

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 4 від “24” січня 2018 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “Хімія мінеральних добрив”

Лабораторна робота №4

**Аналіз комплексного добрива, отриманого
азотнокислим розкладом фосфатів**

Підготувала доцент кафедри хімії, к.т.н. **Хацевич О. М.**

**Івано-Франківськ,
2018 р.**

Лабораторна робота № 4.

1. Тема. Аналіз комплексного добрива виробленого азотнокислим розкладом фосфатів.

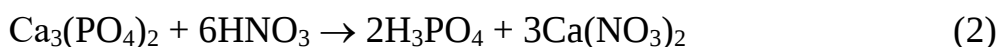
2. Мета. Вивчення процесу розкладу фосфатів нітратною кислотою та аналіз комплексного фосфорного добрива.

3. Реактиви та обладнання:

- 3.1. апатит чи фосфорит відомого складу (50-100 г);
- 3.2. розчини нітратної кислоти різної концентрації (25-55 %);
- 3.3. установка для розкладу апатиту нітратною кислотою (рис. 1);
- 3.4. секундомір;
- 3.5. лійка Бюхнера;
- 3.6. колба Бунзена;
- 3.7. мірні колба на 500 або 1000 см³.

4. Теоретична частина.

При розкладі фосфатів нітратною кислотою не відбувається кристалізації продуктів реакції, що полегшує проведення технологічного процесу. При стехіометричній нормі нітратної кислоти утворюється гомогенний розчин фосфатної кислоти і нітрату кальцію:



При меншій кількості нітратної кислоти розклад фосфату протікає не повністю. При цьому розчин містить кальцію нітрат, фосфатну кислоту, монокальційфосфат, а тверда фаза — фосфат, що не розклався.

HF, який виділяється, реагує з кремнеземом, що міститься у фосфаті, утворюючи чотирифтористий кремній і кремнефтористоводневу кислоту.

Інші домішки, що містяться в сировині, наприклад, нефелін, егірін, сполуки оксидів рідкоземельних металів також реагують з нітратною кислотою, утворюючи відповідні нітрати з виділенням кремнієвої кислоти.

Швидкість процесу розкладу фосфату нітратною кислотою залежить від природи фосфату (його структури і пористості), розміру частинок (подрібнення), концентрації і норми кислоти, температури та інтенсивності перемішування. Оптимальна концентрація HNO_3 залежить від природи фосфату, при розкладі апатитового концентрату вона рівна 45-50 %, а при розкладі фосфоритів Каратау - 30-40 %.

Кількість взятої кислоти по відношенню до фосфату (норма кислоти) впливає як на швидкість, так і на повноту розкладу, а також на механізм процесу. Очевидно, при нестачі кислоти в порівнянні з стехіометричним співвідношенням, процес протікає у дві стадії. Спочатку вся нітратна кислота витрачається на розклад еквівалентної кількості фосфату з утворенням фосфатної кислоти і нітрату кальцію. Потім фосфатна кислота взаємодіє з фосфатом, що не прореагував, утворюючи монокальційфосфат. Швидкість другої стадії залежить від концентрації утвореного розчину фосфорної (або вихідної нітратної) кислоти. Найвищий ступінь та швидкість розкладу досягається при використанні 105-110 % кислоти від стехіометричної кількості. Ця кількість розраховується за вмістом кальцію оксиду в сировині. З підвищенням температури зменшується в'язкість пульпи і покращуються умови дифузії кислоти до поверхні фосфату. Відповідно зростає швидкість процесу. Але проведення процесу за температури вище 50-60 °C вважається недоцільним через посилення корозії апаратури і необхідності нагрівати пульпу. Тривалість розкладу апатитового концентрату на 98-100 %, в цих умовах, становить 1 -2 год.

Швидкість розкладу фосфату азотною кислотою зростає зі збільшенням подрібнення фосфату та інтенсивності перемішування пульпи. Фосфатну сировину застосовують як правило стандартного подрібнення (у вигляді апатитового концентрату або фосфоритної муки). Процес здійснюється при інтенсивному перемішуванні, яке досягається за допомогою мішалки з частотою 500 обертів за хв.

5. Зміст роботи

У фарфоровій чашці зважують 50 г фосфату відомого складу, відміряють мірним циліндром необхідну кількість нітратної кислоти заданої концентрації. Кількість кислоти встановлюють для апатитового концентрату із розрахунку на кальцію оксид, що в ньому міститься, а для фосфату з врахуванням вмісту в ньому також магнію оксиду та полуторних оксидів.

