

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению практических работ
по дисциплине «Оптимизация технологии получения бесхлоросодержащих минеральных
удобрений»
для студентов очной/заочной форм обучения направления подготовки
18.03.01 Химическая технология
направленность (профиль) Технология химических производств

Невинномысск 2024

Содержание

Введение	4
Техника безопасности при работе в химической лаборатории.....	5
Оказание помощи при несчастных случаях.....	6
1 Практическая работа №1. Классификация минеральных удобрений	8
2 Практическая работа №2. Качественный анализ минеральных удобрений.....	12
3 Практическая работа №3. Получение и анализ двойного суперфосфата	21
4 Практическая работа №4. Получение преципитат.....	29
5 Практическая работа №5. Получение и анализ азотнокислотной вытяжки.....	33
6 Практическая работа №6. Получение и контроль качества аммофоса	39
7 Практическая работа №7. Получение сульфата аммония	42
8 Практическая работа №8. Получение хлористого аммония.....	47
9 Практическая работа №9. Получение сульфата калия.....	50
10 Практическая работа №10. Получение хлористого калия	52
Заключение	57
Приложение.....	58

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

Изучите каждый пункт правил работы в химической лаборатории и строго соблюдайте их. Это необходимо для обеспечения безопасности вашей работы.

1. Выполняйте лишь те опыты, которые описаны в методических указаниях. Запрещается проводить посторонние опыты. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами проводите в вытяжном шкафу (под тягой).

2. Химические вещества для опытов берите в количествах, указанных в инструкции. Твердые вещества отбирайте с помощью ложечки или стеклянной лопаточкой, а жидкость – пипетками. **Не берите вещества руками.**

3. Правильно обращайтесь со спиртовкой и другими нагревательными приборами. Помните, как зажигать и гасить пламя спиртовки. Экономьте электроэнергию, спирт.

4. При нагревании жидкости направляйте отверстие пробирки в сторону от себя и соседей, так как жидкость может выплеснуться из пробирки. Не нагревайте пробирку выше уровня жидкости – это может вызвать ее растрескивание.

5. Нагревание пробирки, в которой содержится жидкость, или твердое вещество, или то и другое вместе, начинайте со слабого прогревания всей пробирки (2–3 движениями пламени), а затем пламя переместите в то место, где находится вещество. Такой прием уменьшает возможность растрескивания пробирки или выброса жидкости.

6. Не заглядывайте в нагреваемый сосуд, пробирку, так как возможен выброс горячей массы.

7. Не меняйте пипетки с пробками от различных склянок. Не набирайте одной пипеткой растворы различных веществ.

8. Не выливайте излишек реактива из пробирки в склянку, из которой он взят.

9. Не пробуйте вещества на вкус. Помните: многие вещества ядовиты.

10. При определении вещества по запаху не наклоняйтесь над горлом сосуда, не вдыхайте пары и газы полной грудью.

11. Запрещается выливать в раковину растворы кислот и щелочей, отходы соединений серебра, свинца, бария, растворы органических веществ и др. Сливайте их только в специальные банки – сливы.

12. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и щелочей: они могут вызвать ожоги, порчу одежды. В случае попадания капель этих растворов на стол, одежду или руки немедленно смойте их водой и сообщите преподавателю.

13. В случае порезов и ожогов или других повреждений немедленно сообщите преподавателю.

14. Во время работы соблюдайте осторожность, чистоту рабочего места и тишину. Помните, что невнимательность, поспешность, небрежность могут привести к нарушению правил безопасности, к несчастным случаям.

15. Мытье посуды. Перед началом работы следует проверить ее на чистоту. После окончания работы надо тщательно вымыть посуду и поставить на место. Механические загрязнения удаляйте с помощью ерша или стеклянной палочки с резиновым наконечником. После удаления механических загрязнений посуду промойте водопроводной водой и ополосните дистиллированной водой.

16. Прежде чем приступить к работе, проверьте, все ли необходимое для выполнения опытов имеется на вашем столе. Запрещается брать посуду, реактивы с других столов.

17. Для тушения пожара в химической лаборатории используйте углекислотные огнетушители, песок, воду, листовой асбест, войлок.

18. При возникновении очага возгорания необходимо обесточить рабочее место и гасить огонь средствами пожаротушения в зависимости от природы очага:

– воспламеняющиеся горючие жидкости **нельзя** гасить водой, для тушения применяйте песок или лист асбеста;

– горящие щелочные металлы **нельзя** гасить углекислотой или водой, для ликвидации возгорания применяйте сухой песок.

19. При невозможности ликвидации очага возгорания собственными силами следует без промедления вызвать пожарную команду.

Оказание помощи при несчастных случаях

В любой химической лаборатории по правилам техники безопасности должна находиться медицинская аптечка с набором лекарств, необходимых для оказания первой медицинской помощи. Если повреждение легкое (порезы стеклом, химические или термические ожоги), пострадавшему оказывается помощь сотрудниками лаборатории. В серьезных случаях травмирования необходимо после оказания первой помощи срочно вызвать врача.

При порезах стеклом из раны удаляют осколки, промывают ее раствором перманганата калия, пероксида водорода или спиртом, края обрабатывают спиртовым раствором йода. Затем накладывают повязку из бинта.

При ожогах кожи концентрированными растворами кислот место ожога промывают большим количеством **холодной** воды или 2 %-м

раствором гидрокарбоната натрия (сода). Затем накладывают повязку из ваты, смоченной 3 %-м раствором перманганата калия.

Если на кожу попала концентрированная щелочь, место ожога промывают большим количеством холодной воды или 2 %-м раствором уксусной кислоты, после чего накладывают такую же повязку как при ожоге концентрированными растворами кислот.

При попадании каплей кислоты или щелочи на слизистую оболочку глаза необходимо сразу же промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего закапать 1–2 капли касторового масла и обратиться к окулисту.

При термическом ожоге пострадавший участок кожи смачивают 3 %-м раствором перманганата калия, а затем накладывают повязку с мазью от ожогов.

Практическая работа № 1

Тема: Классификация минеральных удобрений

Минеральными удобрениями называют в основном соли неорганических кислот, содержащие необходимые для растений элементы питания и жизнедеятельности. Их вносят в почву для повышения её плодородия с целью получения высоких и устойчивых урожаев.

Удобрения классифицируют по происхождению, назначению, составу, свойствам, способам получения и др.

По происхождению удобрения разделяют на минеральные, органические, органо-минеральные и бактериальные.

По срокам внесения удобрения разделяют на основные (предпосевные), вносимые до посева, припосевные, вносимые во время посева (например, в рядки), и подкормки, вносимые в период развития растений.

По видам питательных элементов удобрения разделяют на азотные, фосфорные (или фосфатные), калийные (калиевые), магниевые, борные и т. д. Удобрения, содержащие только микроэлементы, объединяют в общую группу микроудобрений.

По конституции удобрения разделяют на простые, смешанные и сложные.

По агрегатному состоянию удобрения разделяют на твердые, жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии) и газообразные, применяемые под укрытиями (например, двуокись углерода).

Цель работы: познакомиться на практике с основными классами минеральных удобрений – азотными, фосфорными, калийными. Приобрести навыки по их распознаванию.

Оборудование: стеклянная лопатка, стеклянная палочка, штатив с пробирками, микрошпатель, медная стружка, держатель пробирок, спиртовка, пипетка, красная лакмусовая или фенолфталеиновая бумага.

Реактивы: дистиллированная вода, серная кислота (1н.), серная кислота (конц.), гидроксид натрия (0,5М), медный купорос (0,5М), фосфорная кислота (1%-й), ацетат натрия (10%-й), хлорид бария (1М), известковая вода, нитрат серебра (1%-й), сульфат алюминия; *сухие соли:* нитрат аммония, сульфат аммония, хлорид аммония, карбамид, хлорид калия, сульфат калия, нитрат калия, ортофосфат кальция, гидроортофосфат кальция, аммофос, дигидроортофосфат кальция.

Методика выполнения работы.

1. Знакомство с минеральными удобрениями

Рассмотрите выданные вам образцы азотных, фосфорных и калийных удобрений. Обратите внимание на их цвет, кристаллическое состояние.

Для изучения растворимости предложенных образцов в воде при комнатной температуре необходимо: насыпать в каждую пробирку стеклянной лопаткой немного удобрения (примерно со спичечную головку), прилить 1 см³ дистиллированной воды и перемешать. Наблюдайте различную растворимость азотных, фосфорных и калийных удобрений. Полученные данные занесите в таблицу 1.

Таблица 1 – Растворимость минеральных удобрений

№	Название удобрения	Химическая формула	Внешний вид	Растворимость в воде
1	Нитрат аммония			
2	Сульфат аммония			
3	Хлорид аммония			
4	Карбамид			
5	Хлорид калия			
6	Сульфат калия			
7	Ортофосфат кальция			
8	Суперфосфат простой			
9	Суперфосфат двойной			
10	Преципитат			
11	Аммофос			

Затем сверьте результаты с данными таблицы «Определение минеральных удобрений» (Приложение 1).

2. Азотные удобрения. Качественная реакция на нитрат-ион

В пробирку поместите один микрошпатель ($\approx 0,5$ г) нитрата аммония (или другого нитрата), прилейте (*осторожно!*) концентрированную серную кислоту, чтобы она покрыла соль, затем добавьте немного медных стружек и нагрейте.

Опишите наблюдаемые явления. Наличие каких ионов в аммиачной селитре подтверждает проведенная реакция? Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод, что является реактивом на *нитрат-ион*.

Качественная реакция на ион аммония

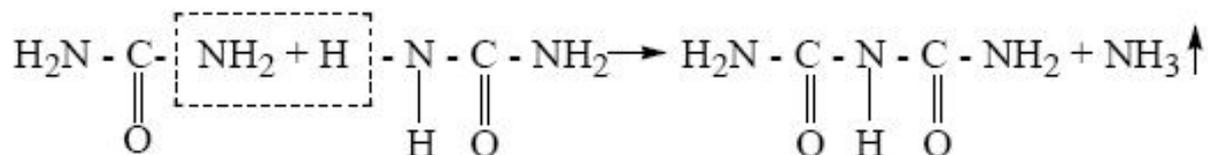
В пробирку поместите немного (примерно со спичечную головку) нитрата (хлорида или сульфата) аммония и налейте 2–3 см³ дистиллированной воды, перемешайте стеклянной палочкой и добавьте такое же количество раствора гидроксида натрия. Нагрейте жидкость в пробирке на спиртовке до кипения. Поднесите к отверстию пробирки (в струю выделяющегося газа) индикаторную бумажку (красную лакмусовую или фенолфталеиновую), смоченную дистиллированной водой. Изменилась ли окраска индикаторной бумажки? Почему? Какой газ

выделяется? Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод, что является реактивом на ион аммония.

Карбамид. Распознавание карбамида

Карбамид – термически неустойчивое соединение, которое при нагревании плавится, а затем разлагается с выделением аммиака.

В сухую пробирку поместите один микрошпатель карбамида и нагрейте её на спиртовке. Выделяющийся газ – аммиак установите с помощью влажной лакмусовой бумажки. Пробирке дайте остыть – остывшая масса затвердевает с образованием белого вещества – *биурета*:



Разложение карбамида при нагревании с образованием биурета – характерная для него реакция, с помощью которой и распознается карбамид.

К остывающей пробирке прилейте 2–3 капли дистиллированной воды и слегка нагрейте её до растворения биурета. К полученному раствору добавьте 2 капли раствора медного купороса и прилейте 3–5 капель раствора гидроксида натрия. Появляется красно-фиолетовое окрашивание раствора – это реакция на биурет.

Гидролиз карбамида

В пробирку поместите один микрошпатель карбамида и растворите его в 1 см³ дистиллированной воды, перемешайте. К полученному раствору добавьте двойной объём известковой воды и нагрейте на спиртовке. При кипячении раствора карбамид гидролизуется с выделением аммиака, который обнаруживается с помощью индикаторной бумажки. Образуется осадок карбоната кальция. Составьте уравнение реакции гидролиза карбамида.

Взаимодействие карбамида с концентрированной азотной кислотой

Получите раствор карбамида (гидролиз карбимида). Добавьте к нему вдвое меньший объём концентрированной азотной кислоты. Смесь взболтайте. Если произойдёт сильное разогревание – остудите холодной водой. Наблюдайте за выпадением осадка. Что это за вещество? Напишите уравнение реакции.

3. Фосфорные удобрения. Исследование некоторых свойств ортофосфорной кислоты и ее солей

Налейте в пробирку 1 см³ известковой воды и прибавьте 1 каплю раствора ортофосфорной кислоты. Содержимое пробирки встряхните, появляется помутнение в результате образования малорастворимого в воде гидроортофосфата кальция. Прибавьте еще несколько капель ортофосфорной кислоты – помутнение исчезнет, раствор становится

прозрачным, т.к. образуется растворимый в воде дигидроортофосфат кальция.

К полученному раствору прибавьте 2 капли раствора сульфата алюминия. Что происходит? Составьте уравнения происходящих реакций.

Растворимость фосфатов кальция в воде

В три пробирки насыпьте по одному микрошпателю ортофосфата, гидроортофосфата и дигидроортофосфата кальция. Прилейте к ним немного воды, чтобы она покрыла соль и перемешайте. Какая из этих солей лучше растворяется в воде, какая не растворяется. Сделайте заключение о растворимости фосфатов кальция в воде.

Качественная реакция на фосфат-ион

К раствору суперфосфата (или другого фосфата), добавьте раствор ацетата натрия и немного раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Что является реактивом на *фосфат-ион*? Напишите уравнение соответствующей реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

4. Калийные удобрения. Качественные реакции на сульфат- и хлорид- ионы

Калийные удобрения содержат катионы калия (K^+) и анионы хлора (Cl^-) или сульфат-ионы (SO_4^{2-}).

Налейте в одну пробирку раствор сульфата аммония, в другую раствор сульфата калия. В обе пробирки по каплям добавьте хлорид бария. Что происходит?

По таблице растворимости выясните, какие соли, содержащие хлорид-ион, нерастворимы (малорастворимые). При помощи имеющихся в горке реактивов докажите, что в растворе хлорида калия присутствует ион Cl^- .

