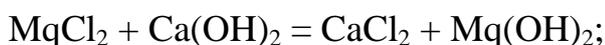
### Практическое занятие 4. Технология соды

Цель: расчет основных показателей химико-технологических процессов.

Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1. Определить расход соды и гидроксида кальция для очистки  $1\text{ м}^3$  рассола, содержащего  $6,0\text{ кг CaSO}_4$ ,  $0,6\text{ MgCl}_2$ ,  $0,3\text{ CaCl}_2$ .

Решение: При очистке рассола протекают реакции:



1) Расход  $\text{Ca(OH)}_2$ , необходимый по первой реакции:

$$(0,6 \cdot 74) / 95,2 = 0,47\text{ кг}$$

где: 74 и 95,2 – молекулярные массы  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  ;

При 10% -ном избытке расход гидроксида кальция

$$0,47 \cdot 1,1 = 0,52\text{ кг}$$

2) Расход соды для перевода хлорида кальция, полученного по первой реакции (считая по содержанию в рассоле хлорида магния):

$$(0,6 \cdot 106) / 95,2 = 0,7\text{ кг}$$

где: 106 – молекулярная масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;

3) Расход соды для перевода в  $\text{CaCO}_3$  хлорида кальция, содержащегося в исходном рассоле:

$$(0,3 \cdot 106) / 111 = 0,29\text{ кг}$$

где: 111 – молекулярная масса  $\text{CaCl}_2$ ;

4) Расход соды для перевода в  $\text{CaCO}_3$  содержащегося в рассоле сульфата кальция:

$$(6,0 \cdot 106) / 136 = 4,68\text{ кг}$$

где: 136 – молекулярная масса  $\text{CaSO}_4$ ;

5) Расход соды для связывания избыточного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , введенного для осаждения гидроксида магния:

$$\frac{(0,52 - 0,47) \cdot 106}{74} = 0,07$$

б) Общий расход соды:

$$0,7 + 0,29 + 4,68 + 0,07 = 5,74 \text{ кг}$$

В пересчете на стандартную 95%-ную соду расход ее для очистки  $1 \text{ м}^3$  рассола составит:

$$(5,74 \cdot 100) / 95 = 6,04 \text{ кг.}$$

Задача 2. Концентрация  $\text{CaO}$  в известковом молоке равна 187 н.д. Определить содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в молоке, а также концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  в  $\text{г/дм}^3$ .

Решение: Содержание компонентов, в  $\text{г/дм}^3$ :

$$\text{CaO}: \frac{187 \cdot (56/2)}{20} = 261,8$$

$$\text{Ca}^{2+}: \frac{187 \cdot (40/2)}{20} = 187$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2: \frac{187 \cdot (74/2)}{20} = 346$$

$$\text{OH}^-: \frac{187 \cdot 17}{20} = 159.$$

Задача 3. Определить состав аммонизированного рассола, содержащего соли:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  если прямой титр  $-90,0 \text{ г/дм}^3$ , общий титр  $-110,0 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Cl}^- - 150 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{CO}_2 - 40 \text{ г/дм}^3$ .

Решение: Мольные массы:  $\text{NH}_4\text{OH} - 35$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - 96$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} - 53,5$   
 $\text{NaCl} - 58,5$ .

1) Концентрация  $\text{CO}_2 - 40 \text{ г/дм}^3$ . По условию в рассоле из карбонатных соединений содержится только карбонат аммония, рассчитаем концентрацию карбоната аммония: пересчетный коэффициент из  $\text{CO}_2$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$$96/44 = 2,18$$

$$2,18 \cdot 40 = 87,2 \text{ г/дм}^3 (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$

2) Пересчитаем на аммиак концентрацию карбоната аммония:

$$87,2 \cdot \frac{2 \cdot 17}{96} = 30,9 \text{ г/дм}^3$$

3) Прямой титр по условию составляет  $90 \text{ г/дм}^3$ , он определяет свободный и полусвязанный аммиак, в нашем случае это  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$$90 - 30,9 = 59,1 \text{ г/дм}^3$$

Такая концентрация аммиака приходится на  $\text{NH}_4\text{OH}$

4) Концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  составит:

$$59,1 \cdot \frac{35}{17} = 121,7 \text{ г/дм}^3 \quad \text{NH}_4\text{OH}$$

5) Общий титр определяет свободный, полусвязанный и связанный аммиак, рассчитаем концентрацию приходящуюся на связанный аммиак:

$$110,0 - 90,0 = 20,0 \text{ г/дм}^3$$

Связанный аммиак присутствует в рассоле в виде хлорида аммония:

$$20,0 \cdot \frac{53,5}{17} = 62,9 \text{ г/дм}^3 \quad \text{NH}_4\text{Cl}$$

6) Концентрация хлорида аммония в пересчете на  $\text{Cl}^-$  составит:

$$62,9 \cdot \frac{35,5}{53,5} = 41,74 \text{ г/дм}^3$$

7) Концентрация  $\text{Cl}^-$  –  $150 \text{ г/дм}^3$ , рассчитаем концентрацию хлорида натрия в рассоле:

$$150 - 41,74 = 108,26 \text{ г/дм}^3 \text{Cl}^-$$

В пересчете на хлорид натрия

$$108,26 \cdot \frac{58,5}{35,5} = 178,4 \text{ г/дм}^3 \text{NaCl}$$

Таким образом, в аммонизированном рассоле содержатся:

$$87,2 \text{ г/дм}^3 (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$

$$121,7 \text{ г/дм}^3 \text{NH}_4\text{OH}$$

$$62,9 \text{ г/дм}^3 \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$178,4 \text{ г/дм}^3 \text{NaCl}$$

Задача 4. Рассчитать расход содового раствора, затраченного на очистку рассола хлорида натрия. Насыщенный рассол хлорида натрия содержит в н. д.

(нормальные деления): хлорид кальция – 1,5; сульфат магния – 0,6. Расход сырого рассола на 1 т кальцинированной соды составляет  $5,3 \text{ м}^3$ .

Задача 5. В производстве кальцинированной соды по аммиачному методу используется карбонатное сырье следующего состава, (% масс):

карбонат кальция – 95;

карбонат магния – 2;

сульфат кальция – 0,5;

диоксид кремния – 0,8;

оксид железа (III) + оксид кремния – 0,9;

вода – 0,8.

Определить, какое количество карбонатного сырья необходимо затратить на производство 1 т соды, если степень использования диоксида углерода равна 85%. На производство соды расходуется 80% газа обжиговых печей.

