

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

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “Основи хімічної технології”

Лабораторна робота №1

Одержання подвійного суперфосфату.

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № __ від “__” _____ 2020 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготував викладач _____ Микитин І.М.

Івано-Франківськ
2020

Лабораторна робота № 1

- 1. ТЕМА:** Одержання подвійного суперфосфату.
- 2. МЕТА:** Одержати подвійний суперфосфат, визначити його вихід і вміст в ньому водорозчинного P_2O_5 .

Процеси, що відбуваються при обробці природних фосфатів апатитів і фосфоритів кислотами можуть служити прикладами гетерогенних процесів у багатофазній системі Р-Т-Г лімітованих кінетикою дифузії і масообміну між фазами. При розкладі фосфатів кислотами утворюється багатофазна система, яка включає рідку фазу (розчин), декілька нових твердих фаз (монокальційфосфат, фосфати заліза і алюмінію та ін.), а також нову газову фазу (фтористий водень).

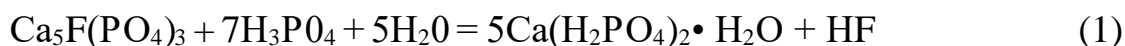
На відміну від багатьох інших гетерогенних процесів, які відбуваються в системах Р-Г, Г-Т (каталіз, абсорбція, десорбція та ін.) одержання мінеральних добрив, зокрема фосфорних, розкладом природних мінералів кислотами – складний, багатостадійний процес, який в цілому протікає екстенсивно. Це пояснюється малими швидкостями окремих етапів цього гетерогенного процесу: дифузія кислот в пори частинок мінералу, іноді через кірку кристалічних новоутворень (підвід реагентів в зону реакції), а також кристалізація нових твердих фаз - солей із рідкої фази (відвід продукту із зони реакції).

Подвійний суперфосфат є висококонцентрованим добривом і представляє собою в основному монокальційфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ без домішок сульфату кальцію. Він містить деяку кількість фосфатів заліза, алюмінію, магнію. Вміст засвоюваного P_2O_5 у подвійному суперфосфаті складає 40-5 %.

Сировиною для одержання подвійного суперфосфату служать апатити і фосфорити, які містять фосфор у вигляді нерозчинних твердих солей: трикальційфосфату $Ca_3(PO_4)_2$ або фторапатиту $Ca_5F(PO_4)_3$. Апатитовий концентрат, одержаний після флотації апатито-нефелінової породи, містить 39-41% P_2O_5 , фосфорити містять багато домішок і навіть після збагачення вміст

P_2O_5 становить 20-30 %. Технологія фосфорних добрив полягає в переробці природних фосфатів, які містять нерозчинні, важко засвоювані рослинами солі фосфору, на добрива, які містять фосфор у водорозчинній формі, легко доступній рослинам.

В основі виробництва подвійного суперфосфату покладено реакцію



За цим рівнянням на одиницю маси P_2O_5 в апатиті потрібно 2,33 масових одиниці P_2O_5 у кислоті. Отже норму фосфорної кислоти A , необхідну для розкладу g в.ч. апатитового концентрату можна визначити за формулою:

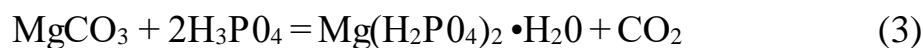
$$A = \frac{2,33 \cdot C_{P_2O_5(an)} \cdot g}{C_{P_2O_5(K)}} \quad (2)$$

де $C_{P_2O_5(an)}$ - вміст P_2O_5 в апатитовому концентраті, %;

$C_{P_2O_5(K)}$ - вміст P_2O_5 у фосфорній кислоті, %;

g - наважка апатитового концентрату, г.