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций. Что является реактивом на *сульфат-* и *хлорид-* ионы.

Задания:

1 Сопоставьте массовые доли азота в следующих удобрениях: $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 . Какое из этих удобрений может быть названо высококонцентрированным? Каково экономическое преимущество этих удобрений.

2 Определите массовую долю питательных элементов: а) в двойном суперфосфате, считая его чистым дигидроортофосфатом; б) в чистом хлориде калия; в) в сильвините, содержащем 28 % KCl , остальное – $NaCl$.

3 Рассчитайте, сколько кг аммиачной селитры, двойного суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$, хлорида калия нужно внести под сахарную свеклу при норме на гектар 75 кг N, 80 кг P_2O_5 , 80 кг K_2O .

Контрольные вопросы:

1 Сульфат аммония получают на коксохимических заводах, нейтрализуя содержащийся в коксовом газе аммиак разбавленной серной кислоты. Какая масса серной кислоты с массовой долей 100 % необходима для получения 1 т сульфата аммония (потери не учитывать)?

2 Почему некоторые фосфорные удобрения, внесенные в почву, сохраняют питательную ценность в течение нескольких лет, а калийные удобрения нужно вносить в почву ежегодно.

3 Охарактеризуйте роль основных питательных элементов (N, P, K) в жизни растений и как они поступают к растениям.

4 По каким признакам классифицируют минеральные удобрения?

Литература:

1 Пискарева, С.К. Аналитическая химия / С.К. Пискарева. – М. : Высш. шк., 1994. – 384 с.

2 Клевке, В.А. Технология азотных удобрений / В.А. Клевке, Н.Н. Поляков, Л.З. Арсеньева. – М. : Госхимиздат, 1963. – 392 с.

3 Соколовский, А.А. Технология минеральных удобрений и кислот / А.А. Соколовский, Е.В. Яшке. – М. : Химия, 1971. – 456 с.

4 Основы химической технологии / под ред. И.П.Мухленова. – М. : Высш. шк., 1991. – 463 с.

5 Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М.Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М. : Академкнига, 2005. – 528 с.

6 Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли / И.М. Кувшинников. – М. : Химия, 1987. – 256 с.

7 Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е.Позин. – М. : Химия, 1989. – 352 с.

Практическая работа № 2

Тема: Качественный анализ минеральных удобрений

Мировая промышленность выпускает около трех десятков различных видов минеральных удобрений (табл. 2). Кроме них, в сельском хозяйстве используют местные природные вещества, например перегной, торф, доломит, а также отходы различных производств: фосфатсодержащие шлаки, опилки, древесную золу и др.

В последние годы нередко в удобрения включают карбонаты (известняки и доломиты). Они нейтрализуют излишнюю кислотность почвы и выделяют при этом CO_2 , который служит основной пищей растениям.

Таблица 2 - Основные виды современных удобрений и микроудобрений

Название	Состав	Массовая доля веществ, %		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Азотные удобрения				
Аммиачная вода	NH ₃ + H ₂ O	20-21		
Аммиачная селитра	NH ₄ NO ₃	33-35		
Натриевая селитра	NaNO ₃	15-16		
Калиевая селитра	KNO ₃	14-15		
Кальциевая селитра	Ca(NO ₃) ₂	13-15		
Мочевина (карбамид)	(NH ₂) ₂ CO	42-46		
Сульфат аммония	(NH ₄) ₂ SO ₄	20-21		
Хлорид аммония	NH ₄ Cl	24-26		
Фосфорные удобрения				
Суперфосфат простой	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + CaSO ₄		16-20	
Суперфосфат двойной	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O		38-50	
Преципитат	CaHPO ₄ ·H ₂ O		27-40	
Фосфоритная мука	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaF ₂		16-25	
Костная мука	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaF ₂		30-34	
Томас-шлак	Na ₂ O·CaO·P ₂ O ₅		14-20	
Калийные удобрения				
Сильвин	KCl + Примеси			40-51
Сильвинит	KCl + NaCl			12-15
Хлорид калия	KCl			50-62
Сульфат калия	K ₂ SO ₄			48-52
Каинит	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O			10-12
Калимагnezит	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄			24-27
Зола растений	K ₂ CO ₃ и др.			10-40
Сложные и комплексные удобрения				
Аммофос	NH ₄ H ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	10-21	47-52	-
Азофос	NH ₄ NO ₃ + CaHPO ₄ + + NH ₄ H ₂ PO ₄	16	16	16
Нитрофоска	CaHPO ₄ + KCl + Ca(NO ₃) ₂	12-20	10-14	10-21
Нитроаммофоска	NH ₄ NO ₃ + CaHPO ₄ + KCl	14-18	18-22	18-22
Полифосфат аммония	(NH ₄ PO ₃) _n	12-14	68-52	-
Метафосфат калия	(KPO ₃) _n	-	56-60	37-39
Микроудобрения				
Сульфат меди	CuSO ₄ ·5H ₂ O	23-25% Cu		
Сульфат марганца	MnSO ₄ ·7H ₂ O	17-19% Mn		
Сульфат цинка	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	21-22% Zn		
Борная кислота	H ₃ BO ₃	16-17% B		
Сульфат кобальта	CoSO ₄ ·7H ₂ O	17-20% Co		
Молибдат аммония	(NH ₄) ₂ MoO ₄	46-48% Mo		
Пиритные огарки	FeS + Fe ₂ O ₃	40-65% Fe		

Классифицируют удобрения по разным признакам: по агрохимическому назначению (прямые и косвенные удобрения), по

виду и содержанию питательных элементов (азотные, фосфорные, калийные, сложные), по растворимости в почвенных водах, по влиянию на кислотность почвы и т. д. Но наиболее значимой является классификация по видам питательных элементов.

Многие минеральные удобрения, производимые промышленностью в кристаллическом и гранулированном виде, весьма сходны между собой. Поэтому постоянно возникает необходимость в быстром распознавании удобрений, чтобы предотвратить возможные ошибки из-за неверной маркировки удобрений на заводе или потери этикеток при транспортировке.

Схема ускоренного определения удобрений разработана химиками-аграриями (Х. К. Аскарлов и М. М. Гукова) и прошла многолетнюю проверку на практике. Согласно схеме сначала исследуют внешний вид, проводят испытания на растворимость в воде и определяют рН раствора. Например, у хлорида калия KCl мелкие белые кристаллы, у сильвинита крупные разноцветные кристаллы и у калийной соли белые кристаллы с примесью розовых кристаллов. По растворимости удобрения делят на две группы. Дальнейшее распознавание растворимых (азотных и калийных) и плохо растворимых удобрений проводят отдельно. При этом используются пирохимические реакции на раскаленном угле и в пламени спиртовки, проводятся качественные реакции на ионы. Основными реагентами являются растворы $NaOH$, HCl , HNO_3 , $BaCl_2$, $AgNO_3$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ и дифениламина. Простота и доступность метода позволяет даже применять его в полевых условиях.

Анализ микроудобрений производят в той последовательности, которая используется при анализе твердого вещества. При этом вещество переводят в твердый раствор и затем делают качественный на катионы: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и т.д. Если же микроэлементы находятся в анионной форме, например MoO_4^{2-} в $(NH_4)_2MoO_4$, то используют качественные реакции на анионы. В данном случае к молибдату аммония добавляют HNO_3 и растворимый фосфат. При этом образуется характерный желтый осадок фосфоромолибдатного комплекса.

Цель работы: ознакомление студентов со схемой ускоренного качественного анализа минеральных удобрений.

Оборудование: пробирки; стеклянный стакан для водяной бани; стеклянная палочка; капельная пипетка; фарфоровая чаша; спиртовка; нихромовая нить с петлей; держалка или тигельные щипцы; стекло предметное; микроскоп или лупа; электроплитка.

Реактивы: минеральные удобрения для испытаний (мочевина, аммиачная селитра, хлорид аммония, сульфат калия, натриевая селитра, сульфат аммония, аммофос, хлорид калия, преципитат, суперфосфат двойной, суперфосфат простой, нитроаммофоска, кальциевая селитра); раствор гидроксида натрия $NaOH$ (2 М); раствор хлороводородной

кислоты HCl (2 M); раствор азотной кислоты HNO₃ (3 M); раствор хлорида бария BaCl₂ (0,5 н.); раствор нитрата серебра AgNO₃ (0,1 M); смесь раствора дифениламина C₆H₅NHC₆H₅ и концентрированной серной кислоты H₂SO₄; раствор кобальтнитрата натрия Na₃[Co(NO₂)₆] (0,5 н.); кусочек угля древесного; бумага универсальная индикаторная pH 1-10.

Методика выполнения работы.

1. Испытания удобрения на растворимость в воде и определение pH раствора

Вносят в пробирку 7-8 мл дистиллированной воды, 1-2 г удобрения, интенсивно перемешивают в течение 1-2 мин, дают отстояться и определяют, насколько полно растворилось удобрение. Тут же исследуют pH полученного раствора универсальной индикаторной бумагой.

По растворимости удобрения делят на две группы. Первая – хорошо растворимые кристаллы или гранулы (обычно это азотные и калийные удобрения), вторая – плохо растворимые (обычно это фосфорные удобрения, калимагнезит, а также удобрения, содержащие примеси гипса, известняка, отходов различных производств). Следовательно, если удобрение растворилось практически полностью (возможно малое количество осадка из-за технических примесей), то это калийное или азотное удобрение, если растворилось частично – это удобрение фосфорное или смешанное.

Полезную информацию дает pH полученного раствора. Если среда раствора близка к нейтральной, то это может быть калиевая, натриевая или кальциевая селитры, мочевины, хлорид- или сульфатсодержащая соль калия. Если среда кислая, то это может быть удобрение в аммонийной форме: NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄H₂PO₄. Более кислую среду (до pH 2-3) имеют растворы суперфосфатов из-за примесей серной и фосфорной кислоты, оставшихся в удобрениях при их производстве. Если среда щелочная, это может быть метафосфат калия, древесная зола или шлак доменного металлургического производства.

Если удобрение растворилось в воде практически полностью, то дальнейшее распознавание проводят по варианту «А», а раствор оставляют для последующих опытов. Распознавание плохорастворимых удобрений проводят по варианту «Б».

2. Вариант «А». Распознавание растворимых (азотных и калийных) удобрений

Азотные удобрения могут содержать азот в аммонийной (NH₄⁺), нитратной (NO₃⁻) и амидной формах (например, мочевины CO(NH₂)₂). Эти формы можно легко отличить по их реакции с тлеющим углем и раствором NaOH.

А) Реакция с тлеющим углем. Древесный уголь размером примерно 2 x 2 см (желательно плоской формы или с небольшим углублением) закрепляют в держалке и вносят в пламя спиртовки. Когда уголь станет интенсивно тлеть, в центр его поверхности насыпают небольшое количество исследуемых кристаллов или гранул. Если удобрение вспыхивает или сгорает, а уголь при этом раскаляется, то это одна из селитр. Причем каждая селитра разлагается с некоторыми отличиями. Аммиачная селитра NH_4NO_3 вспыхивает и сгорает бесцветным пламенем. Иногда за счет примесей она кипит и выделяет белый дым с запахом аммиака. Натриевая селитра NaNO_3 вспыхивает и быстро сгорает желто-оранжевым пламенем. Калийная селитра KNO_3 вспыхивает и быстро сгорает фиолетовым пламенем. Кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ после разложения оставляет на угле белый налет CaO . Хлорид и сульфат аммония, аммофос и мочевины на раскаленном угле плавятся, разлагаются и дымят, выделяя NH_3 , который у этих соединений (кроме NH_4Cl) легко определяется по запаху. Уголь при этом гаснет. Если же на раскаленном угле удобрение остается без изменений и слегка потрескивает, то это одно из калийных удобрений.

Таким образом, реакция с тлеющим углем уже позволяет сделать предварительные суждения о составе удобрения.

Б) Реакция со щелочью. Азотные и сложные удобрения, содержащие азот в аммонийной форме (NH_4^+), легко отличить по реакции со щелочью, при действии которой выделяется NH_3 .

Помещают в пробирку 1-2 мл полученного ранее раствора удобрения, добавляют 1-2 мл раствора едкого натра, перемешивают, слегка нагревают на водяной бане и проверяют на запах. Аммиачная селитра, хлорид и сульфат аммония, а также аммофосы при действии щелочи выделяют аммиак, который определяется по запаху или посинению универсальной индикаторной бумаги. Селитры, мочевины и калийные соли при действии щелочи не выделяют аммиак. В этом их четкое отличие от соединений аммония.

В) Реакция с хлоридом бария BaCl_2 . В пробирку помещают прозрачный водный раствор удобрения и добавляют туда несколько капель раствора BaCl_2 . Встряхивают содержимое пробирки. Сульфаты аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и калия K_2SO_4 , а также калимагнезит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ образуют белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в HCl . Проверяют действие соляной кислоты на полученный осадок. Аммофосы тоже образуют с BaCl_2 белый осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, но он легко растворяется в HCl .

Г) Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . В пробирку помещают 1 мл раствора удобрения и добавляют несколько капель раствора AgNO_3 , встряхивают. При наличии в удобрениях хлорид-иона (сильвин, сильвинит, хлорид калия, хлорид аммония) выпадает белый осадок AgCl , нерастворимый в азотной кислоте. Выпадение желтого

осадка Ag_3PO_4 , растворимого в HNO_3 , или пожелтение раствора указывают на присутствие фосфат иона, что характерно для аммофоса и других фосфорных удобрений. Проверяют действие HNO_3 на полученный осадок фосфата серебра. Надо учесть, что при больших концентрациях сульфатсодержащие удобрения (сульфат аммония и калия, а также калимагнезит) тоже могут дать с AgNO_3 белый осадок Ag_2SO_4 . Но он легко растворяется в азотной кислоте.

В отличие от хлорид- и фосфатсодержащих удобрений селитры и мочевины с нитратом серебра осадка не образует.

Д) Окрашивание пламени спиртовки. Помещают исследуемое удобрение в фарфоровую чашу и измельчают концом стеклянной палочки. Небольшое количество измельченного удобрения на кончике нихромовой петли вносят в пламя спиртовки. В присутствии солей натрия пламя окрашивается в желтый цвет, соли калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет.