Задача 6. Составить материальный баланс обжига 1 т известняка, если он имеет состав, (% масс): карбонат кальция – 96; карбонат магния – 2,5; диоксид кремния – 1,5; триоксид алюминия – 1; вода – 1. На 1 т известняка добавляется 70 кг кокса, коэффициент избытка кислорода воздуха 1,5.

Задача 7. Определить, сколько хлорида аммония (в  $\text{г/дм}^3$ ) находится в фильтровой жидкости и сколько выделится из нее углеаммонийных солей, если содержание ионов хлора и аммония до выделения солей составило соответственно 95 н.д. и 65 н.д., а после выделения 95 н.д. и 40 н.д.

Задача 8. Сколько диоксида углерода и аммиака выделится в дистиллере, если в него поступает жидкость, содержащая 68 н.д. ионов хлора; имеющая прямой титр по аммиаку 45 н.д. общий титр аммиака – 50 н.д. На выходе из дистиллера содержание ионов хлора – 61 н.д., прямой титр по аммиаку 0,1 н.д., общий титр – 0,1 н.д., содержание ионов кальция 44 н.д. Расчет вести на  $1 \text{ дм}^3$ .

Задача 9. Какое количество диоксида углерода и аммиака выделится в дистиллере, если в него поступает жидкость, содержащая 69 н.д. ионов хлора; имеющая прямой титр по аммиаку 47 н.д. общий титр аммиака – 52 н.д. Плотность жидкости  $1,12 \text{ т/м}^3$ . На выходе из дистиллера (плотность жидкости

1,15 т/м<sup>3</sup>) содержание ионов хлора – 63 н.д., прямой титр по аммиаку 0,1 н. д., общий титр –0,1 н.д., содержание ионов кальция 43 н. д. Расчет вести на 1 м<sup>3</sup>, поступающей в дистиллер.

Задача 10. Составить материальный баланс печи кальцинации бикарбоната натрия. Состав сырого бикарбоната (в % масс):  $\text{NaHCO}_3$  –81;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – 1,5;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  – 0,7;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –0,1;  $\text{NaCl}$  – 0,35;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0,06;  $\text{H}_2\text{O}$  – 16,29. Состав кальцинированной соды:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 93,58 ;  $\text{NaHCO}_3$  – 5,42. Безвозвратные потери соды (унос с газами) ( в % от готового продукта) – 0,15.

## Рекомендуемая литература

**1. Основная литература:**

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

**2. Перечень дополнительной литературы:**

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампиди.- СПб.: Лань, 2013
2. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : учебник / [В. И. Ксензенко, И. М. Кувшинников, В. С. Скоробогатов и др.] ; Под ред. В. И. Ксензенко. - 2-е изд., стер. - М. : КолосС, 2003. - 328 с. - (Учебники и учебные пособия для студентов)
3. Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : учебное пособие / Б. П. Кондауров, В. И. Александров, А. В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. : ил. - Гриф: Рек. УМО РФ. - Библиогр.: с. 328. - ISBN 5-7695-1792-1
4. Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.Рек.МО РФ/ Т.И.Бондарева, М.Н.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
5. Бесков, В. С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В. С. Бесков. - Москва : ИКЦ "Академкнига", 2006. - 452 с. : ил. - (Учебник для вузов). - Библиогр.: с. 446. - ISBN 5-94628-149-6

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 курсового проекта  
по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ»  
для студентов заочной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2021

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

Содержат основные тематику курсовых работ, структуру проекта, порядок оформления проекта, критерии оценивания, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд. тех. наук*

*Е.В. Вернигорова, ассистент.*

*Отв. редактор*

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

## Содержание

Введение .....	4
Цель, задачи и реализуемые компетенции .....	5
Формулировка задания .....	5
СТРУКТУРЫ ПРОЕКТА .....	6
Общие требования к написанию и оформлению проекта .....	7
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЯ .....	8
КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ПРОЕКТА.....	8
ПОРЯДОК ЗАЩИТЫ ПРОЕКТА .....	8
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	9

## **Введение**

Дисциплина «Химическая технология неорганических веществ» относится к дисциплине вариативной части. 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.

Для подготовки курсового проекта студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу.

## ЦЕЛЬ, ЗАДАЧИ И РЕАЛИЗУЕМЫЕ КОМПЕТЕНЦИИ

**Цель:** углубление, обобщение, систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и практических умений

**Задачи:** приобретение навыков самостоятельной работы с теоретическим и практическим материалом;

приобретение навыков анализирования и обобщения практического материала по теме, умений применять теоретические знания в решении практических задач, а также развитие творческой инициативы студентов, их самостоятельности при подборе теоретического материала и изучении практических ситуаций;

формирование умений применять теоретические знания при решении поставленных задач, использования справочной и нормативной документации по дисциплине.

Наименование реализуемых 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-10	способностью проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

## ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАНИЯ

Первым делом студент выберет тему курсового проекта, которая соответствует личному и профессиональному интересу.

Примерная тематика курсовых проектов

### Тематика курсовых проектов

1. Установка сероочистки природного газа в производстве аммиака
2. NPK-удобрение, марки 16,0:16,0:16,0
3. Расчет узла нейтрализации.
4. Производство аммиачной селитры, расчет узла нейтрализации.
5. Производство аммиачной селитры, расчет узла выпарки.
6. Производство аммиака. Расчет узла паровоздушной конверсии природного газа
7. Производство аммиака. Паровая конверсия природного газа
8. Производство карбамида. Узел синтеза
9. Производство аммиака. Расчет узла метанирования.
10. Производство неконцентрированной азотной кислоты. Расчет узла контактного окисления
11. Производство неконцентрированной азотной кислоты. Расчет узла абсорбции
12. Производство NPK-удобрения, Расчет узла газоочистки.
13. Производство аммиака. Расчет узла СТК-СО
14. Производство аммиака. Расчет узла НТК-СО
15. Расчет узла метанирования в производстве синтетического аммиака
16. Производство аммиака. Расчет узла синтеза аммиака
17. Производство аммиака. Расчет узла поташной очистки
18. Расчет узла паровой конверсии природного газа
19. Производство аммиачной селитры, расчет узла нейтрализации.
20. Контактное окисление аммиака в производстве неконцентрированной азотной кислоты
21. Производство карбамида. Расчет узла нейтрализации.