Практично норму фосфорної кислоти беруть з надлишком 1-10 % (в залежності від завдання). При переробці фосфоритів, які містять значну кількість домішок карбонатів кальцію, магнію, оксидів заліза і алюмінію, протікають побічні реакції:



Тому розрахунок витрати фосфорної кислоти на розклад фосфориту (A) проводиться з урахуванням рівнянь реакцій 3-6 за формулою:

$$A = \frac{\left(\frac{2a}{56} + \frac{2b}{40} + \frac{2c}{100} + \frac{2d}{102} - \frac{2e}{142}\right) \cdot g}{[H^+]}, \text{ г} \quad (7)$$

де a, b, c, d, e - вміст у фосфоритній муці відповідно $CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3$ та P_2O_3 (%);
56, 40, 160, 102, 142 - відповідно відносна молекулярна маса вказаних компонентів;

g - задана кількість фосфоритної муки, г;

$[H^+]$ - концентрація першого іону водню у фосфорній кислоті, % (визначається титруванням лугом з індикатором диметиловим жовтим або бромкрезоловим зеленим і залежить від концентрації використовуваної фосфорної кислоти та її температури).

Так, для фосфорної кислоти, що містить 55 % P_2O_5 і температури 80 °C $[H^+] = 0,822$ %.

Основними факторами, які впливають на швидкість процесу і ступінь розкладу фосфатів є концентрація і температура фосфорної кислоти, яку використовують для розкладу фосфатів.

При розкладі фосфату концентрованою фосфорною кислотою (48-55 % P_2O_5) на його поверхні утворюються пухкі плівки монокальційфосфату $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Активність іонів водню у розчині фосфорної кислоти висока і швидкість реакції велика. При збільшенні товщини плівки кристалів $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і затвердінні пульпи, швидкість реакцій падає і для більш повного розкладання фосфату необхідне тривале складське дозрівання.

При розкладі фосфату розбавленою фосфорною кислотою (28-37 % P_2O_5) на поверхні фосфату осаджується непроникна плівка дрібнокристалічного дикальційфосфату $CaHPO_4$. Активність іонів водню у розбавленій кислоті низька і швидкість реакцій невелика.

Оптимальний вміст P_2O_5 у кислоті складає 53-55 %. Підвищення температури до 75-80 °C прискорює захоплення і твердіння подвійного суперфосфату. При цьому збільшується ступінь розкладу фосфату і виділення газів, що містять у своєму складі фтор.

Швидкість розкладу фосфату зростає з підвищенням ступеню подрібнення фосфату та інтенсивності перемішування пульпи. З найбільшою швидкістю розкладаються фосфорити, які володіють високою питомою поверхнею, апатити розкладаються повільніше. Тому, для розкладу фосфоритів використовується 100 %- ва стехіометрична норма фосфорної кислоти, а для розкладу апатитів вона збільшується до 110 %.

Навіть при дотриманні всіх оптимальних умов фосфати розкладаються в камерах і реакторах не більше ніж на 60-70 %. Тільки при тривалому визріванні ступінь розкладу збільшиться до 80 %. Майже повністю можна розкласти

фосфати тільки при великих надлишках фосфорної кислоти (400-500 %), однак це значно погіршить фізичні властивості одержуваного суперфосфату і приведе до неможливості його використання.

Якість подвійного суперфосфату регламентує ГОСТ 16 306-80.

Загальний вміст P_2O_3 у суперфосфаті складається з водорозчинної форми $Ca(H_2PO_4)_2$ та вільної фосфорної кислоти, цитратнорозчинної форми ($CaHPO_4$ і фосфати алюмінію та заліза) і нерозчинної форми (фосфат, що не розклався). Сума водо- і цитратнорозчинної форм являють собою засвоюваний вміст P_2O_5 у суперфосфаті.