Е) Реакция с дифениламином (на нитрат-ионы NO_3^-). На предметное стекло помещают 1 каплю раствора удобрения, добавляют 1 каплю раствора дифениламина. Появление интенсивно-синего окрашивания указывает на то, что в состав удобрения входят нитрат-ионы (селитры, нитрофосы, нитрофоски, азофоски).

Ж) Реакция с кобальтнитритом натрия (на ионы K^+). На предметное стекло помещают 1 каплю раствора удобрения, добавляют 1 каплю раствора кобальтнитрита натрия. Появление характерного желтого осадка кобальтнитрита калия-натрия говорит о том, что в состав удобрения входят ионы калия (сильвин, сильвинит, хлорид калия, каинит, калимагнезит, азофоски, нитрофоски и т.д.).

Распознавание анализируемых удобрений по таблице 3.

3. Вариант «Б». Распознавание плохо растворимых удобрений

Плохо растворяются в воде большинство фосфорных удобрений и те сложные удобрения, которые содержат одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты кальция, а также примеси известняка, гипса, доломита и т. д. Это суперфосфаты (простой и двойной) и преципитат – аморфные порошки серовато-белого цвета (или гранулы), фосфоритная мука и фосфатсодержащие шлаки (томас-шлак) – порошки (или гранулы) землисто-серого цвета, различные азофоски, нитрофоски и аммофоски.

Прежде чем анализировать эти удобрения, устанавливают их склонность к растворимости в воде и рН полученных растворов. Эта информация может оказаться полезной при окончательном суждении о составе удобрения. Так, например, преципитат, фосфоритная мука и томас-шлак практически нерастворимы в воде, а двойной суперфосфат и калимагнезит частично растворяются. Причем растворы преципитата, фосфоритной муки и калимагнезита – нейтральны, раствор томас-шлака

слегка щелочной, а растворы суперфосфатов кислые за счет оставшихся в удобрениях при их изготовлении кислот. Таким образом, реакция среды в растворе фосфорного удобрения позволяет надежно различать томас-шлак, преципитат и суперфосфаты.

Таблица 3 - Распознавание калийных и азотных удобрений

Удобрения	Внешний вид	Продукты реакций				
		окраска пламени	горение на угле	NaOH	AgNO ₃	BaCl ₂
Нитроаммофоска	кристаллы	без изменения	белый дым, запах NH ₃	запах NH ₃	желтеет	белый осадок
NH ₄ Cl	белые кристаллы	без изменения	расплав, дым, запах NH ₃	запах NH ₃	белый осадок	нет осадка
K ₂ SO ₄	белые кристаллы	фиолетовая	треск	без запаха	муть	белый осадок
KNO ₃	белые кристаллы	фиолетовая	вспышка	без запаха	нет осадка	нет осадка
NaNO ₃	кристаллы	желтая	вспышка	без запаха	нет осадка	нет осадка
(NH ₄) ₂ SO ₄	кристаллы	без изменения	расплав, дым, запах NH ₃	запах NH ₃	белый осадок	белый осадок
KCl	мелкие белые кристаллы	фиолетовая	треск	без запаха	белый осадок	муть
Ca(NO ₃) ₂	кристаллы	без изменения	белый налет	без запаха	нет осадка	нет осадка
Аммофос	кристаллы	без изменения	расплав	запах NH ₃	желтеет	белый осадок
NH ₄ NO ₃	кристаллы	без изменения	вспышка	запах NH ₃	нет осадка	нет осадка
CO(NH ₂) ₂	кристаллы или гранулы	без изменения	расплав, дым, запах NH ₃	без запаха	нет осадка	нет осадка

Дальнейшее распознавание ведут в отдельных пробирках с помощью следующих реакций.

А) Реакция с соляной кислотой HCl. Вносят в пробирку примерно 1-2 г сухого удобрения, добавляют 1 мл раствора HCl, встряхивают и наблюдают за поведением удобрения. Если удобрение вскипает, то это томас-шлак или фосфорное удобрение со значительной примесью известняка (так называемое известковое удобрение). Если вскипания нет, то это калимагнезит, преципитат, фосфоритная мука или суперфосфат. Томас-шлак при растворении в кислоте всегда выделяет

сероводород, который легко обнаруживается по запаху, что позволяет его идентифицировать.

Б) Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . К 1-2 мл полученного ранее водного раствора удобрения добавляют 2-3 капли раствора AgNO_3 . Перемешивают и обращают внимание на цвет и массу осадка. Если удобрение – суперфосфат, который частично растворим в воде, то образуется заметное количество желтого осадка Ag_3PO_4 . Если удобрение – преципитат, малорастворимый в воде, то осадка образуется мало и за счет него раствор лишь слегка окрашивается в желтый цвет. Если удобрение – калимагnezит или фосфоритная мука, практически нерастворимые в воде, то желтого осадка и окрашивания раствора наблюдаться не будет. Ag_3PO_4 растворим в азотной кислоте, и, чтобы убедиться, что образовался именно он, проверяют растворимость осадка в HNO_3 .

В) Реакция с хлоридом бария BaCl_2 . К 1-2 мл полученного ранее водного раствора удобрения добавляют несколько капель раствора BaCl_2 . Если удобрение содержит суперфосфат или преципитат, то образуется белый осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворимый в кислотах. Если удобрение калимагnezит, то образуется белый осадок BaSO_4 нерастворимый в кислотах. Проверяют растворимость полученного осадка в HCl и делают вывод. Если удобрение – фосфоритная мука, то осадка вообще не будет.

Распознавание плохорастворимых удобрений производят согласно таблице 4.

Таблица 4 - Распознавание плохорастворимых удобрений

Удобрения	Продукты реакций				
	горение на угле	pH раствора	HCl	AgNO_3	BaCl_2
Суперфосфат	без изменения	кислый	не вскипает	желтеет раствор и осадок	белый осадок
Преципитат	без изменения	нейтральный	не вскипает	желтеет осадок	белый осадок

При проведении анализа нельзя брать сухие минеральные удобрения голыми руками и пробовать их на вкус или на ощупь. Их следует брать специальными лопатками.

Обработка результатов:

Все полученные при исследовании результаты заносят в табл. 5, чтобы на основании их детального анализа сделать верное заключение о составе удобрения.

Таблица 5 - Результаты исследований удобрений

Вид и запах	Растворимость в воде, рН	Отношение к тлеющему углю	Реакция с NaOH	Реакция с BaCl ₂ и HCl	Реакция с AgNO ₃ и HNO ₃

Задания:

- 1 Проведите реакций для обнаружения аниона NO₃⁻.
- 2 Проведите реакций для обнаружения катиона K⁺.

Контрольные вопросы:

- 1 Какие виды минеральных удобрений выпускаются в Казахстане?
- 2 Почему в последнее время довольно часто добавляют в удобрения CaCO₃ и MgCO₃? Какой реакцией обнаруживают эту примесь карбонатов?
- 3 В каких двух формах может находиться азот в минеральных удобрениях?
- 4 С какой целью проводят испытания удобрений на растворимость в воде?
- 5 Как в полевых условиях различить калиевую, кальциевую и аммонийные селитры с помощью тлеющего угля из костра?
- 6 Какой катион можно открыть с помощью едкого натра? Какие минеральные удобрения его содержат?
- 7 Для чего проводят реакцию раствора минерального удобрения с BaCl₂ и HCl?
- 8 Для чего проводят реакцию раствора минерального удобрения с AgNO₃ и HNO₃?
- 9 Чем отличается томас-шлак от всех других удобрений? Какой реакцией его идентифицируют?

Литература:

- 1 Крешков, А.П. Основы аналитической химии: в 3 ч. Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ : учеб. для вузов / А.П. Крешков. – 4-е изд., перераб. – М. : Химия, 1976. – 472 с.
- 2 Пискарева, С.К. Аналитическая химия : учеб. для сред. спец. учеб. заведений / С.К. Пискарева, К.М. Барашков, К.М. Ольшанова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1994. – 383 с.
- 3 Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ : учеб. для студентов вузов фарм. и нехим. спец. / Ю.Я. Харитонов. – 3-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2005. – 559 с.

4 Гильманшина, С.И. Основы аналитической химии. Курс лекций : учеб. пособие для студентов вузов / С.И. Гильманшина. – 2-е изд. – СПб. : Питер, 2006. – 224 с.

Практическая работа № 3

Тема: Получение и анализ двойного суперфосфата

Двойной суперфосфат получают фосфорнокислотным разложением не содержащего фтора трикальцийфосфата (ТКФ):



Реакция, выражаемая этим суммарным уравнением, представляет гетерогенную некаталитическую экзотермическую реакцию, протекающую в системе «жидкость - твердое вещество». Процесс разложения ТКФ идет через стадию насыщения фосфорной кислоты образующимся при реакции дигидрофосфатом кальция. Из образовавшегося раствора кристаллизуется твердая фаза, состав которой зависит от соотношения ТКФ и фосфорной кислоты, концентрации кислоты и температуры. В зависимости от этих условий в твердую фазу входят в различных соотношениях безводный дигидрофосфат кальция, моногидрат дигидрофосфата кальция и безводный гидрофосфат кальция. Жидкая фаза состоит из фосфорной кислоты, содержание которой в системе зависит от соотношения взятых реагентов.

Для получения достаточно подвижной и однородной пульпы в работе используют фосфорную кислоту концентрацией 0,55 мас. долей, что отвечает 0,399 мас. долей P_2O_5 . Изменение температуры в пределах 40-70°C не влияет существенно на скорость разложения ТКФ, однако при более высокой температуре ускоряется процесс схватывания и затвердевания продукта.

При стехиометрическом соотношении компонентов степень разложения ТКФ не превышает 0,7-0,8 дол.ед., поэтому для повышения ее требуется длительная выдержка реакционной массы. На практике применяют некоторый избыток (до 10%) фосфорной кислоты сверх стехиометрического количества. В этих условиях реакция протекает преимущественно по уравнению:



Продукт представляет почти чистый моногидрат дигидрофосфата кальция с незначительной примесью свободной фосфорной кислоты и не вошедшего в реакцию ТКФ.

Цель работы: моделирование камерного процесса получения двойного суперфосфата и определение в нем водорастворимой части и нерастворимого остатка.

Оборудование: машина для встряхивания (качалка), электрофотокolorиметр ФЭК-М, воронка Бюхнера, термометр на 150°С, фарфоровая ступка, фарфоровые чашки, градуированная пипетка с ценой деления 0,1 мл, мерные колбы, конические колбы, стеклянная банка на 500 мл.

Реактивы: трикальцийфосфат, фосфорная кислота концентрацией 0,55 мас.долей, реактивы для приготовления рабочих растворов для колориметрического определения, ацетат натрия (раствор концентрацией 0,23 мас.долей).

Стандартный раствор однозамещенного фосфата калия. В мерной колбе на 1000 мл растворяют в дистиллированной воде 1,917 г однозамещенного фосфата калия, добавляют 10 мл серной кислоты (плотность - 1,84 г/мл), доводят содержимое колбы до метки и перемешивают. В 1 мг полученного стандартного раствора содержится 1,0 мг P₂O₅.

Восстанавливающий раствор. В мерной колбе на 1000 мл растворяют в 500 мл дистиллированной воды 10 г кристаллического сульфита натрия, 2 г метола и 30 г бисульфита натрия, доводят содержимое колбы до метки, перемешивают и фильтруют.

Раствор молибдата аммония. В мерной колбе на 1000 мл растворяют в 500 мл серной кислоты концентрацией 5 моль/л 50 г молибдата аммония (NH₄)₆MoO₂₄·4H₂O, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой и фильтруют.

Методика выполнения работы. Выполнение работы включает следующие операции. Приготовление рабочих растворов (см.выше). Расчет навески ТКФ и количества фосфорной кислоты. Проведение реакции. Определение водорастворимой P₂O₅. Определение нерастворимого остатка. Расчеты и оформление результатов. Качественный анализ ТКФ и водной вытяжки.

Расчет навески ТКФ и количества фосфорной кислоты. Навеску ТКФ и количество фосфорной кислоты для ее разложения рассчитывают исходя из заданной навески чистого (100% -ного) ТКФ, содержания P₂O₅ в нем, концентрации и избытка фосфорной кислоты. Так, если масса 100%-ной соли составляет 5 г, то навеска технического ТКФ определится как:

$$m_{\text{ф}} = 5 / A$$

где A - содержание Ca₃(PO₄)₂ в техническом ТКФ, мас. долей.

Так, например, если в работе используется технический ТКФ, содержащий 0,403 мас. доли P_2O_5 , то содержание $Ca_3(PO_4)_2$ в нем равно 0,63 мас.доли.

Количество фосфорной кислоты для разложения рассчитанной навески технического ТКФ определяют по уравнению разложения, но берут с избытком, исходя из мольного отношения $H_3PO_4:TKF = 5:1$. Тогда масса моногидрата фосфорной кислоты составит:

$$m_M = 5 \cdot 98 \cdot 5 / 310 = 7,9 \text{ г}$$

где 5 - масса 100%-ной соли $Ca_3(PO_4)_2$, г;

98 - молярная масса фосфорной кислоты;

310 - молярная масса ТКФ;

5 - мольный избыток фосфорной кислоты по отношению к ТКФ.

Если концентрация фосфорной кислоты составляет В масс. долей, то масса ее:

$$m_k = m_M / B$$

Объем фосфорной кислоты для разложения ТКФ определится как:

$$V_k = m_k / \rho_k$$

где V_k - объем кислоты, мл;

m_k - масса кислоты, г;

ρ_k - плотность кислоты, г/мл. Для фосфорной кислоты концентрацией 0,55 мас.долей применяемой в работе $\rho_k = 1,379$ г/мл.

Если в работе используется кислота другой концентрации, в расчетные формулы вносят соответствующие коррективы.

Проведение реакции. Отвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г навеску предварительно тщательно растертого в ступке ТКФ. В фарфоровую чашку, взвешенную на технических весах, отмеривают градуированной пипеткой рассчитанный объем фосфорной кислоты и нагревают ее в сушильном шкафу до 50-60°C, поместив шарик термометра в жидкость. Чашку с нагретой кислотой вынимают из шкафа, устанавливают на столе и постепенно, в течение 2-3 минут, добавляют к кислоте навеску ТКФ, непрерывно перемешивая и растирая массу стеклянной лопаткой. Наблюдают происходящие при этом изменения консистенции реакционной массы.