22. Производство аммиачной селитры с разработкой узла нейтрализации
23. Производство неконцентрированной азотной кислоты с разработкой узла контактного окисления аммиака
24. Паровая конверсия природного газа
25. Паровоздушная конверсия природного газа
26. Узел метанирования в производстве синтетического аммиака
27. Высокая каталитическая очистка «хвостовых» газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты
28. Низкотемпературная конверсия CO
29. Высокотемпературная конверсия CO

После определения темы студент должен познакомиться с вопросами, подлежащими разработке и рассмотрению и контрольными сроками представления отдельных разделов проекта преподавателю, отражающихся в задании на курсовой проект. По содержанию курсовой проект работа может носить реферативный, практический или опытно – экспериментальный характер, в зависимости от выбранной темы, уровня компетентности и индивидуальных способностей студентов

Структура проекта

Раздел 1 Технологическая часть

Раздел 2 Расчетная часть

Раздел 3. Графическая часть

Перечень подлежащих разработке вопросов:

а) по технологической части:

- обзор методов производства;
- характеристика сырья и готового продукта
- физико-химические основы процесса;
- описание технологической схемы установки

б) по расчетной части:

- рассчитать материальный баланс процесса;
- рассчитать тепловой баланс процесса;
- расчётное обоснование выбора реактора.

в) по графической части:

- технологическая схема узла (формат А1);
- чертеж реактора (чертеж общего вида формат А1)

## **СТРУКТУРЫ ПРОЕКТА**

1. Титульный лист.
2. Задание на курсовую работу
- 3.Содержание
4. Введение
5. Основная часть (состоит из технологической, расчетной и графической частей)
6. Заключение
7. Список использованных источников
8. Приложения.
9. Отзыв руководителя

**Титульный лист** – оформляется по установленному образцу (Приложение 1).  
Перенос слов на титульном листе не допускается. Точка в конце предложений не ставится.

**Задание на курсовой проект**– выдается руководителем

**Содержание** – включает вопросы темы в виде заголовков, глав или параграфов, наименование всех разделов и подразделов, заключение, список использованной литературы, наименование приложений с указанием страниц, с которых начинаются эти элементы курсового проекта .

**Введение** – раскрывается актуальность темы, формулируются цели и задачи проекта. Во введении может быть отражена практическая значимость проекта, которая состоит, прежде всего, в том, что результаты исследования могут быть рекомендованы к использованию их в организации и планировании хозяйственной деятельности предприятия, выработке его ценовой, ассортиментной, финансовой и социальной политики.

В **основной** части курсового проекта практического или экспериментального характера производится деление собранного материала на две части:

- технологическая часть содержит обзор методов производства; характеристика сырья и готового продукта; физико-химические основы процесса; описание технологической схемы установки;
- расчетная часть носит практический характер. Содержит алгоритм расчета материального и теплового балансов процесса, расчетное обоснование выбора реактора.
- графическая часть включает: технологическая схема узла (формат А1);чертеж реактора (чертеж общего вида формат А1).

**Заключение** курсового проекта должно отражать краткий итог проведенного тематического анализа и включать основные выводы. Заключительная часть курсового проекта должна быть достаточно краткой и тщательно отредактированной.

**Список использованных источников** содержит все источники, которые студент использовал в процессе выполнения курсового проекта , при этом должны быть соблюдены общепринятые правила библиографического описания источников.

**Приложения** к курсовому проекту включают материалы, связанные с выполнением курсового проекта , но, которые по каким-либо причинам не включены в основную часть (схемы, таблицы, фотоснимки, плакаты, иллюстрации и т.п.).

## **ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К НАПИСАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ПРОЕКТА**

Курсовой проект оформляется в соответствии с требованиями ЕСКД на листах формата А4 (210 297 мм), на одной стороне листа, которые должны быть сброшюрованы в следующей последовательности: титульный лист, задание, содержание, введение, основное содержание (текст) курсового проекта, заключение, список использованных источников, приложения, отзыв руководителя.

Общий объем курсового проекта должен составлять 30–40 страниц печатного текста, не считая приложений. Текст проекта должен быть отпечатан через полтора интервала (1,5 строки), шрифтом Times New Roman, размером 14. Цвет шрифта должен быть черным. Текст следует печатать, соблюдая следующие размеры полей: верхнее – 20 мм, нижнее – 20 мм, левое – 20 мм правое –10 мм. Рамки на полях выполняются в соответствии с требованиями ЕСКД. Абзац: выравнивание – по ширине; первая строка-отступ – 1,25; должен быть выставлен автоматически (не допускается делать абзацный отступ пробелами или табуляцией) интервал перед и после абзаца – 0 пунктов. Функция переноса слов «авто» выставляется обязательно. Изложение основного текста курсового проекта должно быть последовательным, логичным, четким. Особое внимание должно быть обращено на орфографию, синтаксис. Недопустимо механическое переписывание целиком абзацев, страниц, таблиц без ссылки на источники (цитата берется в квадратных скобках указывается номер источника по списку литературы). Сокращение слов в тексте не допускается, за исключением сокращений, установленных ГОСТом. Текст курсового проекта должен иметь сплошную нумерацию страниц. Страницы следует нумеровать арабскими цифрами, соблюдая сквозную нумерацию по всему тексту проекта. Номер страницы проставляется

справа в нижней части листа без точки. Титульный лист включается в общую нумерацию страниц проекта, но номер на нем не проставляется. Приложения оформляются как продолжение курсового проекта на последующих листах, но общий объем курсового проекта оно не входит. В тексте курсового проекта на все приложения должны быть даны ссылки. Каждое приложение следует начинать с новой страницы с указанием наверху справа слова «Приложение» и его номера. Приложения должны иметь заголовок, который записывается симметрично относительно текста с прописной буквы отдельной строкой.

## **ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЯ**

Первым делом студент выберет тему курсового проекта, который соответствующую личному и профессиональному интересу. После определения темы студент должен познакомиться с вопросами, подлежащими разработке и рассмотрению и контрольными сроками представления отдельных разделов проекта преподавателю, отражающихся в задании на курсовую работу. Следующим этапом выполнения курсового проекта является подбор литературы. В процессе выполнения проекта студент может использовать учебную, научную и методическую литературу, использовать интернет - ресурсы.

## **КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ПРОЕКТА**

Критерии оценивания курсового проекта приведены в Фонде оценочных средств по дисциплине Химическая технология неорганических веществ

Критерии оценки:

Оценка «отлично» выставляется студенту, полностью освоившему все компетенции и показавшему всесторонние, систематизированные, глубокие знания учебной программы дисциплины и умение уверенно применять их на практике при решении конкретных задач, свободное и правильное обоснование принятых решений;

Оценка «хорошо» выставляется студенту, если он в достаточной мере освоил все компетенции, но допускает ошибки, твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, умеет применять полученные знания на практике, но допускает в ответе или в решении задач некоторые неточности;

Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту частично и поверхностно освоившему компетенции и показавшему фрагментарный, разрозненный характер знаний, недостаточно правильные формулировки базовых понятий, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, но при этом он владеет основными разделами учебной программы, необходимыми для дальнейшего обучения и может применять полученные знания по образцу в стандартной ситуации;

Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, который не освоил компетенции и не знает большей части основного содержания учебной программы дисциплины, допускает грубые ошибки в формулировках основных понятий дисциплины и не умеет использовать полученные знания при решении типовых практических задач.

