

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

А.В. Кунин, Н.Н. Смирнов

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ
МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ**

Учебное пособие

Иваново 2019

УДК 66.661.52

Кунин, А.В.

Получение комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой: учеб. пособие / А.В. Кунин, Н.Н. Смирнов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2019.– 100 с.

В учебном пособии рассмотрены физико-химические основы процессов, применяемых в производстве комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой. Приведены методики, применяемые при выполнении аналитического контроля производства. Представлены подходы к расчету материальных балансов основных технологических стадий получения комплексных удобрений.

Предназначено для студентов очной и заочной форм обучения по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология» профилей подготовки «Химическая технология неорганических веществ», «Технология переработки природного газа», 18.04.01. «Химическая технология» магистерской программы «Химическая технология неорганических веществ и материалов» при выполнении лабораторного практикума, домашних заданий и контрольных работ по дисциплинам «Технология минеральных удобрений», «Технология основного неорганического синтеза», «Химия и технология солевых процессов неорганических производств», а также научно-исследовательской работы.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра химических технологий Череповецкого государственного
университета;

доктор технических наук, профессор С.П. Кочетков

(Коломенский институт, филиал Московского политехнического университета)

© Кунин А.В., Смирнов Н.Н., 2019

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2019

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Физико-химические основы процессов, применяемых в производстве комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой	6
1.1. Разложение природных фосфатов азотной кислотой с получением азотнокислотной вытяжки	6
1.2. Переработка азотнокислотной вытяжки в готовый продукт	8
1.3. Способы корректировки состава азотнокислотной вытяжки	10
1.3.1. Вымораживание (кристаллизация) нитрата кальция	10
1.3.2. Карбонатный способ	11
1.3.3. Сульфатный способ	11
1.3.4. Фосфорнокислотный способ	12
Глава 2. Лабораторный практикум по получению комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой	13
2.1. Аналитический контроль стадии разложения фосфатного сырья азотной кислотой	13
2.2. Анализ азотнокислотной вытяжки	14
2.2.1. Определение содержания кальция	15
2.2.2. Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом	16
2.2.3. Определение содержания P_2O_5 весовым методом	16
2.2.4. Анализ азотнокислотной вытяжки методом титрования щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином	18
2.2.5. Определение соотношения (HNO_3 (100 %) / <i>apatum</i>) методом титрования	22
2.3. Анализ нерастворившегося осадка	23
2.3.1. Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом	23
2.3.2. Определение степени разложения фосфатного сырья азотной кислотой	24
2.4. Аналитический контроль стадии корректировки состава азотнокислотной вытяжки	25
2.5. Анализ раствора нитрофоса	26

2.5.1. Определение массовых долей азотной кислоты, фосфорного ангидрида и общего азота в маточном растворе комбинированным методом	27
2.6. Анализ сульфата кальция	27
2.6.1. Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом	27
2.6.2. Определение содержания кальция	28
2.6.3. Определение содержания сульфатов	28
2.7. Аналитический контроль стадии получения нитроаммофоса	29
2.8. Анализ нитроаммофоса	30
2.8.1. Определение содержания влаги в нитроаммофосе	30
2.8.2. Фотоколориметрический метод определения содержания $P_2O_{5(вод.)}$, $P_2O_{5(л/р)}$, $P_2O_{5(ц/р)}$, $P_2O_{5(общ.)}$	30
2.8.3. Определение содержания свободной $P_2O_{5(своб.)}$	32
2.8.4. Определение содержания фосфатов гравиметрическим магниальным методом	32
2.8.5. Определение содержания кальция	34
2.8.6. Определение содержания аммонийного азота	36
2.8.7. Определение содержания нитратного азота	37
Глава 3. Расчет материальных балансов основных стадий получения комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой	38
3.1 Материальный баланс получения азотнокислотной вытяжки из апатита	38
3.2 Материальный баланс процесса корректировки состава азотнокислотной вытяжки	58
3.3. Материальный баланс процесса получения нитроаммофоса (аммонизации раствора нитрофоса и упаривания пульпы)	66
Глава 4. Кинетика реакций в гетерогенных системах	76
Глава 5. Требования, предъявляемые к оформлению отчета по лабораторному практикуму	88
Способы выражения концентраций растворов и формулы пересчета	94
Контрольные задания	96
Расчетные задания	97
Список литературы	99