После того как весь ТКФ добавлен, чашку вновь помещают в сушильный шкаф и нагревают в течение 60 минут при 95-100°C. Периодически, через каждые 10-15 минут, чашку вынимают из шкафа и растирают массу в ней в начале нагревания стеклянной лопаткой, а после затвердевания пестиком. По окончании нагревания чашку вынимают из

шкафа, дают охладиться, счищают в нее продукт с лопатки и пестика и взвешивают.

Определение водорастворимой P_2O_5 . В полученном продукте фосфор содержится в виде дигидрофосфата кальция и свободной фосфорной кислоты, составляющих в сумме так называемую *водорастворимую* P_2O_5 , и нерастворимого остатка в виде не вошедшего в реакцию ТКФ. Их содержание определяют непосредственно после охлаждения и взвешивания полученного продукта и после хранения при комнатной температуре в течение двух недель.

Для определения водорастворимой P_2O_5 предварительно готовят водную вытяжку. Для этого навеску продукта 2,0-2,5 г, взятую на аналитических весах, помещают в банку на 500 мл и *сразу* заливают в нее 200 мл дистиллированной воды. Банку закрывают пробкой и встряхивают сначала вручную, а затем в течение 10 минут на машине для встряхивания до полного растворения осадка.

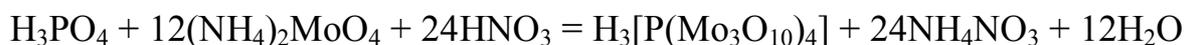
Бумажный фильтр помещают в фарфоровую чашку, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают вместе с чашкой на аналитических весах. Фильтр помещают в воронку Бюхнера, смачивают водой и тщательно присасывают. Не выключая насос, выливают на фильтр жидкость из банки, смывая осадок со стенок фильтратом. Если фильтрат мутный, фильтрование повторяют через тот же фильтр. Фильтрат переносят в мерную колбу на 250 мл, осадок на фильтре промывают небольшим количеством дистиллированной воды, добавляют промывные воды к фильтрату, доводят содержимое колбы до метки и перемешивают.

В водную вытяжку из полученного продукта переходят дигидрофосфат кальция и свободная фосфорная кислота. Суммарное содержимое их определяют на фотоэлектроколориметре ФЭК-М, для чего предварительно строят калибровочную кривую.

Для построения *калибровочной кривой*, то есть определения *углового коэффициента*, в мерную колбу на 250 мл отбирают пипеткой 12,5 мл стандартного раствора дигидрофосфата калия (см. выше), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В пять мерных колб на 100 мл вносят пипеткой соответственно 5; 10; 20; 30 и 40 мл полученного раствора, добавляют мерным цилиндром дистиллированную воду до объема 50 мл, 5 мл восстанавливающего раствора и 10 мл раствора молибдата аммония и оставляют на 15 минут. Затем приливают в каждую колбу по 20 мл раствора ацетата натрия, доводят до метки водой и перемешивают. Получают пять растворов, содержащих, соответственно, 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 миллиграмм P_2O_5 в 100 мл.

Интенсивность окраски полученных растворов измеряют на ФЭК-М при красном светофильтре, начиная измерение с раствора наибольшей концентрации, то есть 2,0 мг на 100 мл. При измерении используют кювету с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

Измеряемая синяя окраска раствора обусловлена образованием в нем фосфорномолибденовой гетерополикислоты. Фосфорная кислота и ее соли образуют с молибдатом аммония в кислой среде комплексное соединение, α -форма которого окрашена в лимонно-желтый цвет:



В присутствии восстановителей α -форма переходит в устойчивую β -форму, окрашивающую раствор в синий цвет:



где В - восстановитель.

Интенсивность синей окраски раствора пропорциональна содержанию в ней фосфора или, что то же, P_2O_5 .

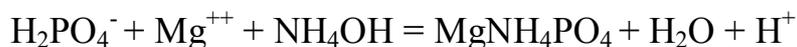
По полученным пяти точкам строят на миллиметровой бумаге в координатах «оптическая плотность - концентрация P_2O_5 » калибровочную кривую. При этом по оси абсцисс откладывают концентрацию P_2O_5 в мг/мл, а по оси ординат - оптическую плотность (D) колориметрируемого раствора.

Колориметрирование водной вытяжки. В две мерные колбы на 100 мл отбирают из колбы с водной вытяжкой по 1 мл раствора, добавляют в каждую из них 50 мл дистиллированной воды, 25 мл восстанавливающего раствора, 5 мл раствора молибдата аммония и оставляют стоять 10 минут. Затем приливают 10 мл раствора ацетата натрия, доводят содержимое колб дистиллированной водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученных проб на ФЭК-М при красном светофильтре в кювете с расстоянием между гранями 10 мм. Для полученных значений плотности (D) определяют по калибровочной кривой содержание водорастворимой P_2O_5 в пробах в мг/мл и берут среднее из двух проб.

Определение нерастворимого остатка. Промытый остаток на фильтре после отделения водной вытяжки переносят вместе с фильтром в ту же фарфоровую чашку, помещают в сушильный шкаф и высушивают при 130°C до постоянного веса, проводя повторные взвешивания после 15 минут сушки.

Качественный анализ ТКФ и продукта реакции. Цель фосфорнокислотного разложения ТКФ - превращение его в водорастворимый дигидрофосфат кальция. Для доказательства этого превращения проводят качественный анализ водной вытяжки из полученного продукта и исходного ТКФ на содержание в них ионов PO_4^{-3} и H_2PO_4^- .

Качественной реакцией на эти ионы служит образование осадка двойного фосфата магния и аммония при действии магниезальной смеси:



Магнезиальную смесь готовят так: к раствору хлорида магния концентрацией 0,25 моль/л добавляют раствор аммиака до помутнения и приливают несколько капель раствора хлорида аммония до растворения мути.

Для анализа небольшое количество (на кончике шпателя) ТКФ обрабатывают в пробирке 5 мл дистиллированной воды и фильтруют. В две пробирки наливают по 2 мл магниезальной смеси и приливают в одну из них 5-10 капель фильтрата, а в другую – 5-10 капель водной вытяжки. Наблюдают образование белого осадка в одной из пробирок.

Расчеты и оформление результатов. По полученным в работе результатам рассчитывают: выход двойного суперфосфата, степень разложения ТКФ, состав полученного продукта.

Количественным показателем процесса фосфорнокислотного разложения ТКФ является выход двойного суперфосфата в расчете на массу введенных в реакцию компонентов сырья и выход в долях единицы от теоретического количества его.

Выход в расчете на массу введенных компонентов определяют как:

$$\eta_1 = m_{\text{сф}} / m_{\text{с}} \quad (1)$$

Выход от теоретического количества продукта:

$$\eta_2 = m_{\text{сф}} / m_{\text{т}} \quad (2)$$

где $m_{\text{сф}}$ – масса полученного продукта, г;

$m_{\text{с}}$ – масса ТКФ и фосфорной кислоты, взятых для реакции, г;

$m_{\text{т}}$ – масса двойного суперфосфата, эквивалентная массе 100%-го ТКФ в навеске сырья для реакции, г. Она равна

$$m_{\text{т}} = 5 \cdot M_1 \cdot 3 / M_2$$

где 5 – масса 100%-ного ТКФ в навеске сырья, г;

$M_1 = 252$ – молярная масса моногидрата дигидрофосфата кальция;

$M_2 = 310$ – молярная масса ТКФ.

Подставив в (2) значения этих величин, получим расчетную формулу для определения выхода:

$$\eta_2 = 0,082 m_{\text{сф}} \quad (2a)$$

Степень разложения ТКФ, характеризующая полноту протекания реакции, определяют как отношение содержания растворимой P_2O_5 в полученном продукте к общему содержанию P_2O_5 в нем, выраженных в массовых долях:

$$X = P_{2O_5(B)} / P_{2O_5} \quad (3)$$

Содержание водорастворимой части, то есть суммы H_2PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$, выраженной в массовых долях P_2O_5 , рассчитывают по формуле:

$$P_{2O_5(B)} = m_{\text{вр}} / m_{\text{сф}} \quad (4)$$

где $m_{\text{сф}}$ – масса навески суперфосфата для анализа, г;
 $m_{\text{вр}}$ – масса водорастворимой части суперфосфата, выраженная в P_2O_5 , определяемая по результатам колориметрирования водной вытяжки, г:

$$m_{\text{вр}} = C \cdot V / 1000$$

где $V = 250$ – объем мерной колбы с водной вытяжкой, мл;
 C – концентрация P_2O_5 , найденная по калибровочной кривой, мг/мл.

Подставив значение $m_{\text{вр}}$ в (4), получим:

$$P_{2O_5(B)} = C / 4 \cdot m_{\text{сф}}$$

Общее содержание P_2O_5 в двойном суперфосфате в массовых долях рассчитывают, пренебрегая потерями при анализе, по формуле:

$$P_{2O_5} = m_{\text{ф}} \cdot B / m_{\text{сф}} \quad (5)$$

где $m_{\text{ф}}$ - масса навески технического ТКФ, г;
 B - содержание P_2O_5 в техническом ТКФ, мас.долей;
 $m_{\text{сф}}$ - масса суперфосфата, г.

Подставив (4) и (5) в (3), получим формулу для расчета степени разложения ТКФ, фосфорной кислотой:

$$X = C / 4 \cdot m_{\text{ф}} \cdot B \quad (6)$$

Содержание нерастворимого остатка в двойном суперфосфате рассчитывают по формуле:

$$НО = m_{ост} / m_{сф} \quad (7)$$

где НО - содержание нерастворимого остатка, мас. долей;

$m_{ост}$ - масса остатка после сушки, г;

$m_{сф}$ - масса навески суперфосфата для анализа, г.

Полученные в работе результаты оформляют в виде таблицы 6.

Таблица 6 – Характеристика ТКФ и двойного суперфосфата

Данные о сырье				Состав двойного суперфосфата масс.дол.				Показатели, дол.ед		
$m_{ф}, г$	А	В	$V_{кис}, мл$	P_2O_5	$P_2O_5 (в)$	НО	C <i>мг/мл</i>	η_1	η_2	Х

Задания:

1 Напишите уравнение реакций разложения трикальцийфосфата фосфорной кислотой

Контрольные вопросы:

1 Расскажите об основных свойствах и применении двойного суперфосфата

2 Как влияет концентрация и норма фосфорной кислоты на скорость разложения фосфата фосфорной кислотой?

3 Почему в процессе выпарки суперфосфатной пульпы степень разложения фосфата повышается?

4 В чем преимущество технологической схемы производства двойного суперфосфата с аппаратом БГС?

5 Как устроен аппарат БГС? Каким образом в нем проводят гранулирование и сушку продукта?

Литература:

1 Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений /М.Е. Позин. – М. : Химия, 1989. – 352 с.

2 Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии /Р.С.Соколов. - М. : Гуманитар.изд.центр ВЛАДОС, 2004. – 271 с.

3 Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М. : Химия, 1987. – 464 с.

4 Пискарева, С.К. Аналитическая химия / С.К. Пискарева. – М. : Высш. шк., 1994. – 384 с.

Практическая работа № 4

Тема: Получение преципитата

Преципитат – это фосфорное удобрение, называемое в промышленности и в сельском хозяйстве дикальцийфосфатом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат гидроортофосфата кальция). Содержит в цитратнорастворимой форме P_2O_5 (до 41,27 % P_2O_5). Цитратнорастворимая форма легко усваивается растениями.

Представляет собой кристаллический порошок белого или кремового цвета. Практически негигроскопичен, не слеживается, обладает хорошей рассеиваемостью. Благодаря хорошим физическим свойствам и высокой агрохимической активности может использоваться на большинстве почв. Применяется также для получения смешанных удобрений.

Несмотря на то, что дикальцийфосфат и является эффективным удобрением, для этой цели его специально не производят, так как фосфорную кислоту выгоднее перерабатывать в двойной суперфосфат, в котором часть P_2O_5 извлекается из фосфорита, и поэтому стоимость P_2O_5 в двойном суперфосфате значительно меньше, чем в дикальцийфосфате.

Удобрительный преципитат получают при утилизации слабых фосфорнокислотных растворов, например являющихся отходом производства желатина на костеперерабатывающих заводах.

Преципитат получают осаждением (преципитированием) фосфорнокислотных растворов известковым молоком или водной суспензией измельченного известняка с последующим отфильтровыванием, сушкой и измельчением.

Преципитирование – это процесс нейтрализации фосфорной кислоты известью, известняком, в результате чего происходит осаждение преципитата.

Цель работы: познакомиться с производством и условиями получения преципитата. Получить на лабораторной установке преципитат нейтрализацией фосфорной кислоты известковым молоком. Выполнить анализ готового продукта на определение общего и цитратнорастворимого P_2O_5 .

Оборудование: установка для получения преципитата; фарфоровый стакан на 2 дм³; стеклянный стакан на 250 см³; аналитические и теххимические весы; набор ареометров; мерный цилиндр на 100 см³; капельная воронка; фильтр «синяя лента»; термометр.

Реактивы: H_3PO_4 (конц.); CaCO_3 (крист.); CaO (крист.); вода дистиллированная.

Методика выполнения работы.

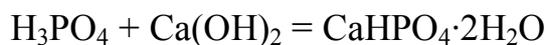
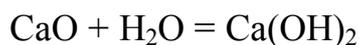
Получение преципитата. Получение преципитата в лабораторных условиях сводится к нейтрализации фосфорной кислоты известковым

молоком или известняком с определением основных технологических показателей процесса – коэффициентов *осаждения*, т.е. общего перехода P_2O_5 из раствора в осадок и *преципитирования*, т.е. степени перехода P_2O_5 в преципитат, а также *количества* преципитата.

Порядок выполнения работы

До начала выполнения опыта рассчитывают необходимое количество известкового молока (известняка) для переработки заданного количества фосфорной кислоты.