## **ПОРЯДОК ЗАЩИТЫ ПРОЕКТА**

Защита курсового проекта является обязательной формой проверки выполнения проекта. Защита производится на заседании кафедры, специальной комиссией, утверждаемой директором института, состоящей обычно из 2 преподавателей кафедры, при непосредственном участии руководителя, в присутствии студентов. Результаты наиболее интересных курсовых работ могут быть доложены на научных конференциях.

Защита состоит в коротком докладе студента по выполненной работе и в ответах на вопросы присутствующих на защите. Научный руководитель зачитывает отзыв на курсовую работу студента.

Результаты защиты курсового проекта оцениваются дифференцированной отметкой по пятибалльной системе. Оценка курсового проекта заносится в зачетную книжку студента и зачетно-экзаменационную ведомость.

Студент, не представивший в установленный срок курсовую работу или не защитивший ее по неуважительной причине, считается имеющим академическую задолженность.

Курсовые проекты, представляющие теоретический и практический интерес, представляют на конкурс в студенческие научные общества, конференции.

При проверке задания, оцениваются

последовательность и рациональность выполнения,

точность используемых формул,

степень соответствия объема и содержания проекта теме, правильности и точности в решении задач;

качество оформления проекта;

При защите проекта оцениваются:

самостоятельность мышления и творческий подход к решению задач;

логику и четкость изложения материала;

обоснованность основных положений проекта;

знание литературы по теме;

правильность и полноту ответов на вопросы в ходе защиты курсового проекта .

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная литература:

#### 1. Основная литература:

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

#### 2. Перечень дополнительной литературы:

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

2. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : учебник / [В. И. Ксензенко, И. М. Кувшинников, В. С. Скоробогатов и др.]; Под ред. В. И.

Ксензенко. - 2-е изд., стер. - М. : КолосС, 2003. - 328 с. - (Учебники и учебные пособия для студентов

3. Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : учебное пособие / Б. П.

Кондауров, В. И. Александров, А. В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. : ил. - Гриф: Рек. УМО РФ. - Библиогр.: с. 328. - ISBN 5-7695-1792-1

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

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

446. - ISBN 5-94628-149-6

**Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:**

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru) – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. [catalog.ncstu.ru](http://catalog.ncstu.ru) – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. [www.library.stavsu.ru](http://www.library.stavsu.ru) – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

ФГАОУ ВО «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ  
Кафедра химической технологии, машин и аппаратов химических производств

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

по дисциплине  
«Химическая технология неорганических веществ»  
на тему  
«\_\_\_\_\_»

**Выполнил:**

ФИО \_\_\_\_\_

студент \_\_\_\_\_ курса группы \_\_\_\_\_

направления \_\_\_\_\_

формы обучения \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ (подпись)

**Руководитель проекта:**

\_\_\_\_\_ (ФИО, должность, кафедра)

Работа допущена к защите \_\_\_\_\_

(подпись руководителя)

\_\_\_\_\_ (дата)

Работа выполнена и

защищена с оценкой \_\_\_\_\_

Дата защиты \_\_\_\_\_

Члены комиссии \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ (должность)

\_\_\_\_\_ (подпись)

\_\_\_\_\_ (И. О. Фамилия)

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Невинномысск, 201 г.

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

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***  
по выполнению лабораторных работ  
по дисциплине «Химическая технология неорганических веществ»  
для студентов заочной формы обучения направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2021

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химическая технология неорганических веществ». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения, направления подготовки 18.03.01  
Химическая технология

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд.техн.наук*

*Е.В. Вернигорова, ассистент.*

*Отв. редактор*

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

## Содержание

Лабораторная работа 1. Жидкие азотные удобрения	4
Лабораторная работа 2. Азотнокислотное разложение фосфатов	16
Лабораторная работа 3. Технология минеральных удобрений и солей. Получение экстракцией фосфорной кислоты	25
Рекомендуемая литература	35

## Лабораторная работа 1. Жидкие азотные удобрения

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

### Методические рекомендации

Для подготовки к лабораторным занятиям необходимо ознакомиться с теоретическим материалом.

В последнее время наряду с твердыми удобрениями все шире применяются жидкие азотные удобрения, представляющие собой растворы аммиачной селитры, карбамида, кальциевой селитры и их смесей в жидком аммиаке или в концентрированной аммиачной воде – так называемые *аммиакаты*. В качестве жидких удобрений применяют также жидкий аммиак и аммиачную воду (22-25%  $\text{NH}_3$ ). Аммиак и аммиакаты также усваиваются растениями и дают такой же эффект, как и обычные, твердые азотные удобрения, производство же их проще и дешевле, чем производство твердых удобрений. При растворении в аммиаке нитрата аммония и нитрата кальция или их смесей давление аммиака значительно снижается, и при определенной концентрации солей для обычной температуры оно близко к атмосферному.

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

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

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

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

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

качестве удобрения требует специального оборудования, рассчитанного на повышенное давление.

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

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

#### ***Физико-химические свойства***

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

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

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

1- и 2-го сортов должен содержать соответственно не менее 99,95; 99,9; 99,6%  $\text{NH}_3$  и не более 0,05; 0,1; 0,4% влаги.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде: 1 объем воды при  $0^\circ\text{C}$  и при парциальном давлении  $\text{NH}_3$ , равном атмосферному, растворяет 1176 объемов аммиака (приведенных к нормальным условиям), а при  $20^\circ\text{C}$  – 702 объема. Под атмосферным давлением максимальная концентрация  $\text{NH}_3$  в воде при  $0^\circ\text{C}$  равна 46,7%, при  $50^\circ\text{C}$  – 18,6%. С повышением давления растворимость  $\text{NH}_3$  в воде увеличивается. Зависимость между растворимостью аммиака в воде, давлением его над раствором и температурой показана на рисунке 3.1.