Відміряну кількість кислоти наливають в реакційну ємність, яку витримують в термостаті протягом 15-20 хв. при включеній мішалці для нагріву до потрібної температури. За цей час готують апатит, кислоту і реакційну ємність для наступного досліду. Коли кислота нагрілась, в реакційну ємність засипають зважену кількість фосфату одночасно включаючи мішалку і секундомір.

Розклад фосфату нітратною кислотою проводять в реакційній ємності 2, що представляють на 400-500 см³. Реакційна ємність має мішалку 4, зворотний холодильник 3 та отвір для відбору проб пульпи 5. Для підтримання постійної температури процесу ємність встановлюють в термостат 1. Температуру контролюють термометром 6. В залежності від умов завдання, досліди проводять або з застосуванням кислоти різної концентрації, або різної норми кислоти, або за різних температур, або за різної тривалості процесу.

У кожному випадку всі інші умови дослідів зберігаються постійними. Наприклад, при дослідженні ступеня розкладу апатиту в залежності від концентрації нітратної кислоти проводять 3-5 дослідів за 50 °С тривалістю кожний 15-20 хв., застосовуючи в різних дослідах кислоти із вмістом 25, 30, 40, 50 і 55 % HNO₃. При вивченні зміни ступеня розкладу фосфату з часом досліди проводять за температури 50 °С із застосуванням 45-50 % - вої HNO₃ (105 % від стехіометричної кількості) на протязі 10, 30, 60, 90 і 120 хв.

Після закінчення заданого часу реакційну ємність виймають з термостату, реакційну масу швидко розбавляють у 2-3 рази дистильованою водою і переносять на велику лійку Бюхнера (діаметром 15-20 см) сполучену з колбою Бунзена. Фільтрацію пульпи проводять під вакуумом протягом

короткого часу. Це необхідно для того, щоб якнайшвидше відділити рідку фазу від твердої і припинити взаємодію між кислотою та фосфатом. Практично можна знехтувати додатковим протіканням реакції в процесі розділення пульпи, якщо фільтрацію закінчувати на протязі 18-20 хв. Після закінчення фільтрації осад промивають теплою водою до нейтральної реакції за метиловим оранжевим.

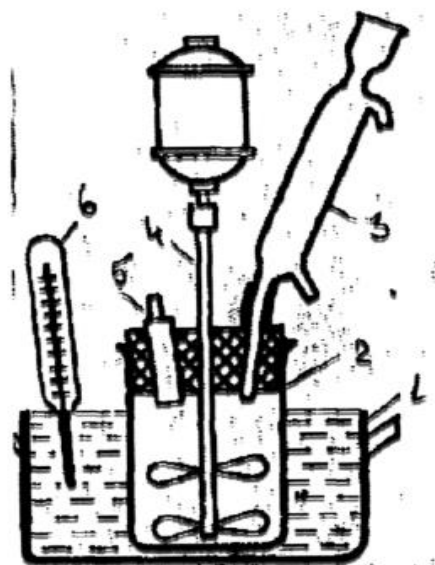


Рис. 1 Установка для розкладу апатиту нітратною кислотою:

- 1 - водяна баня;
- 2 - реактор;
- 3 - зворотний холодильник;
- 4 - мішалка;
- 5 - отвір для відбору проб;
- 6 – термометр.

Після цього фільтрат (розбавлений промивними водами) переносять в мірну колбу на 500 або 1000 см³ (в залежності від взятої наважки апатиту і кількості промивних вод). Розчин в колбі доводять до мітки водою. Потім відбирають з колби 2-3 проби розчину по 25-30 см³ для визначення вмісту HNO₃, P₂O₅, CaO.

5.1. Визначення вмісту вільної нітратної і фосфатної кислот у витяжці.

Метод ґрунтується на титруванні суміші нітратної і фосфатної кислот з двома індикаторами. Для аналізу беруть 5 см³ пульпи або відфільтрованої витяжки і переносять в мірну колбу місткістю 250 см³. Пробу в колбі розбавляють водою до мітки. Потім відбирають дві проби розбавленого розчину по 10-25 см³ і переносять їх в конічні колби, куди добавляють 50 см³ води. Після цього в першу колбу добавляють 2-3 краплі метилового