Расчет проводят по следующим уравнениям реакций:



Для расчёта используют следующие данные:

1. Масса H_3PO_4 – 100 г.
2. Концентрация H_3PO_4 – 85 %.
3. Плотность 85 %-й H_3PO_4 – 1,690 г/см³.
4. Концентрация раствора $Ca(OH)_2$ – 92,65 г/дм³.
5. Плотность раствора $Ca(OH)_2$ – 1,054 г/см³.
6. Избыток $Ca(OH)_2$ – 1,5.

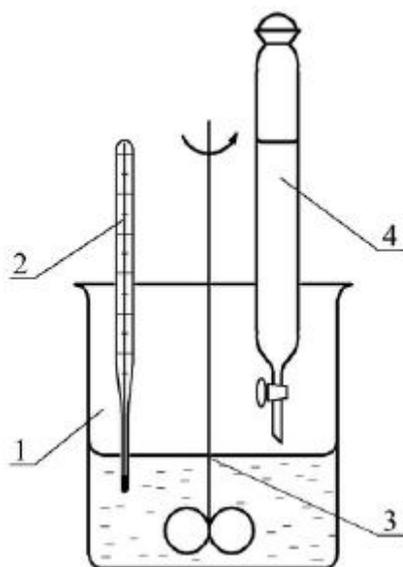
Приготовление известкового молока.

В фарфоровый стакан на 2 дм³, снабженный мешалкой, вливают сначала небольшое количество воды $\approx 150-200$ см³ и при вращающейся мешалке всыпают 7-15 г извести CaO . Каждые 5 мин возобновляют загрузку воды и извести с таким расчетом, чтобы вся операция была закончена в течение 30-40 минут. Общее количество приготовленного известкового молока должно быть несколько больше рассчитанного количества.

Пробу известкового молока анализируют на содержание CaO титрованием пробы кислотой или *ареометрически*. Количество известкового молока, необходимое для проведения опыта, определяют в зависимости от концентрации и отмеряют в мерный цилиндр на 1 дм³.

Получение преципитата.

Получение преципитата осуществляется на установке, схема которой представлена на рис. 1.



1 – фарфоровый стакан; 2 – термометр; 3 – мешалка; 4 – капельная воронка

Рисунок 1 - Схема установки для получения преципитата

В фарфоровый стакан 1, снабженный термометром 2 и используемый в качестве реактора для получения преципитата, вносят мерным цилиндром на 100 см^3 рассчитанное количество H_3PO_4 (в зависимости от концентрации). Включают мешалку 3, после чего начинают вводить в реактор известковое молоко. Подачу известкового молока осуществляют при помощи капельной воронки 4, куда время от времени наливают суспензию из стакана с мешалкой, со скоростью $10\text{-}15 \text{ см}^3/\text{мин}$. Преципитирование проводят в течение $1\text{-}1,5$ ч.

Медленное приливание известкового молока необходимо для предотвращения образования ортофосфата кальция и резкого повышения температуры, а также для получения более крупнокристаллического осадка преципитата. Процесс преципитирования проводят при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

После введения всего необходимого количества известкового молока продолжают перемешивание пульпы еще в течение 30 минут. По истечении указанного времени пульпу переносят на воронку Бюхнера и отфильтровывают раствор от осадка под небольшим разрежением.

Осадок промывают несколько раз водой, взвешивают во влажном состоянии, после чего его высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Определяют содержание влаги в преципитате и практический выход продукта.

Получение преципитата из известняка.

При преципитировании фосфорной кислоты при помощи известняка, применяется более концентрированная суспензия $\approx 150-250 \text{ г/дм}^3$, чем известковое молоко. Известняковую пульпу следует приливать в реакционный стакан медленно – из расчета проведения опыта в течение 4-4,5 ч. Известняк применяется с содержанием $\text{CaCO}_3 \approx 95 \%$. Фосфорную кислоту берут с концентрацией 10-15 %, а в некоторых опытах возможно применение кислоты с содержанием 5-10 % P_2O_5 или 40-50 % P_2O_5 .

При применении кислоты, содержащей значительное количество фтора ($\geq 1\%$), рекомендуется процесс проводить в две стадии. Вначале около 70 % P_2O_5 кислоты осаждают известняком, а затем остальное количество – известковым молоком. В этих условиях исключается возможность образования к концу процесса тонкодисперсного осадка.

Задания:

- 1 Напишите суммарное уравнение реакций преципитирования
- 2 В высушенном продукте определите содержание цитратнорастворимого P_2O_5 .

Контрольные вопросы:

- 1 Расскажите об основных свойствах и применении преципитата.
- 2 Что такое преципитирование?
- 3 Как получают преципитат? Что является сырьём для его получения?
- 4 Какие способы получения преципитата нашли применение в промышленном производстве?
- 5 Почему преципитирование ведут при строго определённом pH? Каково его значение?
- 6 Как влияют на процесс получения преципитата примеси, содержащиеся в фосфорной кислоте?
- 7 К какому типу минеральных удобрений принадлежит преципитат? Дайте общую схему классификации минеральных удобрений.

Литература:

- 1 Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – М. : Химия, 1989. – 352 с.
- 2 Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / под ред. М.Е. Позина. – Л. : Химия, 1980. – 380 с.
- 3 Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М. : Химия, 1987. – 464 с.
- 4 Кельман, Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Ф.Н. Кельман, Е.Б. Бруцкус, Р.Х. Ошерович. – М. : Химия, 1985. – 392 с.

Практическая работа № 5

Тема: Получение и анализ азотнокислотной вытяжки

Разложение фосфатов минеральными кислотами является одной из стадий получения комплексных минеральных удобрений. Способы получения этих удобрений условно делятся на две основные группы:

- способы, базирующиеся на использовании фосфорных кислот;
- способы, основанные на азотнокислотном или сернокислотном разложении фосфатов.

Использование азотной кислоты даёт ряд преимуществ:

- 1) достигается высокая степень разложения сырья;
- 2) сокращается время процесса;
- 3) не происходит кристаллизация образующихся продуктов реакции, что имеет место при использовании серной кислоты;
- 4) азотная кислота вносит в конечный продукт важный элемент – азот, являющийся одним из главных компонентов в сложных удобрениях.

Азотнокислотное разложение фосфатов также относится к совершенным технологическим процессам, в которых осуществляется комплексное использование сырья.

Разложение природных фосфатов проводят при температуре 45-50°C, которая является оптимальной. При температуре ниже 45°C разложение замедляется, при температуре выше 50°C снижается вязкость раствора, улучшаются условия диффузии и скорость разложения увеличивается, но также резко усиливается коррозия аппаратуры. Оптимальная температура поддерживается в основном за счёт теплового эффекта реакции.

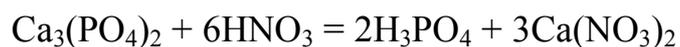
На практике используют азотную кислоту с массовой долей HNO_3 50-60 % в количестве 105-110 % от стехиометрического, рассчитанного по содержанию CaO в фосфате. При меньшем количестве кислоты разложение сырья будет протекать не полностью.

Разложение фосфатов азотной кислотой является сложным процессом, который протекает по следующим основным реакциям:

- для фторапатита



- для фосфоритов



В результате обработки природных фосфатов азотной кислотой получается жидкая и твёрдая фаза.

Жидкая фаза – это раствор, содержащий фосфорную кислоту, нитрат кальция и некоторые другие нитраты, которые образуются при растворении оксидов металлов, содержащихся в фосфатном сырье в качестве примесей (Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др.).

Твёрдая фаза – это шлам, состоящий из неразложившегося фосфата и нерастворимых примесей.

Таким образом, раствор – **азотнокислотная вытяжка** – представляет собой сложную многокомпонентную систему, полный анализ которой является громоздким и затруднительным. *Практически* для контроля процесса разложения фосфатов достаточно знать содержание в вытяжке свободной азотной и фосфорной кислот, общего количества азота и кальция.

Для установления степени разложения сырья необходимо определить содержание P_2O_5 в растворе (водорастворимый P_2O_5) и в твёрдой фазе (нерастворимый P_2O_5).

Азотнокислотную вытяжку перерабатывают в конечный твёрдый продукт (сложные азотно-фосфорно-калийные удобрения), состоящий из фосфатов, нитратов и других соединений кальция, аммония, калия, магния. Этот состав зависит от способов её дальнейшей переработки.

Цель работы: Познакомиться с разложением фосфатов азотной кислотой. Опытным путём получить азотнокислотную вытяжку. Определить содержание свободной фосфорной и азотной кислот, а также кальция в полученной вытяжке. Вычислить степень разложения ортофосфата кальция.

Оборудование: установка для разложения ортофосфата кальция: электроплитка, водяная баня, термометр, трёхгорлая колба на 250 см^3 , обратный холодильник; теххимические весы, воронка Бюхнера, колбы конические на 250 см^3 ; пипетки на 1 и 50 см^3 , мерная колба на 250 см^3 , мерный цилиндр на 25, 50 и 250 см^3 , бюретки.

Реактивы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (крист.), HNO_3 (50-60 % раствор), раствор NaOH (0,1н.), раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (4 %), аммиачно-буферный раствор, раствор трилона Б (0,1н.), метиловый оранжевый, фенолфталеин, хром тёмно-синий, универсальная индикаторная бумага.

Методика выполнения работы.

1. Получение азотнокислотной вытяжки. Разложение ортофосфата кальция азотной кислотой осуществляется на установке, схема которой представлена на рисунке 2.

Работа заключается в разложении ортофосфата кальция азотной кислотой с последующим определением содержания свободной азотной и

фосфорной кислот, кальция (в виде CaO), степени разложения ортофосфата кальция.

На теххимических весах взвешивают ≈ 25 г тонко измельченного ортофосфата кальция. По реакции (для фосфоритов) рассчитывают количество азотной кислоты, необходимое для разложения ортофосфата кальция, содержащегося в навеске. При этом учитывают следующие факторы:

- содержание основного вещества в ортофосфате кальция $w_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$, %;
- содержание азотной кислоты w_{HNO_3} , %, определяемое по плотности раствора HNO_3 ρ_{HNO_3} , г/см³ (Приложение 1);
- норму азотной кислоты h_{HNO_3} , %, равную 110 % от стехиометрического количества.

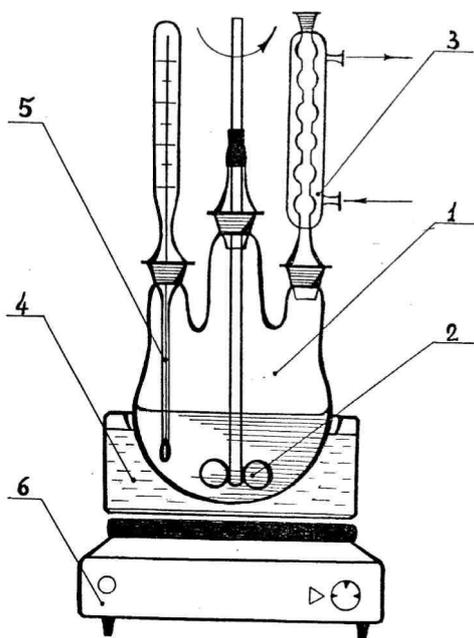


Рисунок 2 - Схема установки для разложения ортофосфата кальция азотной кислотой

1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – обратный холодильник; 4 – водяная баня; 5 – термометр; 6 – электроплитка

Требуемое количество азотной кислоты (см³) рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{HNO}_3} = (m \cdot 6M_{\text{HNO}_3} \cdot w_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot h_{\text{HNO}_3}) / (M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot w_{\text{HNO}_3} \cdot \rho_{\text{HNO}_3} \cdot 100),$$

где m – масса ортофосфата кальция, г;

$M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$ и M_{HNO_3} – молярные массы ортофосфата кальция и азотной кислоты соответственно, г/моль.

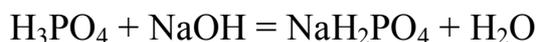
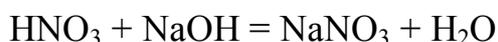
Мерным цилиндром отмеряют рассчитанное количество азотной кислоты и помещают её в реактор 1 (трёхгорлая колба на 250 см³). Включают мешалку 2, пускают охлаждающую воду в рубашку обратного холодильника 3 и нагревают содержимое колбы на водяной бане 4 до температуры 40 °С.

По достижении указанной температуры в реактор вносят навеску ортофосфата кальция и продолжают перемешивание при температуре 50°С в течение 1 часа. Затем содержимое колбы разбавляют 50 см³ воды и фильтруют полученную пульпу на воронке Бюхнера. Неразложившийся осадок несколько раз промывают на фильтре дистиллированной водой до рН 6÷7. Замеряют объём полученного фильтрата, который затем переносят в мерную колбу на 250 см³ и доводят водой до метки.

Полученную азотнокислотную вытяжку используют для определения содержания свободной азотной и фосфорной кислот, кальция, степени разложения ортофосфата кальция.

2. Определение общего содержания свободной азотной и фосфорной кислот. Пипеткой отбирают аликвоту 1 см³ раствора вытяжки и переносят её в коническую колбу на 250 см³, прибавляют 50 см³ воды, 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,1н. раствором NaOH до перехода окраски из красной в жёлтую.

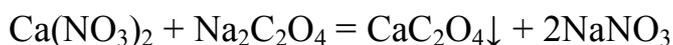
Взаимодействие азотной и фосфорной кислот с гидроксидом натрия происходит по уравнениям реакций:



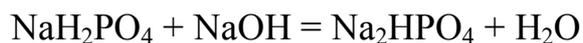
Объём 0,1н. раствора NaOH (а, см³) используют для расчёта содержания суммы кислот HNO₃ и H₃PO₄.

3. Определение содержания фосфорной кислоты. Пипеткой отбирают аликвоту 1 см³ раствора вытяжки и переносят её в коническую колбу на 250 см³, прибавляют 50 см³ воды, 10 см³ 4 %-го раствора оксалата натрия, две капли фенолфталеина и титруют 0,1н. раствором NaOH до появления розового окрашивания.