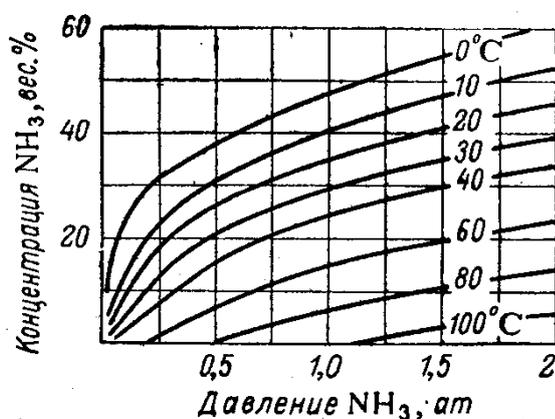


Рисунок 3.1 – Изотермы растворимости аммиака в воде

Аммиачную воду (аммиак водный технический) производят двух марок: А – для удобрения сельскохозяйственных культур и Б – для промышленности. Каждая марка имеет два сорта. Для первых сортов установлено содержание не менее 25%, а для вторых – не менее 22%  $\text{NH}_3$ . В продукте марки А ограничено содержание  $\text{CO}_2$  (не более  $8 \text{ г/дм}^3$ ) и меди ( $0,01 \text{ г/дм}^3$ ); в продукте марки Б ограничено содержание нелетучего остатка – не более 0,2% в 1-м сорте и 0,4% во 2-м сорте.

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

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

восприятия запаха 37 мг/м<sup>3</sup>. Смеси аммиака с воздухом, содержащие 15-28 об.% NH<sub>3</sub>, взрывоопасны. Жидкий аммиак при попадании на кожу вызывает ожог.

Твердые аммиакаты представляют собой комплексные кристаллические соединения, образующиеся при взаимодействии некоторых твердых солей (или их твердых растворов) с жидким или газообразным аммиаком. Состав аммиакатов, полученных на основе аммиачной селитры, соответствует формуле NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> · nNH<sub>3</sub> · mH<sub>2</sub>O; аммиакаты на основе кальциевой и аммиачной селитры имеют следующий состав Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> · nNH<sub>3</sub> · mH<sub>2</sub>O. Твердый нитрат аммония при температуре от -15 до +25°C энергично поглощает газообразный аммиак и переходит в жидкое состояние – образуется так называемая жидкость Дайверса. При -10°C ее состав отвечает формуле NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub>. С повышением температуры происходит выделение аммиака и при 28°C образуется твердая соль NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub>, которая легко теряет аммиак. Жидкие аммиакаты – светлые жидкости (допускается желтоватая окраска), плотность их зависит от состава и колеблется в пределах 0,9-1,25 г/см<sup>3</sup>. Давление пара над аммиакатами значительно ниже, чем над жидким аммиаком.

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

Таблица 3.1 – Растворимость азотнокислых солей

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

	25	382,5	—	—	103,4
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	25	2090	—	—	3587

Растворимости аммиачной селитры и карбамида в аммиаке и аммиачной воде показаны на рисунках 3.2 и 3.3. Растворимость в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 0 и 30°C представлена на рисунке 3.4.

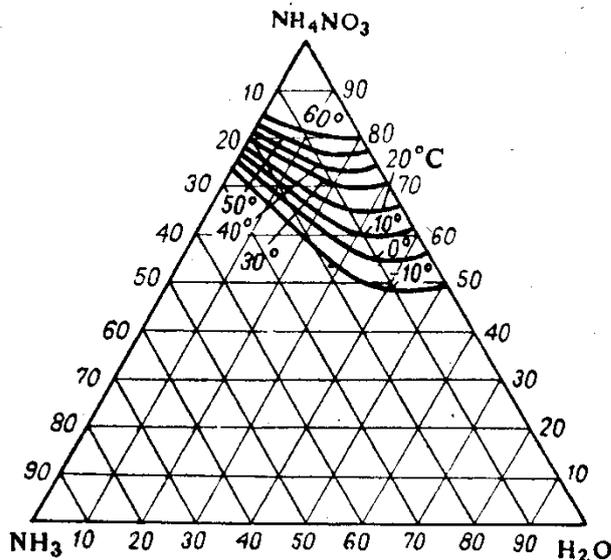


Рисунок 3.2 – Растворимость в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

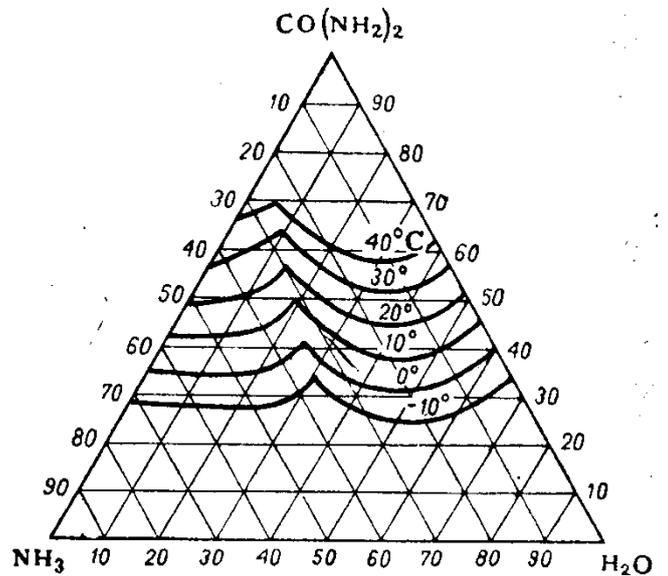


Рисунок 3.3 – Растворимость в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

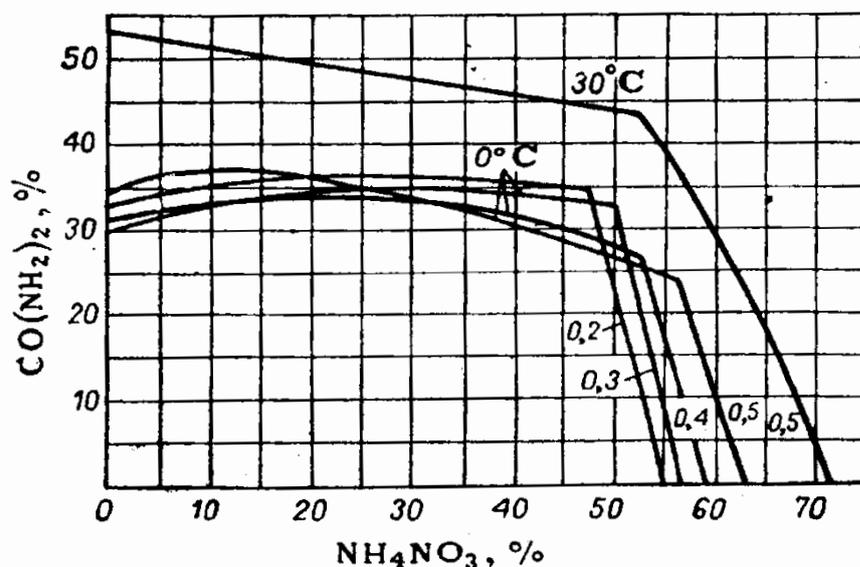


Рисунок 3.4 – Растворимость в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 0 и 30°C.