В залежності від типу обладнання, яке застосовують, і виду сировини розрізняють наступні промислові способи виробництва подвійного суперфосфату: камерний, камерно-поточний, безкамерний (поточний) і ретурний. При камерному способі виробництва подвійного суперфосфату фосфат змішується з концентрованою фосфорною кислотою (45-55% P_2O_5) у змішувачі, звідки пульпа, що утворилася, надходить у циліндричну обертову суперфосфатну камеру безперервної дії. Камерний подвійний суперфосфат після тривалого дозрівання на складі (25 діб) нейтралізують, гранулюють і сушать. Великим недоліком камерного способу є необхідність складського вилежування і доробки продукту. Камерний спосіб характеризується порівняно низьким ступенем розкладу фосфату (не перевищує 80 %). Окрім значних затрат на спорудження громіздких складів, затрачається праця і енергія на періодичне перемішування продукту, при складському дозріванні в атмосферу виділяються токсичні фтористі гази, вловлювати які практично неможливо. Другий недолік способу полягає в необхідності застосування концентрованої фосфорної кислоти (упареної екстракційної або більш дорогої термічної). Камерно-поточний спосіб полягає в одержанні подвійного суперфосфату в камері безперервної дії, але без дозрівання на складі. Одержаний продукт безпосередньо після камери піддають амонізації, гранулюванню та сушці. Для досягнення необхідного ступеню розкладу в даному способі може бути використаний тільки тонкоподрібнений фосфорит. Останнє є недоліком даного

способу.

У безкамерному або поточному способі фосфат змішується з не випареною екстракційною фосфорною кислотою (29-30 % P_2O_5). Частина одержаної пульпи розпилюється у розпилювальній сушарці. Висушений продукт змішується з другою частиною реакційної пульпи у грануляторі. Одержані при цьому гранули сушаться, а потім розсіюються. Недоліком способу є невисокий ступінь розкладу фосфату і підвищення концентрації вільної P_2O_5 у готовому продукті (9-10 %). Для зменшення вільної кислотності гранули подвійного суперфосфату опудрюють крейдою. Такий продукт при навантажувально-розвантажувальних роботах сильно пилить, що не дозволяє здійснювати перевезення його без тари.

Ретурний спосіб виробництва подвійного суперфосфату полягає у взаємодії фосфатної сировини тонкого подрібнення з концентрованою (39 % P_2O_5) екстракційною фосфорною кислотою і наступною грануляцією одержаної пульпи разом з ретуром (висушені гранули готового продукту). Гранули сушать і розсіюють.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ

3.1. Апатит або фосфорит, розчин фосфорної кислоти заданої концентрації, 0,1 н розчин NaOH, 0,1 н розчин трилону Б, лужна буферна суміш (буферну суміш готують розчиненням 67 г хімічно чистого хлориду амонію у невеликому об'ємі води, розчин відфільтровують і змішують з 570 см^3 25%-вого розчину аміаку у мірній колбі ємністю 1 дм^3 і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою), 10 %-вий розчин HCl, розчин Петермана (це розчин, який містить 173 г одноводної лимонної кислоти (158,17 г безводної кислоти) і 43 г аміачного азоту на 1 дм^3 розчину), 50 %-вий розчин цитрату амонію (500 г лимонної кислоти розчиняють в 600 см^3 25 %-вого розчину аміаку. Одержаний розчин нейтралізують за метиловим червоним лимонною кислотою або аміаком, розбавляють до 1 дм^3 дистильованою водою, перемішують і фільтрують),

25 %-вий розчин NH_3 , магнезіальна суміш (розчиняють 70 г NH_4Cl , MgCl_2 , H_2O у 200-250 cm^3 води, додають 250 cm^3 розчину гідроксиду натрію (10 %-вий), розбавляють водою до 1 dm^3 , перемішують і після 24-годинної витримки фільтрують), індикатори — диметиловий жовтий, кислотний хром синій, фенолфталеїн.

3.2. Установка для одержання подвійного суперфосфату (рис. 1), аналітична вага, водяний термостат, муфельна піч, ексікатор з хлористим кальцієм, широкий бюкс, колби на 250 cm^3 , мірні колби на 250 cm^3 , фарфорова ступка, бюретка на 100 cm^3 , беззольний фільтр, паперовий фільтр.

4. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

Для заданої кількості апатитового концентрату або фосфоритної муки відомого складу визначають необхідну кількість фосфорної кислоти за відповідними формулами. Для апатитового концентрату норму кислоти збільшують на 10 % у порівнянні з розрахованою за формулою (2). Перераховують масу кислоти в об'ємні одиниці, використовуючи довідникові значення густини кислоти при заданій концентрації. Після цього за допомогою мірного циліндра відміряють необхідний об'єм кислоти і вливають її у попередньо зважений фарфоровий стакан 3 (рис. 1). Зважують на технічній вазі задану кількість фосфату (25-30 г). Поміщають стакан з кислотою на водяну баню 6, включають електроплитку 5, мішалку 2 і при перемішуванні підігрівають кислоту в стакані до температури 70-80 °С. Потім зважену кількість фосфату повільно всипають у стакан при постійній швидкості обертання мішалки і продовжують перемішувати на протязі 25-30 хв. Якщо пульпа починає гуснути раніше вказаного часу, перемішування припиняють і стакан виймають з водяної бані, перш ніж пульпа встигла загуснути. Одержаний з фосфориту продукт має пухку структуру і легко подрібнюється, а одержаний з апатиту — являє собою тверду непористу масу. Після твердіння суперфосфату стакан із вмістом зважують на технічній вазі та по різниці між масами фарфорового стакана з подвійним суперфосфатом і порожнього стакана

знаходять масу одержаного продукту.

Вихід суперфосфату B (мас. ч. суперфосфату на 1 мас. ч. фосфату) визначають за формулою:

$$B = \frac{M_{\text{суп.}}}{M_{\text{ф.}}} \quad (8)$$

де $M_{\text{суп.}}$ - маса одержаного суперфосфату, г; $M_{\text{ф.}}$ - маса фосфату, г.

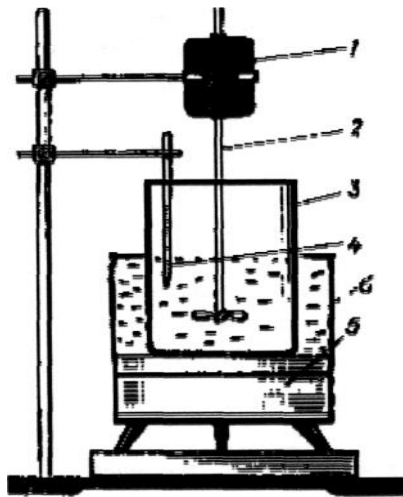


Рис. 1 Установка для одержання подвійного суперфосфату

1 - електродвигун;

2 - мішалка;

3 - фарфоровий стакан;

4 - термометр;

5 - електроплитка;

6 - водяна баня.

У свіжоприготовленому продукті визначають вільну кислотність, вологу, загальну, засвоювану і водорозчинну P_2O_5 .

Визначення вільної кислотності.

Вільну кислотність визначають у розчині, одержаному при розчиненні 8-10 г суперфосфату у 200-250 см³ води. Суперфосфат обробляють водою у конічній колбі на 500 см³. Після збовтування на протязі 30 хв. розчин відфільтровують у іншу конічну колбу, промивають фільтр невеликою кількістю води і титрують розчин в колбі 0,1 н розчином NaOH у присутності диметилового жовтого. Вміст X (P_2O_5 віль.) в % розраховують за формулою:

$$X(P_2O_5 \text{ віль.}) = \frac{0,0071 \cdot 500 \cdot V}{g \cdot 50} \cdot 100 = \frac{7,1V}{g} \quad (9)$$

де 0,0071 - маса P_2O_5 еквівалентна масі NaOH, що міститься в 1 см³ 0,1 Н розчину NaOH, г;

V - об'єм 0,1 н розчину NaOH, що пішов на титрування, см³;

g - наважка суперфосфату, г.

Визначення вологи.