оранжевого або бромкрезолового синього і титрують 0,1 н розчином $NaOH$. У другу колбу приливають 15 см³ 10 %-вого нейтралізованого розчину $K_2C_2O_4$ (або відповідну кількість 4 %-вого розчину $Na_2C_2O_4$), додають 1-3 краплі фенолфталеїну і також титрують 0,1 н розчином $NaOH$. Вміст X_{HNO_3} і $X_{H_3PO_4}$ (в г/дм³) обчислюють за формулами:

$$X_{HNO_3} = \frac{0,063 \cdot 0,1 \cdot (2a - b) \cdot 1000 \cdot 250}{V \cdot 5} \quad (3)$$

$$X_{H_3PO_4} = \frac{0,098 \cdot 0,1 \cdot (b - a) \cdot 1000 \cdot 250}{V \cdot 5} \quad (4)$$

де a і b - об'єми 0,1 н розчину $NaOH$, що пішли на титрування першої (в присутності метилового оранжевого або бромкрезолу синього) і другої (в присутності фенолфталеїну) проб;

V - об'єм проби взятої для аналізу.

Для знаходження вмісту нітратної і фосфатної кислот у витяжці (у мас. %) значення X_{HNO_3} і $X_{H_3PO_4}$ необхідно поділити на масу 1 дм³ витяжки і помножити на 100.

5.2. Визначення вмісту СаО трилонометричним методом.

Метод ґрунтується на визначенні у розчині йонів кальцію за допомогою титрованого розчину трилону Б. Трилон Б — комплексна сполука (натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти).

Наважку добрива 1-2 г кладуть в колбу ємністю 250 см³, додають 100 см³ води і збовтують 30 хв, потім фільтрують через паперовий фільтр у мірну колбу на 250 см³ і промивними водами (що залишилися після промивки конічної колби, яка містила вихідний розчин, і осаду на фільтрі) доводять об'єм розчину до мітки. Розчин, що підлягає аналізу, наливають у бюретку і титрують ним 0,1 Н розчин трилону Б. Для цього 4-5 см³ титрованого розчину трилону Б (точно із бюретки) наливають у конічну колбу, додають 70-80 см³ дистильованої води, 10 см³ лужної буферної суміші і 0,5 см³ індикатора

кислотного хрому синього і повільно титрують аналізованим розчином, енергійно струшуючи після добавки кожної краплі до переходу фіолетового забарвлення у малинове. Для кожного аналізу титрують три паралельні проби, перше титрування є орієнтовним, при якому грубо визначається об'єм аналізованого розчину, необхідний для зміни забарвлення індикатора.

За одержаними даними вираховують ступінь розкладу апатиту, %:

$$\text{за } P_2O_5 \quad K_{P_2O_5} = \frac{G_{P_2O_5} \cdot V}{0,01 \cdot B \cdot g \cdot 1000} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\text{за } CaO \quad K_{CaO} = \frac{G_{CaO} \cdot V}{0,01 \cdot C \cdot g \cdot 1000} \cdot 100 \quad (6)$$

де $G_{P_2O_5}$ і G_{CaO} - відповідно вміст P_2O_5 і CaO в одержаному розчині;

V - об'єм розчину (фільтрату і промводи), мл

B і C - вміст P_2O_5 і CaO у вихідному фосфаті;

g - наважка фосфату, г.

Аналогічним методом проводять досліді впливу температури або норми кислоти на ступінь і швидкість розкладу сировини та вираховують ступінь розкладу.

Результати роботи оформляють у вигляді таблиць:

Умови дослідів

№ дос-ліду	Нава-жка фос-фату, г	Склад фосфату, %				Азотна кислота				$t, ^\circ C$	$\tau, \text{хв}$
		P_2O_5	CaO	MgO	R_2O_3	Кіль-кість, мл	% HNO_3	Гус-тина, г/см ³	норма г на 100 г фосф		

Результати дослідів

№ дос-ліду	Одержано азот-нокислот-ної витя-жки, мл.	Склад розчину, г/л			Перейшло в розчин			Відноше-ння $\frac{HNO_3}{H_3PO_4}$	Ступінь розкладу, %	
		P_2O_5	HNO_3	CaO	P_2O_5	HNO_3	CaO		$K_{P_2O_5}$	K_{CaO}

6. Контрольні питання

1. В чому полягає хімізм процесу азотнокислого розкладу?
2. Від яких факторів залежить ступінь розкладу фосфатів?
4. Які ви знаєте способи збільшення поверхні контактування реагуючих речовин?
5. Що таке комплексні добрива і які методи їх одержання?
6. Наведіть приклади комплексних добрив.
7. Які фосфорні добрива відомі? Де і як їх застосовують?