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

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

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

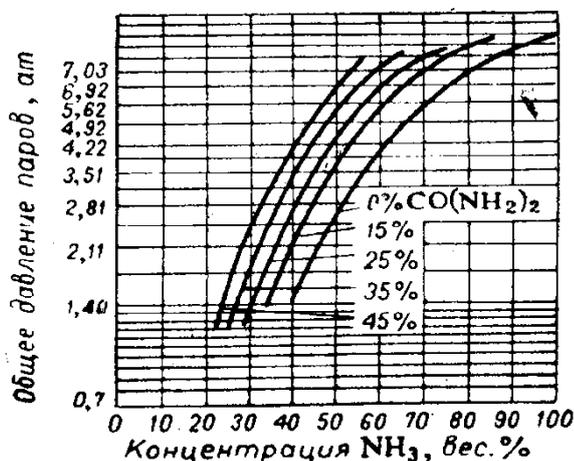
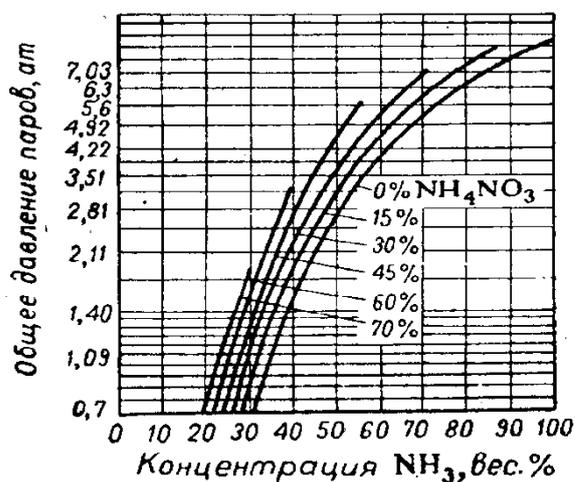
комплекс имеет состав  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,25\text{NH}_3$

Температура высаливания аммиакатов понижается с увеличением содержания в них аммиака и уменьшением содержания воды. Аммиакат состава 55,14%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 25,69%  $\text{NH}_3$  и 18,97%  $\text{H}_2\text{O}$  имеет температуру высаливания  $-27,5^\circ\text{C}$ . Введение в аммиакат  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  или  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  также приводит к понижению температуры высаливания.

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

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

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



*Рисунок 3.5 – Общее давление пара над системой  $NH_4NO_3-NH_3-H_2O$  при  $20^\circ C$*

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

## 1

При совместном или раздельном растворении в аммиачной воде аммиачной селитры, кальциевой селитры, карбамида и некоторых других компонентов получают растворы, называемые аммиакатами. Аммиакаты, как правило – светлые жидкости, плотность которых зависит от их состава и колеблется в пределах  $0,9-1,25$  т/м<sup>3</sup>. Давление паров над аммиакатами значительно ниже давления паров над жидким аммиаком. Состав аммиакатов, полученных на основе аммиачной селитры, соответствует формуле  $NH_4NO_3-NH_3-nH_2O$ .

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

### ***Метод определения суммы аммиачного и нитратного азота (метод Деварда)***

#### *Сущность метода*

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

#### *Применяемые приборы, реактивы и растворы*

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

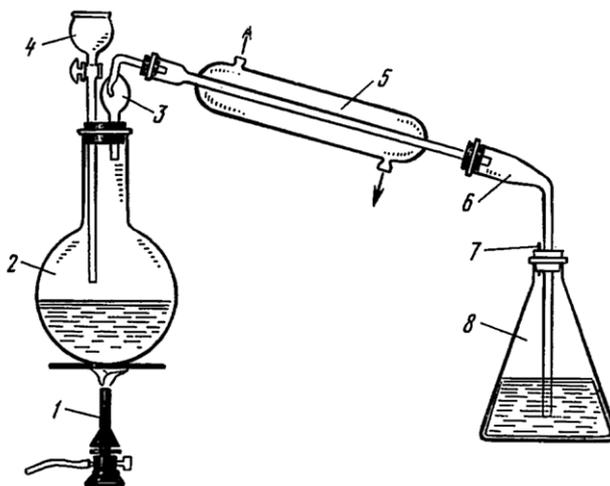
8. Кислота серная по ГОСТ 4204 – 77,  $C(1/2H_2SO_4) = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup> и 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворы.

9. Спирт этиловый технический по ГОСТ 17299 – 78.

10. Индикатор смешанный, готовят следующим образом: 100 см<sup>3</sup> 0,03%-ного раствора метилового красного в 70%-ном этиловом спирте смешивают с 15 см<sup>3</sup> 0,1%-ного раствора метиленового голубого в воде.

#### *Проведение анализа*

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



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

*3 – каплеуловитель; 4 – капельная воронка;*

*5 – холодильник; 6 – аллонж;*

*7 – отвод; 8 – приемник*

*Рисунок 3.7 – Прибор для отгонки аммиака*

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

В круглодонную колбу из капельной воронки осторожно приливают от 40 см<sup>3</sup> 40%-ного раствора гидроксида натрия. После прекращения бурной реакции колбу нагревают на электроплитке 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, обматывают конец барбатера, набирают в пробирку около 1 см<sup>3</sup> конденсата и прибавляют несколько капель реактива Несслера.

При отсутствии аммиака не должно появляться желтой окраски. После окончания отгонки приемник с холодильником отсоединяют, промывают холодной водой, сливая промывные воды в приемник, и избыток кислоты оттитровывают раствором гидроксида натрия  $C(NaOH)=0,1$  или 0,5 моль/дм<sup>3</sup> в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

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

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

#### *Обработка результатов*

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

$$X_3 = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50} \quad (3.3)$$

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

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

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

$m$  – масса навески, г.

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

#### ***Техника безопасности***

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

### **Вопросы для обсуждения**

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

## Лабораторная работа 2. Азотнокислотное разложение фосфатов

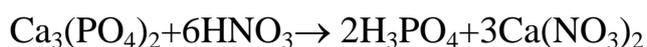
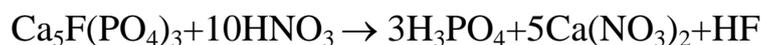
**Цель:** Практическое изучение процесса разложения фосфатов азотной кислотой.

Организационная форма занятия – традиционная.