Наважку суперфосфату 16 г беруть з точністю 0,001 г в широкий бюкс (діаметром 35-50 і висотою 30 мм), попередньо висушений до постійної маси і зважений з точністю до 0,001 г. Відкритий бюкс з наважкою та його кришку ставлять у сушильну шафу і сушать на протязі 3 год. при 100-105 °С. Бюкс охолоджують у ексікаторі над хлористим кальцієм і зважують.

Вміст води X (H_2O в %) визначають за формулою:

$$X_{H_2O} = \frac{(g_1 - g_2)}{g} \cdot 100 \quad (10)$$

де g_1 і g_2 - маса бюкса з пробою до і після висушування, г;

g - наважка проби, г.

Визначення водорозчинного P_2O_5 трилонометричним методом.

Цей метод заснований на визначенні у розчині (у водній витяжці з суперфосфату) іонів кальцію при допомозі титрованого розчину трилону Б. Трилон Б — комплексна сполука, яка являє собою натрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. По цьому методу визначається водорозчинна форма P_2O_5 , зв'язана з іонами кальцію у вигляді $Ca(H_2PO_4)$.

Наважку суперфосфату 2,5 г висипають в колбу ємністю 250 см³, добавляють 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, добавляють 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.

Вміст СаО у розчині (ваг %) розраховують за формулою:

$$C_{CaO} = \frac{m \cdot v \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{v_1 \cdot g} \quad (11)$$

де v - об'єм 0,1 н розчину трилону Б, взятий для аналізу, см³;

m - коефіцієнт поправки до титру 0,1 н розчину трилону Б;

v_1 - об'єм аналізованого розчину, витрачений на титрування, см³;

g - наважка подвійного суперфосфату, г;

0,0028 - кількість СаО еквівалентна вмісту трилону Б в 1 см³ 0,1 н розчину, г.

Одержані результати перераховують на вміст у розчині Р₂О₅ (ваг %), зв'язаного з СаО за формулою

$$C_{P_2O_5} = \frac{C_{CaO} \cdot 142}{56} \quad (12)$$

де C_{CaO} — вміст СаО у розчині, ваг %.

Визначення вмісту засвоюваного фосфору в суперфосфаті.

Для проведення аналізу на загальний вміст у суперфосфаті засвоюваного фосфору масу наважки 2-2,5 г, взяту з точністю до 0,0002 г, розтирають у фарфоровій ступці. Приливають 25 см³ дистильованої води, знову розтирають і відфільтровують рідину в мірну колбу на 250 см³, у яку попередньо наливають 6 см³ розчину соляної кислоти (10 %-вої).

Залишок у ступці ще три рази розтирають з водою, відстоюють і декантують рідину через фільтр у мірну колбу. Осад, що залишився після цих операцій, переносять на фільтр і промивають водою до тих пір, поки в колбі не збереться біля 200 см³ фільтрату. Розчин у мірній колбі, що містить водорозчинний оксид фосфору, доводять до мітки і ретельно перемішують (розчин 1).

Фільтр з осадом, що не розчинився, кладуть у мірну колбу на 250 см³,

приливають 100 см³ розчину Петермана. Потім колбу щільно закривають корком і струшують до того часу, поки фільтр не розпадеться на окремі волокна. Далі колбу ставлять у водяний термостат, де витримують на протязі 15 хв. за температури 60± 1°С, потім вміст колби перемішують, витримують колбу в термостаті ще 15 хв. ще за цієї ж температури, після чого її охолоджують, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою, перемішують і фільтрують через фільтр у конічну колбу, відкидаючи перші мутні порції фільтрату. Одержаний розчин містить цитратнорозчинний оксид фосфору (розчин 2).