Оксалат натрия осаждает ионы кальция, тем самым исключая возможность выпадения двухзамещенного фосфата кальция при титровании:

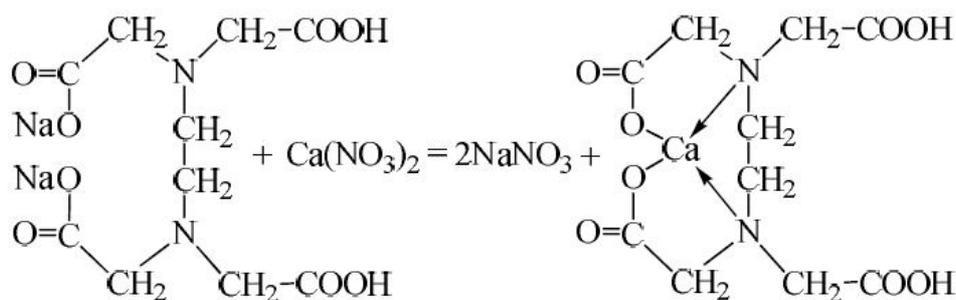


В процессе титрования оттитровывается второй ион водорода фосфорной кислоты:



Объём 0,1н. раствора NaOH (b , см³) используют для расчёта содержания суммы кислот HNO₃ и H₃PO₄.

4. Определение содержания кальция. Определение содержание кальция (в виде CaO) в вытяжке проводят методом комплексонометрического титрования трилоном Б:



Для этого в коническую колбу на 250 см³ отбирают аликвоту 50 см³ 0,1н. раствора трилона Б, добавляют 50 см³ воды, 10 см³ аммиачно-буферного раствора и две капли индикатора хрома тёмно-синего. Бюретку заполняют раствором вытяжки и титруют содержимое колбы до перехода окраски из фиолетовой в малиновую. Объём раствора вытяжки $V_{\text{в}}$ (см³) используют для расчёта содержания кальция в вытяжке.

5. Обработка результатов

Содержание азотной и фосфорной кислот (г/дм³) рассчитывают по формулам:

$$X_{\text{HNO}_3} = T_{\text{HNO}_3} \cdot (2a - b) \cdot 1000 / V_{\text{ал}}$$

$$X_{\text{H}_3\text{PO}_4} = T_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot (b - a) \cdot 1000 / V_{\text{ал}}$$

где T_{HNO_3} , $T_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ – титр азотной и фосфорной кислот, соответственно, по 0,1н. раствору NaOH, г/см³;

$T_{\text{HNO}_3} = 0,0063$ г/см³; $T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,0098$ г/см³;

a и b – количество 0,1н. раствора NaOH, пошедшее на титрование первой (в присутствии метилового оранжевого) и второй (в присутствии фенолфталеина) проб, см³;

$V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты раствора вытяжки, см³.

Содержание кальция в виде CaO (г/дм³) определяют по формуле:

$$X_{\text{CaO}} = T_{\text{CaO}} \cdot V_{\text{мб}} \cdot 1000 / V_{\text{е}}$$

где T_{CaO} – титр CaO по 0,1н. раствору трилона Б, г/см³;

$T_{\text{CaO}} = 0,0028$ г/см³;

$V_{mб}$ - объем аликвоты раствора трилона Б, см³;

$V_{mб} = 50$ см³;

V_e – количество раствора вытяжки, пошедшее на титрование раствора трилона Б, см³.

Степень разложения фосфата К определяют по отношению водорастворимого или усвояемого P₂O₅ к общему содержанию оксида фосфора (V). Этот метод трудоёмок и требует значительного времени. Поэтому в данной работе степень разложения фосфата вычисляется по отношению содержания кальция (в пересчёте на CaO) и фосфорной кислоты (в пересчёте на P₂O₅) в вытяжке к содержанию CaO и P₂O₅ в исходном фосфате.

Степень разложения ортофосфата кальция (%) по CaO и P₂O₅ вычисляют по формулам:

$$K_{CaO} = X_{CaO} \cdot V_o \cdot 100 / w_{CaO} \cdot m \cdot 1000$$

$$K_{P2O5} = X_{H3PO4} \cdot M_{P2O5} \cdot V_o \cdot 100 / 2M_{H3PO4} \cdot w_{P2O5} \cdot m \cdot 1000$$

где V_o – объём раствора вытяжки, (фильтрата и промывных вод), см³;

w_{CaO} , w_{P2O5} – содержание CaO и P₂O₅ в исходном ортофосфате кальция, доли единицы;

M_{P2O5} , M_{H3PO4} – молярные массы P₂O₅ и H₃PO₄, г/моль;

m - масса ортофосфата кальция, г.

Полученные результаты опытов заносят в таблицу 7.

Таблица 7 – Результаты анализа азотнокислотной вытяжки

Навеска	Объём вытяжки	Результаты титрования			Содержание компонентов			Степень разложения	
		см ³		V_e	г/дм ³			%	
г	см ³				X_{HNO3}	X_{H3PO4}	X_{CaO}	K_{CaO}	K_{P2O5}
m	V_o	V_{NaOH}		V_e					
		a	b						

Экспериментально полученные результаты сравнивают с теоретическими, рассчитанными по уравнению реакции для фосфоритов, и делают выводы о степени разложения ортофосфата кальция.

Задания:

- 1 Напишите уравнение реакции разложения фосфатов азотной кислотой.
- 2 Определите степень разложения фосфата.

Контрольные вопросы:

- 1 Какие преимущества даёт использование азотной кислоты для разложения фосфатов?
- 2 Для получения каких видов удобрений применяется азотнокислотное разложение фосфатов?
- 3 Какой состав жидкой и твёрдой фаз при азотнокислотном разложении?
- 4 Что представляет собой азотнокислотная вытяжка?
- 5 Какой концентрации используют азотную кислоту для разложения фосфатов? Почему берут избыток сверх стехиометрии?
- 6 Какие факторы учитывают при расчёте количества азотной кислоты?
- 7 Как определяют содержание свободной азотной и фосфорной кислот?
- 8 Для чего добавляют оксалат натрия при определении содержания фосфорной кислоты?
- 9 В чём состоит сущность метода определения кальция в вытяжке?

Литература:

- 1 Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М. : Химия, 1987. – 464 с.
- 2 Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли / И.М. Кувшинников. – М. : Химия, 1987. – 256 с.
- 3 Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – М. : Химия, 1989. – 352 с.
- 4 Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2004. – 412 с.
- 5 Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / под ред. М.Е. Позина. – Л. : Химия, 1980. – 380 с.

Практическая работа № 6

Тема: Получение и контроль качества аммофоса

Аммофос представляет собой двойное (N+P) сложное комплексное удобрение, содержащее в качестве основного вещества моноаммонийфосфат (дигидрофосфат аммония) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и примесь (до 10%) диаммонийфосфата (гидрофосфата аммония) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, образующегося в процессе получения. Моно- и диаммонийфосфаты представляют собой твердые кристаллические вещества, малогигроскопичные, растворимые в воде. Из фосфатов аммония моноаммонийфосфат термически наиболее устойчив и при нагревании до 100-110 °С практически не разлагается. Диаммонийфосфат и особенно триаммонийфосфат при нагревании разлагаются с выделением аммиака, например:



В основе производства аммофоса лежит гетерогенный экзотермический процесс нейтрализации фосфорной кислоты газообразным аммиаком:



Процесс ведут при избытке аммиака, поэтому в системе, наряду с реакцией образования моноаммонийфосфата, частично протекает реакция образования диаммонийфосфата:



в результате чего в составе готового продукта содержится до 10 % диаммонийфосфата.

Режим процесса нейтрализации выбирают так, чтобы обеспечить получение достаточно подвижной и способной к перекачиванию по трубопроводам аммофосной пульпы. Вязкость пульпы зависит от концентрации исходной кислоты, растворимости фосфатов аммония и температуры.

Цель работы: практически получить сложное удобрение – аммофос.

Оборудование: воронка Бюхнера, химические стаканы на 200-250 см³, колбы, термометр, фильтровальная бумага.

Реактивы: 25 % раствор аммиака, 70% раствор фосфорной кислоты, хлорид бария.

Методика выполнения работы.

Первый способ. К 20 см³ концентрированного раствора аммиака (25 %) при охлаждении прибавляют малыми порциями раствор фосфорной кислоты (70 %) до тех пор, пока раствор (отдельная проба) не перестанет давать с хлоридом бария осадок фосфата. Полученный раствор концентрируют при слабом нагревании до начала кристаллизации; выпавшие после охлаждения прозрачные кристаллы соли фильтруют на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Второй способ. В производственных условиях дигидрофосфат аммония готовят насыщением 70 %-ной ортофосфорной кислоты аммиаком. Этот метод можно применять и в лаборатории. В стакан емкостью 200-250 см³, снабженный мешалкой и термометром, наливают около 150 см³ 70 %-ной H₃PO₄ и насыщают ее при перемешивании аммиаком. Аммиак пропускают через жидкость со скоростью 1,5 дм³/мин. По мере нейтрализации раствор нагревается; необходимо следить за тем, чтобы его температура не превышала 112°C, так как выше этой

температуры поглощение аммиака резко уменьшается. Соль начинает выпадать задолго до окончания нейтрализации. Конец реакции определяют в отдельной пробе по метиловому оранжевому.

Раствор охлаждают, выпавшие бесцветные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают при 100°C. Соль следует хранить в плотно закрытой склянке.

Третий способ. Дигидрофосфат аммония можно приготовить также из гидрофосфата аммония. Для этого к раствору $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ прибавляют фосфорную кислоту до перехода желтой окраски индикатора метилового оранжевого в оранжевую (в отдельной пробе):

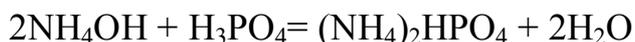


Раствор упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Взвешивают полученный продукт.

Гидрофосфат аммония

Гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – бесцветные прозрачные кристаллы. Соль хорошо растворима в воде, на воздухе теряет аммиак и переходит в дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

К 50-60 см³ H_3PO_4 ($\rho=1,12$ г/см³) прибавляют раствор аммиака ($\rho=0,91$ г/см³) небольшими порциями до щелочной реакции (проба по фенолфталеину). Полученный раствор кипятят и упаривают до плотности 1,4 г/см³. Уравнение реакции:



Затем вновь добавляют аммиак до щелочной реакции по фенолфталеину и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают и очищают. Для этого их растворяют в 100 см³ воды, добавляют раствор аммиака до щелочной реакции, кипятят и фильтруют, добавляют немного раствора аммиака и охлаждают до 16-18°C.

Выпавшие кристаллы отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат непродолжительное время на воздухе. Взвешивают и рассчитывают выход продукта.

Хранят гидрофосфат аммония в плотно закрытой склянке.

Задания:

- 1 В готовом продукте – аммофосе – определить содержание гигроскопической влаги.
- 2 Напишите уравнения реакций получения аммофоса.

Контрольные вопросы:

- 1 Какова формула аммофоса?

- 2 Подсчитайте содержание питательных веществ в аммофосе.
- 3 Какие еще виды, кроме аммофоса, сложных удобрений вы знаете?
- 4 Назовите методы производства сложных удобрений.
- 5 Какие существуют технологические схемы получения аммофоса? Расскажите об одной из них.
- 6 Поясните схему производства гранулированного аммофоса.
- 7 Расскажите о способах получения фосфатов аммония в лабораторных условиях.
- 8 Какие вы знаете методы контроля качества готового аммофоса?

Литература:

- 1 Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л. : Химия, 1989. – 352 с.
- 2 Цитович, И.К. Курс аналитической химии. – М. : Высш. шк., 1994. – 495 с.
- 3 Кельман, Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Ф.Н. Кельман, Е.Б.Бруцкус, Р.Х. Ошерович. – М. : Химия, 1965. – 392 с.
- 4 Соколов, П.С. Химическая технология. – М. : Гуманит. издат.центр ВЛАДАС, 2000. – Т. 1. – 368 с.

Практическая работа № 7

Тема: Получение сульфата аммония

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – белое кристаллическое вещество, содержащее 21,21 % азота в аммиачной (NH_4^+) форме. Ценным свойством сульфата аммония является его малая слеживаемость; даже после длительного хранения он легко рассыпается и рассеивается. Кроме того, он мало гигроскопичен, что также облегчает условия его хранения, перевозки и применения.

Сульфат аммония – эффективное азотное удобрение под озимую рожь, овес, картофель и особенно под чай и рис. Благодаря хорошим агрохимическим свойствам и относительной простоте способов производства $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ широко применяют в качестве удобрения, хотя ценность его значительно снижается наличием сульфат-иона (SO_4^{2-}) , который почти не используется растениями. Поэтому сульфат аммония является физиологически кислым удобрением.

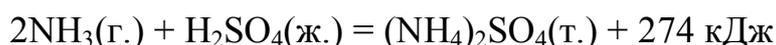
В промышленности сульфат аммония получают различными способами:

- 1) из аммиака, содержащегося в коксовом газе;

- 2) из газообразного синтетического аммиака;
- 3) из гипса;
- 4) из отходов производства капролактама.

Несмотря на разнообразие технологических схем получения сульфата аммония, наибольшее его количество в промышленности получают именно по первому способу.

При производстве сульфата аммония *из аммиака коксового газа* – основной стадией технологического процесса является нейтрализация серной кислоты газообразным аммиаком по реакции:



Выделяющееся тепло реакции нейтрализации используют для испарения большей части воды, вводимой с раствором серной кислоты.

Содержащийся в коксовом газе аммиак перерабатывается в сульфат аммония тремя способами: косвенным, прямым и полупрямым.

Цель работы: получить на лабораторной установке сульфат аммония бессатураторным методом.

Оборудование: установка для получения сульфата аммония; титровальная установка; термометр; аналитические и теххимические весы; электроплитка; компрессоры; набор ареометров; фарфоровая чашка; микропробирка; водяная баня; бюксы; сушильный шкаф; воронка стеклянная; мерные цилиндры на 50, 100, 250 и 500 см³; мерный стакан на 500 см³; пипетки на 1, 10, 25 и 100 см³; колба мерная на 500 см³, колбы конические на 100, 250 см³; трёхгорлая колба на 500 см³.

Реактивы: растворы NaOH (0,1н., 0,5н., 0,2н.); раствор аммиака (25 %); раствор H₂SO₄ (20 %); формальдегид (40 %); дистиллированная вода; *индикаторы:* метиловый красный; фенолфталеин, лакмусовая бумажка.