### Методические рекомендации

Для подготовки к лабораторным занятиям необходимо ознакомиться с теоретическим материалом.

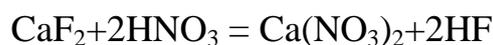
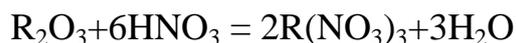
При разложении фосфатов азотной кислотой не происходит кристаллизации образующихся продуктов реакции, что облегчает проведение технологического процесса. При стехиометрической норме азотной кислоты образуется гомогенный раствор фосфорной кислоты и нитрата кальция:



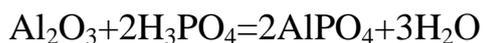
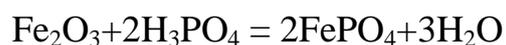
При меньшем количестве азотной кислоты разложение фосфата протекает не полностью. При этом раствор содержит нитрат кальция, фосфорную кислоту, монокальций фосфат, а твердая фаза – не разложенный фосфат.

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

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



Полумторные оксиды железа и алюминия разлагаются выделяющейся  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



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

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

Степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор мало зависит от концентрации кислоты. Обычно в раствор переходит до 98 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , CaO, MgO и редкоземельных элементов, 95% фтора, 70% железа.

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

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

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

Разложение фосфата азотной кислотой проводят в реакционных сосудах, представляющих собой либо стаканы из тугоплавкого стекла, либо трехгорлые стеклянные колбы на 400-500 см<sup>3</sup>. Реакционный сосуд снабжен мешалкой, обратным холодильником и отводом для отбора проб пульпы. Для поддержания постоянной температуры процесса сосуд устанавливают в термостат, отрегулированный на требуемую температуру. Затем отвешивают в фарфоровую чашку 50 г фосфата известного состава и отмеряют в мерный цилиндр необходимое количество азотной кислоты заданной концентрации. Количество кислоты устанавливают для апатитового концентрата из расчета на содержащийся в нем оксид кальция, а для фосфата – с учетом содержания оксида магния и полуторных оксидов. Отмеренное количество кислоты наливают в реакционный сосуд, который выдерживают в термостате в течение 15-20 минут при включенной мешалке для нагрева до нужной температуры. За это время подготавливают апатит, кислоту и реакционный сосуд для следующего опыта. По достижению кислотой в реакционном сосуде температуры термостата засыпают отведенное количество фосфата, одновременно включают мешалку и секундомер.

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

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

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

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

Практически можно пренебречь дополнительным протеканием реакции в процессе разделения пульпы, если фильтрацию заканчивать в течение 15-20с. По окончании фильтрации оставшийся на фильтре осадок промывают теплой водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. После этого фильтрат, разбавленный промывными водами, переносят в мерную колбу на 250, 500 или 1000 см<sup>3</sup> (в зависимости от взятой навески апатита и количества промывных вод). Раствор в колбе доводят водой до метки. Затем отбирают из колбы 2-3 пробы раствора и определяют содержание HNO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaO. По полученным данным вычисляют степень разложения апатита в %:

$$\text{по } P_2O_5 - K_{P_2O_5} = \frac{G_{P_2O_5} \cdot V_3}{0,01 \cdot B \cdot g \cdot 1000} \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$\text{по } CaO - K_{CaO} = \frac{G_{CaO} \cdot V_3}{0,01 \cdot C \cdot g \cdot 1000} \cdot 100 \quad (5.2)$$

где:  $G_{CaO}$  и  $G_{P_2O_5}$  – содержание CaO и  $P_2O_5$  в полученном растворе, г/дм<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем раствора (фильтрата и промывных вод), см<sup>3</sup>;

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

$g$  – навеска фосфата, г.

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

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

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

$$K = \frac{0,467 \cdot H}{(0,467 \cdot A + 1) \cdot 1,38 \cdot B} \cdot 100 \quad (5.3)$$

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

$A$  – массовое отношение содержания  $HNO_3$  и  $H_3PO_4$  в пульпе;

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

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

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

$$A = \frac{0,063a - (b'-a)}{0,098(b'-a)} \approx 0,642 \frac{a}{b'-a} - 10 \quad (5.4)$$

где:  $a$  и  $b'$  – объем щелочи  $C(1NaOH) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, пошедший на титрование азотнокислотной вытяжки с первым и вторым индикаторами (при титровании в разных колбах), см<sup>3</sup>.

Полученные результаты оформляют в виде таблиц.

Таблица 5.1 – Состав сырья

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

Таблица 5.2 – Данные опытов

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

### Методическая инструкция №1

#### Определение содержания свободной азотной и фосфорной кислот в вытяжке.

Метод основан на титровании смеси азотной и фосфорной кислот с

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

#### *Порядок выполнения работы*

Для анализа берут 5 см<sup>3</sup> пульпы или отфильтрованной вытяжки и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Пробу в колбе разбавляют водой и доводят до метки. Затем отбирают пробы разбавленного раствора по 10-25 см<sup>3</sup> и переносят их в конические колбы, куда добавляют 50 см<sup>3</sup> воды. После этого в первую колбу приливают 2-3 капли метилового оранжевого или бромокреозолового синего и титруют 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором NaOH. Во вторую колбу приливают 15 см<sup>3</sup> 10%-го нейтрализованного раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (или соответствующее количество 4%-го раствора Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и так же титруют 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором NaOH.

Содержание x'HNO<sub>3</sub> и x'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в г/дм<sup>3</sup> вычисляют по формулам:

$$x'HNO_3 = \frac{0,063 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (2a - b) \cdot 1000 \cdot 250}{V \cdot 5} \quad (5.5)$$

$$x'H_3PO_4 = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (b - a) \cdot 1000 \cdot 250}{V \cdot 5} \quad (5.6)$$

где: k – коэффициент приведенной концентрации NaOH точки к 0,1 моль/дм<sup>3</sup>

V – объем пробы, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

a и b – объемы, 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH, пошедшего на титрование первой (в присутствии метилового оранжевого или бромокреозолового синего) и второй (в присутствии фенолфталеина) проб.

Для выражения содержания азотной и фосфорной кислоты в вытяжке в %(масс.) значения x<sub>HNO<sub>3</sub></sub> и x<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> следует разделить на массу 1 дм<sup>3</sup> вытяжки и умножить на 100.

При небольших навесках апатита взятых на азотнокислородное разложение, отфильтрованную вытяжку берут без разбавления. В этом случае содержание HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ведут по формулам:

$$x'HNO_3 = \frac{0,063 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (2a - b) \cdot 1000}{V} \quad (5.7)$$

$$x \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot k \cdot (b - a) \cdot 1000}{V} \quad (5.8)$$

где: 0,0063 и 0,098 массы  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  эквивалентные массы  $\text{NaOH}$ , содержащиеся в  $1 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaOH}$  концентрацией 1 моль/ $\text{дм}^3$ .