Загальний вміст засвоюваної фосфорної кислоти визначають, відбираючи по 50 см³ обох одержаних розчинів, які переносять в стакан, добавляючи біля 10 см³ розчину цитрату амонію (50 %-вого) і нейтралізують аміаком по фенолфталеїну. Для осадження фосфат-іонів при безперервному перемішуванні повільно приливають 25-35 см³ магнезійної суміші і 20 см³ аміаку (25 %-вого). Суміш перемішують на протязі 30 хв. і витримують 30-40 хв. (можна залишити на 4-16 год.), після чого осад переносять на беззольний фільтр, промивають 3-4 рази розчином аміаку (25 %-вим). Далі фільтр з осадом ставлять в попередньо прожарений і зважений тигель, висушують, обпалюють за 700-800 °С до повного згоряння фільтру і прожарюють у муфельній печі за 1000-1050 °С до утворення білого осаду. Після прожарюванні тигель з осадом охолоджують в ексікаторі та зважують.

Масову долю засвоюваного фосфору визначають за формулою:

$$X_{P_2O_5} = \frac{0,638 \cdot m \cdot 500}{m_1 \cdot 100} \cdot 100 = 319 \frac{m}{m_1} \quad (13)$$

де 0,638 - коефіцієнт для перерахунку маси MgP_2O_5 на масу P_2O_5 ;

m - маса прожареного залишку MgP_2O_5 , г;

m_1 - маса наважки суперфосфату, г;

100 - загальний об'єм розчинів (першого і другого), взятий для аналізу см³.

За результатами аналізу визначають ступінь розкладу фосфату і

відношення засвоюваного P_2O_5 до загального вмісту P_2O_5 у продукті.

Ступінь розкладу фосфату К (в %) визначають за формулою:

$$K = 1 - \frac{B([P_2O_5(\text{заг})] - [P_2O_5(\text{засв})])}{[P_2O_5(\text{фосф})]} \cdot 100$$

де $B = \frac{G_{\text{сум}}}{G}$ - вихід суперфосфату;

$[P_2O_5(\text{заг.})]$ - загальний вміст P_2O_5 - у подвійному суперфосфаті, %;

$[P_2O_5(\text{засв.})]$ - вміст засвоюваного P_2O_5 у подвійному суперфосфаті, %;

$[P_2O_5(\text{фосф.})]$ - вміст P_2O_5 - у фосфаті, %.

Одержані результати оформляють у вигляді таблиць.

Маса наважки, г	Маса ортофосфорної кислоти, г	Об'єм H_3PO_4 , см ³	Вихід суперфосфату		
			теоретичний	практичний	
				г	%

Характеристика одержаного суперфосфату.

Склад суперфосфату, %				Відношення $\frac{P_2O_5(\text{засв})}{P_2O_5(\text{заг})}$	Ступінь розкладу, %
Волога	P_2O_5 (віл)	P_2O_5 (засв)	P_2O_5 (заг)		

Контрольні питання

1. Гомогенні і гетерогенні процеси. Їх суть, переваги і недоліки.
2. Способи збільшення визначальних величин швидкості реакції – рушійної сили ΔC , константи швидкості реакції К, та поверхні контактування реагуючих речовин F.
3. Хімізм процесу одержання подвійного суперфосфату. В чому полягає різниця між простим і подвійним суперфосфатом?
4. Від яких факторів залежить ступінь розкладу фосфату і швидкість процесу.

5. Які ви знаєте методи одержання подвійного суперфосфату?
6. Чому норма фосфорної кислоти при розкладі апатиту більша від стехіометричної?
7. Чому камерний спосіб одержання подвійного суперфосфату неекономічний?
8. За якими формулами розраховують норму фосфорної кислоти у випадку коли сировиною служить апатит або фосфорит?

Література

1. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений - Л.:Химия, 1974.
2. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Учебное пособие для вузов (Под ред. проф. М.Е.Позина - Л.:Химия, 1980.
3. Практикум по общей химической технологии. Под ред. И.П. Мухленова - М.: Высшая школа, 1973.
4. Тихвинский М.Ю., Волынский В.Е. Практикум по химической технологии. - М: Просвещение, 1984.