Методика выполнения работы.

Получение сульфата аммония в лабораторных условиях заключается в улавливании аммиака из аммиачно-воздушной смеси в насадочном абсорбере барботажного типа, орошаемом раствором серной кислоты. Время, необходимое для полной нейтрализации серной кислоты, зависит от скорости подачи аммиака и составляет 2-3 часа. Окончание процесса нейтрализации контролируется путем отбора пробы из маточного раствора. После завершения этого процесса осуществляется упаривание маточного раствора и кристаллизация сульфата аммония.

Для получения сульфата аммония используется лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 3.

В промежуточную ёмкость 1 (трёхгорлая колба на 500 см³) наливают 350 см³ 20 %-го раствора серной кислоты, герметично закрывают отвод пробоотборника 2 и включают компрессор 3. Жидкость из ёмкости 1 под

давлением поднимается по переливной трубке и стекает в абсорбер 6, смачивая насадку. После заполнения абсорбера открывают кран 5.

В испаритель аммиака 7 (трёхгорлая колба на 500 см³) наливают 250 см³ 25 %-го раствора аммиака, проверяют установку на герметичность и включают компрессор 9. Затем открывают кран 8, устанавливая такой режим работы компрессора, при котором происходит интенсивный барботаж в абсорбере, и вся насадка смачивается раствором. Для десорбции аммиака из раствора содержащее испарителя 7 нагревают на водяной бане до температуры 90-95°C. При оптимальном режиме работы установки реакционная смесь в абсорбере разогревается до температуры 30°C за счёт тепла нейтрализации.

Для контроля за технологическим режимом отбирают пробы маточного раствора: первую – до подачи аммиака, последующие – через каждые 20 минут. Для этого открывают кран пробоотборника 2 и отбирают в микропробирку около 2 см³ маточного раствора. Перед отбором очередной пробы через пробоотборник прокачивают около 10 см³ жидкости, чтобы вытеснить предыдущую порцию раствора.

Из пробы маточного раствора пипеткой отбирают пробу 1 см³ и переносят её в колбу на 100 см³, добавляют 50 см³ дистиллированной воды и 2 капли метилового красного. Титруют 0,5н. раствором NaOH до перехода окраски из красной в жёлтую.

Процесс нейтрализации серной кислоты аммиаком можно считать завершённым при остаточной концентрации серной кислоты менее 5 %. При достижении этого условия прекращают обогрев испарителя 7, закрывают кран 8 и отключают компрессор 9. Открывают пробоотборник 2 и сливают маточный раствор в стакан на 500 см³, где его нейтрализуют аммиачной водой до pH 6 (по лакмусовой бумажке). Плотность раствора измеряют ареометром в цилиндре на 100 см³, затем его переливают в фарфоровую чашку и осторожно упаривают на электроплитке до образования поверхностной пленки. Упаренный раствор оставляют для кристаллизации. Далее полученные кристаллы высушивают на воздухе.

Обработка результатов

По результатам титриметрического анализа маточного раствора рассчитывают содержание серной кислоты и сульфата аммония.

Содержание серной кислоты (г/дм³) вычисляют по формуле

$$N_{H_2SO_4} = V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot 49 / V_{M.P.}$$

где V_{NaOH} – объём 0,5н. раствора NaOH, пошедшего на титрование пробы, см³;

N_{NaOH} – эквивалентная концентрация NaOH, моль/дм³;

49 – молярная масса эквивалента серной кислоты, г/моль;

Таблица 8 – Результаты титриметрического анализа маточного раствора

Время процесса τ , мин	Объём титранта V_{NaOH} , см ³	Содержание H ₂ SO ₄		Содержание (NH ₄) ₂ SO ₄	
		$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, г/дм ³	$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$, %	$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$, г/дм ³	$\omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, %
0					
20					
40					
60					
и т.д.					

Динамику изменения содержания H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ во времени изображают графически в виде зависимостей:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = f(\tau) \text{ и } \omega((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = f(\tau)$$

Высушенные кристаллы взвешивают на теххимических весах и вычисляют выход продукта, сравнивая полученный результат с теоретическим, делают вывод по работе.

Задания:

- 1 Выполнить анализ готового продукта на определение содержания влаги.
- 2 Напишите уравнения реакций получения сульфата аммония.

Контрольные вопросы:

- 1 Почему сульфат аммония является физиологически кислым удобрением?
- 2 Охарактеризуйте метод получения сульфата аммония из аммиака коксового газа.
- 3 Какими способами проводят нейтрализацию серной кислоты аммиаком при получении сульфата аммония из аммиака коксового газа?
- 4 Почему выгоднее применять бессатураторные способы производства сульфата аммония?
- 5 Как называется основной аппарат в технологии получения сульфата аммония? Опишите его конструктивные особенности.
- 6 Чем отличается производство сульфата аммония из аммиака коксового газа от его производства из синтетического аммиака?
- 7 Каковы основные факторы, определяющие качество готового продукта?
- 8 Какую окраску придают сульфату аммония различные примеси?

Литература:

- 1 Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли / И.М. Кувшинников. – М. : Химия, 1987. – 256 с.
- 2 Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – М. : Химия, 1989. – 352 с.
- 3 Соколовский, А.А. Технология минеральных удобрений и кислот / А.А. Соколовский, Е.В. Яшке. – М. : Химия, 1971. – 456 с.
- 4 Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / под ред. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 380 с.
- 5 Пискарева, С.К. Аналитическая химия / С.К. Пискарева. – М. : Высш. шк., 1994. – 384 с.
- 6 Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2004. – 412 с.

Практическая работа № 8

Тема: Получение хлористого аммония

Соли аммония, обладая рядом специфических свойств, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, в быту.

Хлорид аммония NH_4Cl – бесцветные кристаллы кубической системы с плотностью $1,53 \text{ г/см}^3$. При нагревании возгоняется без плавления, диссоциируя на аммиак и хлороводород, причем давление паров равно при 210°C 10 мм рт. ст., при 310°C 341,3 мм рт. ст., при $337,8^\circ\text{C}$ 760 мм рт. ст. (1 атм), при 350°C 1,4 атм и при 451°C 10 атм. Насыщенный водный раствор содержит при 0°C – 23,0 % масс., при 100°C – 43,6 % масс., при $114,8^\circ\text{C}$ (температура кипения) – 46,5 % масс. NH_4Cl .

Хлорид аммония применяют при пайке металлов, цинковании, лужении, в текстильной промышленности, в производстве фармацевтических препаратов, для наполнения гальванических элементов и т. д.

Как удобрение хлорид аммония имеет весьма незначительное применение, что объясняется отрицательным действием иона хлора на некоторые культуры, в особенности при накоплении хлора в почве в результате неоднократного внесения этого удобрения.

Хлорид аммония технический (нашатырь) выпускается двух сортов с содержанием основного вещества 99,5 и 99,0 % масс. для первого и второго сорта соответственно. Регламентируется содержание нерастворимых в воде веществ, солей тяжелых металлов, железа, мышьяка и др.

Хлорид аммония упаковывают в четырехслойные бумажные мешки, деревянные ящики и деревянные бочки.

Цель работы: синтезировать хлорид аммония и выполнить его аналитический контроль.

Оборудование: воронка Бюхнера, химический стакан, лакмусовая бумага, пипетки, фарфоровая чашка, электроплитка.

Реактивы: растворы HCl ($\rho=1,12 \text{ г/см}^3$), NH_3 ($\rho=0,91 \text{ г/см}^3$), растворы H_2SO_4 (0,5 н.); NaOH (0,5 н.), метиловый красный.

Методика выполнения работы.

Вычисляют объёмы растворов аммиака и соляной кислоты, необходимых для получения 5 г NH_4Cl .

Раствор аммиака помещают в стакан, охлаждаемый холодной водой или снегом, и осторожно нейтрализуют раствором HCl . Учитывая повышенную летучесть аммиака, полученный раствор после добавления всей кислоты может иметь кислую реакцию. В этом случае, добавляя по каплям раствор аммиака, реакцию доводят до слабощелочной. Раствор нагревают до кипения в фарфоровой чашке, упаривают до появления пленки на его поверхности и затем охлаждают.

Растворимость NH_4Cl при $0-10^\circ\text{C}$ составляет около 30 г на 100 г воды. При упаривании маточного раствора до половины объема, можно получить дополнительное количество чистого препарата. Образовавшийся мелкокристаллический NH_4Cl отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды и сушат при $40-45^\circ\text{C}$. Соль взвешивают и определяют выход продукта.

Аналитический контроль хлорида аммония. Определение массовой доли азота в солях аммония можно осуществить методом дистилляции (методом Кьельдаля). В этом методе пробу соли кипятят с раствором гидроксида натрия и поглощают отгоняемый аммиак титрованным раствором кислоты. После отгонки избыток кислоты в приемнике оттитровывают раствором щелочи.

Порядок выполнения работы. В термостойкую двугорлую круглодонную колбу ёмкостью 500 см^3 количественно переносят около 1 г аммонийной соли, взвешенной на аналитических весах, добавляют 150 см^3 дистиллированной воды и несколько “кипелок” для предотвращения толчков при кипении.

В приемную колбу ёмкостью 250 см^3 пипеткой отбирают 50 см^3 0,5 н. раствора серной кислоты и добавляют две капли метилового красного. Затем приемную колбу присоединяют к холодильнику так, чтобы нижний конец трубки-барботера был погружен в жидкость. Реакционную колбу с анализируемой солью герметично соединяют через брызгоуловитель с холодильником и в рубашку холодильника подают охлаждающую воду.

Из капельной воронки в круглодонную колбу осторожно приливают около 50 см^3 0,5 н. раствора гидроксида натрия, оставив при этом

некоторый объем гидроксида натрия в воронке над краном (гидрозатвор). Содержимое колбы нагревают на электроплитке до кипения. Кипячение продолжают до тех пор, пока в приемник не отгонится около 150 см³ конденсата.

После окончания отгонки аммиака оттитровывают избыток кислоты в приемной колбе 0,5 н. раствором щелочи в присутствии индикатора метилового красного до перехода окраски из красной в желтую.

Массовую долю азота в солях аммония (в %) вычисляют по формуле:

$$X_N^{\text{экср}} = \frac{(V(H_2SO_4) \cdot C_{\text{экв}}(H_2SO_4) - V(NaOH) \cdot C_{\text{экв}}(NaOH)) \cdot 0,007}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100$$

где 0,007 – масса азота, соответствующая 1 см³ 0,5 н. раствора NaOH, г.

Задания:

- 1 Определить в хлориде аммония содержание влаги, хлорид-ионов.
- 2 Напишите уравнения реакций получения хлорида аммония из хлористого водорода и аммиака.

Контрольные вопросы:

- 1 Каковы физико-химические свойства хлорида аммония?
- 2 Какие основные методы производства хлористого аммония вы знаете?
- 3 Какие добавки вводят в хлористый аммоний для улучшения физических свойств и уменьшения слеживаемости?
- 4 Почему хлористый аммоний редко применяется в качестве удобрения?

Литература:

- 1 Вассерман, И.М. Производство минеральных солей. – Л. : Госхимиздат, 1962. – 439 с.
- 2 Позин, М.Е. Технология минеральных солей. – Л. : Химия, 1970. – Ч. 1. – 792 с.; Ч. 2. – 1558 с.
- 3 Цитович, И.К. Курс аналитической химии. – М. : Высш. шк., 1994. – 495 с.
- 4 Шапиро, С.А. Аналитическая химия. – М. : Высш. шк., 1979. – 384 с.
- 5 Химическая технология неорганических веществ / под ред. Т.Г. Ахметова. – М. : Высш. шк., 2002. – 668 с.
- 6 Справочник азотчика / под ред. Е.Я. Мельникова. – М. : Химия, 1987. – 464 с.

Практическая работа № 9

Тема: Получение сульфата калия

Сульфат калия K_2SO_4 , бесцветные кристаллы ромбической сингонии, плотность $2,66\text{г/см}^3$. Выше 584°C устойчива гексагональная модификация, температура плавления 1074°C , температура кипения $\sim 2000^\circ\text{C}$.

Растворимость сульфата калия в воде (г в 100г): 7,35 (0°C), 11,1 (20°C), 14,8 (40°C), 24,2 (100°C).

Температура плавления эвтектики (7,1 г K_2SO_4 в 100 г H_2O) – $1,51^\circ\text{C}$. Плотность 5%- и 10%-ных водных растворов соответственно 1,0393 и 1,0817.

Сульфат калия образует двойные соли, в том числе квасцы. Соли $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (глазерит), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (шенит), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (леонит), $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (лангбейнит), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (полигалит), $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ (сингенит), а также K_2SO_4 (арканит) встречаются в природе в месторождениях калийных солей. Сульфат калия содержится также в водах соленых озер.

Цель работы: в лабораторных условиях получить сульфат калия.

Оборудование: ионообменная колонка, электроплитка.

Реактивы: К-катионит, раствор $MgSO_4$, раствор KCl .

Методика выполнения работы.

В лабораторных условиях получение сульфата калия проводят на небольшой колонке (рис.4), или на специальной ионообменной лабораторной установке.

Катионообменная колонка представляет собой стеклянную трубку 1 (рис. 4) длиной 0,7 м и диаметром 0,03 м, в нижней части, которой помещают стеклянную вату или стеклянную пластинку с отверстиями 3. Трубка заканчивается отводом с краном 4. Заполняют ее катионитом (К-катионитом) на высоту 0,5 м.

Сульфат калия получают ионообменным способом, т.е. пропуская горячий (90°) раствора $MgSO_4$ через К-катионит:



При охлаждении раствора до 10° из него кристаллизуется K_2SO_4 . Регенерацию катионита можно осуществить, обрабатывая его раствором хлористого калия:

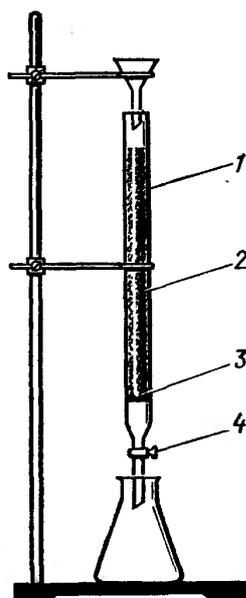


Рисунок 4 - Катионитовая колонка

1 - стеклянная трубка; 2 - катионит; 3 - стеклянная вата; 4 - кран



Суммарное уравнение процесса:



Задания:

- 1 Определить содержание сульфата калия в готовом продукте
- 2 Напишите уравнения реакций получения сульфата калия переработкой галургическими методами.