#### *Контроль точности измерений*

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

#### **Техника безопасности**

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

### **Вопросы для обсуждения**

1. Физико-химические основы азотнокислотного разложения фосфатов;
  - a. Факторы, влияющие на скорость разложения фосфатов;
  - b. Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на скорость и степень разложения фосфатов;
2. Влияние полуторных оксидов на количество образующейся  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
3. Порядок проведения работы.
4. Методика определения свободной азотной и фосфорной кислот в вытяжке.
5. Методика определения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вытяжке.
6. Аппаратурное оформление процесса азотнокислотного разложения фосфатов.

### Лабораторная работа 3. Технология минеральных удобрений и солей.

#### Получение экстракцией фосфорной кислоты

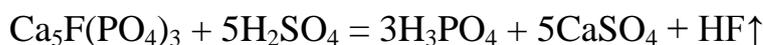
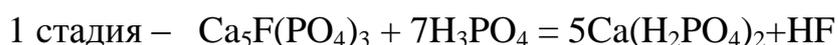
Цель: Практическое изучение условий получения фосфорной кислоты экстракцией из фосфата серной кислотой.

#### Методические рекомендации

Для подготовки к лабораторным занятиям необходимо ознакомиться с теоретическим материалом.

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

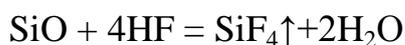
Разложение фторапатита серной кислотой можно представить уравнением:



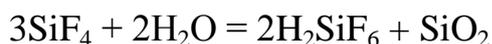
В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) или ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ). Наиболее распространен процесс, приводящий при 75-80°C к выделению дигидрата и кислоты с концентрацией 25-32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

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  $\text{SiF}_4$



Часть  $\text{SiF}_4$  удаляется в газообразном виде, другая же превращается в гексафторкремниевую кислоту:



С перешедшими в раствор ионами натрия она образует малорастворимые кремнефториды.

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

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

Таблица 7.1 – Состав апатитового концентрата

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

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

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

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

выделяются в осадок в виде  $\downarrow\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\downarrow\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , т.е. теряется часть экстрагированной  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

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

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

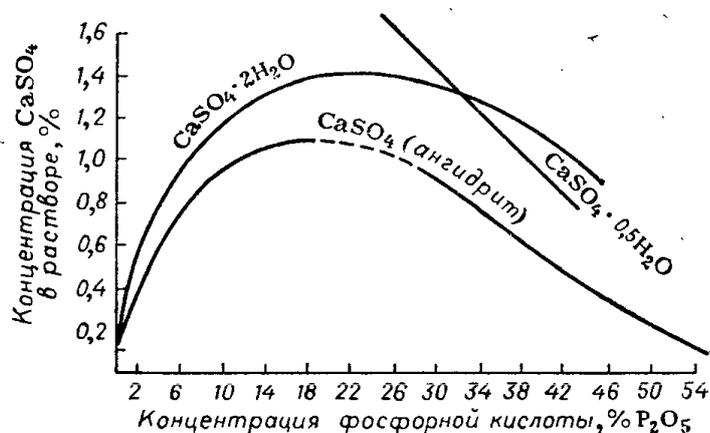


Рисунок 7.1 – Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в водных растворах фосфорной кислоты при 80°C

Формы и размеры кристаллов гипса зависят также от концентрации в растворе ионов кальция и серной кислоты. Для получения крупнокристаллического однородного осадка необходимо поддерживать в растворе концентрации компонентов с массовой долей  $\text{SO}_3$  1-2,5,  $\text{CaO}$  0,35-0,75%. Поэтому концентрацию серной кислоты на первой стадии разложения

поддерживают на уровне 20 г/дм<sup>3</sup>, а на последующих стадиях, когда происходит разложение фосфата, от 10 г/дм<sup>3</sup> и меньше.

### *Получение экстракционной фосфорной кислоты*

Разложение фосфата проводят в стакане объемом 1-2 дм<sup>3</sup> снабженном мешалкой. Стакан помещают в термостат, устанавливают заданную температуру. Опыт проводят в условиях периодической экстракции или в условиях, имитирующих непрерывную экстракцию. В первом варианте в стакан одновременно загружают все реагенты и перемешивают их в течение заданного времени. Полученную пульпу в конце процесса отфильтровывают. «непрерывную» экстракцию ведут при постепенной или парциальной подаче серной и разбавленной фосфорных кислот.

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

Расход H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> моногидрата (в г.) на 100 г. фосфата определяют по формуле:

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

Расход H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в г.) на навеску фосфата:

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

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

б – массовая доля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в %;

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

Н – навеска фосфата в г.

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

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

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

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

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

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

Количество раствора разбавления  $W$  на навеску  $H$  фосфата:

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

где:  $F$  – выход продукционной пульпы, г.,

$S$  – расход серной кислоты в натуре, г.,

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

$H$  – навеска фосфата, г.

Массовый выход пульпы определяют по формуле:

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

или на навеску:

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

где:  $\Gamma$  – 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  $2 \cdot 10^{-4}$  г, примерно 5 г. и переносят количественно в колбу на 250 см<sup>3</sup>. 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 ( $5 \div 7$ )  $\cdot 10^4$  Па (400  $\div$  500 мм ртутного столба).  
Фильтрат собирают в предварительно взвешенную колбу Бунзена, анализируют на содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
7. Осадок на фильтре (фосфогипс) промывают несколько раз водой, собирая промывные воды в мерную колбу на 250 см<sup>3</sup>, анализируют на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, взвешивают.
8. По окончании промывки фосфогипса определяют содержание в нем влаги, водорастворимой и общей P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, SO<sub>3</sub>.

*Таблица 7.2 – Технологический режим экстрагирования апатита*

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

*Методы расчета*

Рассчитывают основные показатели процесса:

- коэффициент разложения фосфата;
- коэффициент извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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;

$G_{\Gamma}$  – 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:

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

### *Задание*

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



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

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

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

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

6. Выключить вытяжную вентиляцию.

Вопросы для обсуждения

1. Способы получения фосфорной кислоты.

2. Способы получения экстракционной фосфорной кислоты.

3. Физико-химические основы сернокислотной экстракции фосфатов.

4. Раствор разбавления, его использование.

5. Температурный режим экстрагирования.

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

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

## Рекомендуемая литература

### 1. Основная литература:

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

### 2. Перечень дополнительной литературы:

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

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

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

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

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