Контрольные вопросы:

- 1 Назовите свойства и области применения сульфата калия.
- 2 Какие виды сульфата калия выпускают? Охарактеризуйте их.
- 3 Какие виды калийных удобрений Вы знаете?
- 4 Почему востребованы крупнокристаллические и гранулированные калийные удобрения?
- 5 Назовите основные технологические циклы галургического способа получения сульфата калия?

Литература:

1 Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко – Кемерово: ГУ КузГТУ, 2010. – 203 с.

2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – М. : ООО «ТИД Аз-book», 2009. – 240 с.

3 Химическая технология неорганических веществ / под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.

4 Неорганическая химия: в 3 т./под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3. Химия переходных элементов. кн. 2. – М. : Академия, 2007. – 400 с.

Практическая работа № 10

Тема: Получение хлористого калия

Хлористый калий является концентрированным калийным удобрением. Представляет собой белое кристаллическое вещество и легко растворяется в воде. Содержание питательного вещества K_2O находится на уровне 52-62 %. Основным сырьем для производства хлористого калия являются природные калийные соли (сильвинит и карналлит – соли с содержанием чистого вещества на уровне 12-15 % с примесями солей натрия и магния).

Хлористый калий применяют на любых почвах как основное удобрение. Особенно эффективно при использовании под корнеплоды, картофель, подсолнечник, плодовые и др. культур. Калийные удобрения, как правило, применяются в комплексе с азотными и фосфорными удобрениями.

Помимо увеличения урожайности, калийные удобрения повышают качественные характеристики выращиваемой продукции: это проявляется в повышении сопротивляемости растений к заболеваниям, повышении стойкости плодов при хранении и транспортировке, а также улучшении их вкусовых и эстетических качеств.

Многие калийные удобрения представляют собой природные калийные соли, используемые в сельском хозяйстве в размолотом виде. Значительное количество хлора во многих калийных удобрениях отрицательно влияет на рост и развитие растений, а содержание натрия (в калийной соли и сильвините) ухудшает физико-химические свойства многих почв, особенно черноземных, каштановых и солонцовых.

Цель работы: ознакомиться с методами получения хлорида калия и практическим проведением циклов переработки сильвинита галургическим и флотационным методами.

Оборудование: стаканы вместимостью 100 и 250 см³; мешалка; воронка для горячего фильтрования; цилиндр на 100, 150 и 200 см³; колба с пробкой на 150-200 см³; металлическая или фарфоровая ступка; сито с

отверстиями 0,1-0,05 мм; технохимические весы; воронка Бюхнера; сушильный шкаф; термометр.

Реактивы: раздробленный сильвинит или искусственная смесь эквивалентных количеств хлоридов калия и натрия; флотореагент (амины жирного ряда).

Методика выполнения работы.

Описание лабораторной установки. Получение хлорида калия осуществляется на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 5.

Для разделения смеси сухих солей получают вначале эвтонический раствор при заданной температуре, из которого затем охлаждением кристаллизуют хлорид калия. Оставшийся маточный раствор, ненасыщенный KCl и немного недонасыщенный NaCl, снова подогревают и используют для растворения новых количеств исходной смеси солей.

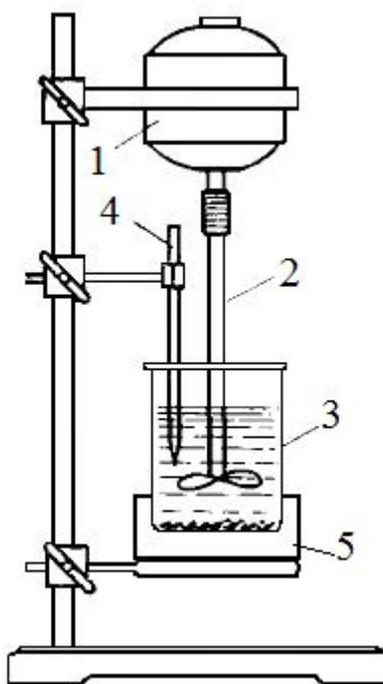


Рисунок 5 - Установка для получения сильвинита

1 – электродвигатель; 2 – мешалка; 3 – стакан; 4 – термометр; 5 – глицериновая баня

Исходный эвтонический раствор получают при неполном растворении сильвинита или горячей водой, или горячим маточным раствором.

При соответствующем соотношении между количествами маточного раствора и сильвинита процесс циклического разделения сильвинита сводится к трем основным операциям (без учета операции по отделению

твердых солей): 1) выщелачиванию хлорида калия маточным раствором (или водой); 2) охлаждению горячего раствора, насыщенного хлоридами калия и натрия, до 25 °С с кристаллизацией при этом хлорида калия и 3) нагреванию отфильтрованного маточного раствора от 25 °С до конечной температуры, например 100 °С.

В лабораторных условиях эти операции проводят в стакане 3, обычно применяемом для изучения растворимости солей, емкостью 150-250 см³, снабженным стеклянной винтовой мешалкой 2 и термометром 4. Мешалка закреплена на штативе при помощи лапок. Пустой стакан 3 вместе с мешалкой, до опыта взвешивают на технoхимических весах. При нагревании холодного раствора, стакан помещают в глицериновую баню 5, а для охлаждения горячего раствора, в водяную баню с проточной водой.

Горячий раствор отделяют от осадка на воронке для горячего фильтрования. Для этого удаляют мешалку из стакана, а содержимое стакана быстро переносят на предварительно подготовленную воронку. Стакан сначала переносят в баню и затем смывают воронку, приставшую на ее стыках соль при помощи 5-10 см³ спирта. В процессе фильтрования воронку прикрывают асбестовым полотном.

Осадок после фильтрования не промывают, так как хлориды калия и натрия растворимы в воде. Выход соли в сухом виде определяют по содержанию воды во влажном осадке и в соответствии с составом раствора определяют количество солей, находящихся в растворе, удерживаемом осадком. По разности между массой влажного осадка и массой раствора вычисляют массу соли в осадке.

Выделение хлорида калия из сильвинита галургическим методом. Хлорид калия получают из сильвинита. Разделение хлоридов калия и натрия основано на их различной растворимости. Поскольку растворимость хлорида калия в отличие от растворимости хлорида натрия резко возрастает с температурой, отделение хлорида калия можно провести охлаждением горячего насыщенного раствора смеси солей, из которых не будет выделяться хлорид калия. Оптимальные условия переработки сильвинита можно установить, исходя из данных по растворимости в системе NaCl-KCl-H₂O, приведенных в таблице (Приложение 4). В таблице приведены растворимости чистых солей (NaCl и KCl), а также состав раствора, находящегося в состоянии равновесия со смесью хлоридов калия и натрия.

Растворение сильвинита проводится в стакане, снабженном стеклянной мешалкой и термометром (рис. 5).

Выщелачивание сильвинита проводится щелоком. Для его получения помещают в стакан 75 г раствора с содержанием 12,5 % KCl и 18,5 % NaCl. Состав раствора соответствует составу маточного раствора, получаемого

после кристаллизации хлорида калия. Стакан помещают на глицериновую баню и нагревают раствор до 100 °С.

Отвешивают 25 г сильвинита с содержанием 25 % KCl и 75 % NaCl или искусственной смеси с любым содержанием KCl и NaCl. Когда температура раствора достигнет 100°С, вносят в стакан отвешенное количество сильвинита (или смеси солей) и продолжают нагревание при перемешивании, поддерживая температуру смеси равной 100 °С.

Растворение соли проводят 30-40 мин. В это время подготавливают второй стакан и воронку для горячего фильтрования.

По истечению заданного времени выщелачивание прекращают и отделяют раствор от осадка через воронку для горячего фильтрования. Оставшуюся смесь солей сдают лаборанту.

Раствор во втором стакане охлаждают до 25°С на воздухе или на водяной бане. Выделившуюся соль из охлажденного раствора отделяют от жидкости фильтрованием при обычных условиях. Фильтрат собирают в предварительно подготовленный стакан (предварительно взвешенный), осадок высушивают и взвешивают. Для анализа продукта взвешивают и отбирают на технических весах 2-3 г соли в бюкс.

На основании количества полученного хлорида калия и количества взятого сильвинита рассчитывают выход хлорида калия.

Фильтрат, оставшийся после отделения хлорида калия, можно использовать в дальнейших работах по выщелачиванию хлорида калия из сильвинита. Количество солей, перешедших в раствор, определяют теоретическим путем на основании количества взятой воды и растворимости солей. Количество хлорида калия рассчитывается на основании результатов анализа и общей массы полученного осадка солей.

Оформление результатов работы

Опишите методику проведения работы и полученные результаты опыта оформите в виде таблицы 9.

Таблица 9 – Выход хлорида калия из сильвинита галургическим методом

Взято воды, г	Взято солей, г		Выпало солей из раствора, г		Выход соли, %
	NaCl	KCl	NaCl	KCl	

Задания:

- 1 Определите содержание хлористого калия в готовом продукте
- 2 Напишите уравнения реакций получения хлорида калия из сильвинита

Контрольные вопросы:

- 1 Назовите свойства и области применения хлорида калия.
- 2 Какие виды хлорида калия выпускают? Охарактеризуйте их.
- 3 Какие виды калийных удобрений Вы знаете?
- 4 Почему востребованы крупнокристаллические и гранулированные калийные удобрения?
- 5 Назовите основные технологические этапы галургического способа получения хлорида калия?
- 6 На чем основан флотационный способ обогащения сильвинитовых руд?
- 7 Назовите основные операции флотационного обогащения сильвинитовых руд.
- 8 Перечислите методы анализа минералов содержащих хлорид калия.

Литература:

- 1 Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко – Кемерово: ГУ КузГТУ, 2010. – 203 с.
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – М. : ООО «ТИД Аз-book», 2009. – 240 с.
- 3 Химическая технология неорганических веществ/под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.
- 4 Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3. Химия переходных элементов. кн. 2. – М. : Академия, 2007. – 400 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Определение минеральных удобрений

Название удобрения, формула	Внешний вид	Растворимость в воде	Взаимодействие раствора данной соли с			Окрашивание пламени
			серной кислотой и медью	раствором щёлочи (при t °С)	раствором нитрата серебра (I)	
1	2	3	4	5	6	7
1. Нитрат аммония NH_4NO_3	Белые гранулы или кристаллический порошок с оттенком (примеси)	Хорошо растворяется	Выделяется бурый газ	Ощущается запах аммиака	–	Пламя окрашивается в жёлтый цвет (примеси)
2. Хлорид аммония NH_4Cl	Белый кристаллический порошок	Хорошо растворяется	–	Ощущается запах аммиака	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в жёлтый цвет (примеси)
3. Нитрат калия KNO_3	Мелкие светло-серые кристаллы	Хорошо растворяется	Выделяется бурый газ	Запах аммиака не ощущается	Наблюдается небольшое помутнение	При рассмотрении через синее стекло наблюдается фиолетовое окрашивание пламени
4. Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Крупные бесцветные кристаллы	Хорошо растворяется	Бурый газ не выделяется	Выделяется аммиак	Выделяется небольшой осадок (примеси)	–
5. Суперфосфат двойной $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Светло-серые порошок или гранулы	Плохо растворяется	Бурый газ не выделяется	Запах аммиака не ощущается	Выпадает жёлтый осадок	Пламя окрашивается в жёлтый цвет (примеси)
6. Сильвинит $\text{KCl}+\text{NaCl}$	Соль содержит розовые или желтоватые кристаллы	Хорошо растворяется	Бурый газ не выделяется	Запах аммиака не ощущается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в жёлтый цвет. При рассмотрении пламени через синее стекло заметно фиолетовое окрашивание
7. Хлорид калия KCl	Бесцветные кристаллы	Хорошо растворяется	Бурый газ не выделяется	Запах аммиака не ощущается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в жёлтый цвет. При рассмотрении пламени через синее стекло заметно фиолетовое окрашивание

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Свойства водных растворов H_2SO_4 при 20°C

Содержание H_2SO_4		Плотность ρ , г/дм ³
ω , %	C , г/дм ³	
1	10,05	1005
2	20,24	1012
4	41,05	1025
6	62,31	1038
8	84,18	1052
10	106,6	1066
12	129,6	1080
14	153,3	1095
16	177,5	1109
18	202,3	1124
20	227,9	1140
22	254,1	1155
24	280,9	1170
26	308,4	1186
28	336,6	1202
30	365,6	1219

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Свойства водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 20°C

Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			Плотность ρ , г/дм ³
ω , %	C_B , моль/дм ³	C , г/дм ³	
1	0,076	10,04	1004
2	0,1529	20,2	1010
4	0,3094	40,88	1022
6	0,4694	62,02	1034
8	0,633	83,64	1046
10	0,8002	105,7	1057
12	0,9709	128,3	1069
14	1,145	151,3	1081
16	1,322	174,8	1092
18	1,503	198,7	1104
20	1,688	223,1	1115
24	2,067	273,2	1138
28	2,459	325	1161
30	2,661	351,7	1172
35	3,178	420	1200
40	3,716	491,1	1228
50	4,852	641,2	1282

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Растворимость хлоридов калия и натрия и сильвинита в воде
при различной температуре

Температура, °С	Состав осадка	Количество граммов соли в 100 г воды	
		NaCl	KCl
25	KCl	–	26,96
	NaCl	35,63	–
	KCl + NaCl (сильвинит)	29,38	16,28
50	KCl	–	43,12
	NaCl	36,50	–
	KCl + NaCl (сильвинит)	29,09	22,03
75	KCl	–	49,70
	NaCl	37,75	–
	KCl + NaCl (сильвинит)	27,87	29,06
100	KCl	–	56,20
	NaCl	39,40	–
	KCl + NaCl (сильвинит)	27,39	35,16