Введение

В настоящее время ассортимент производимых промышленностью неорганических солей, используемых для различных целей, исчисляется тысячами наименований и продолжает расти. Однако не все они имеют одинаковое хозяйственное значение. Некоторые применяют в незначительных количествах, масштабы же производства других достигают миллионов и даже десятков миллионов тонн в год. Из всех неорганических солей в самых крупных масштабах производят те, которые используют в качестве сельскохозяйственных удобрений. Минеральными удобрениями (туками) называют соли и другие неорганические промышленные или ископаемые продукты, содержащие элементы, необходимые для развития растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев. Комплексными называют минеральные удобрения с гарантированным содержанием не менее двух основных питательных макроэлементов.

Производство комплексных удобрений азотнокислотным разложением природных фосфатов (апатита или фосфорита) основано на получении раствора азотнокислотной вытяжки (нитрофоса) и его переработке в готовый продукт – нитроаммофос или нитроаммофоску.

Разложение природных фосфатов обычно проводят при 5-20 % избытке азотной кислоты от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию оксида кальция в сырье, температуре 40 – 60 °С и интенсивном перемешивании с получением азотнокислотной вытяжки (АКВ).

Переработку азотнокислотной вытяжки в комплексные удобрения проводят путем её аммонизации с последующим упариванием и гранулированием с получением нитроаммофосов. Если перед гранулированием нейтрализованной суспензии к ней добавляют соль калия (KCl , K_2SO_4), то получают тройное удобрение – нитроаммофоску.

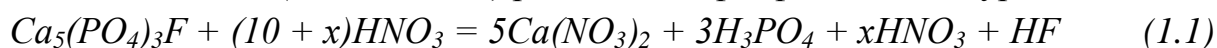
Глава 1. Физико-химические основы процессов, применяемых в производстве комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой

1.1. Разложение природных фосфатов азотной кислотой с получением азотнокислотной вытяжки

Азотнокислотная вытяжка получается при разложении апатитового концентрата или фосфорита азотной кислотой и представляет собой, в основном, раствор фосфорной кислоты и нитрата кальция. Процесс взаимодействия фосфатов кальция с азотной кислотой весьма сложен вследствие многокомпонентности образующейся системы. Скорость и полнота проведения процесса зависят:

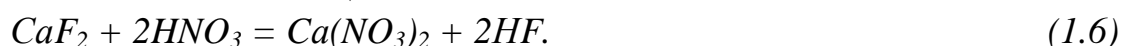
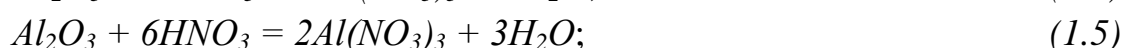
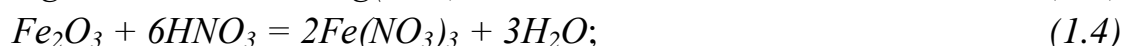
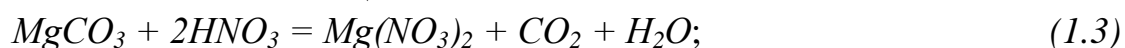
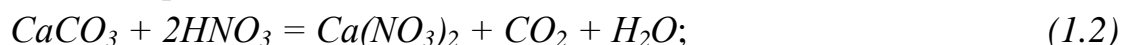
- от температуры;
- нормы азотной кислоты;
- концентрации азотной кислоты;
- природы фосфата (его состава, структуры и пористости);
- размера частиц фосфата (тонины помола);
- интенсивности перемешивания.

Полнота разложения фосфата и состав образующихся продуктов находятся в зависимости, в первую очередь, от расхода азотной кислоты. При её норме 2 моль HNO_3 и более на 1 моль CaO в сырье (полная норма азотной кислоты $CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$) разложение фосфата идет по уравнению:



В этом случае кристаллизации образующихся продуктов реакции обычно не происходит, что облегчает проведение технологического процесса.

Содержащиеся в фосфатах примеси – карбонаты кальция, магния, соединения железа, алюминия и фторид кальция разлагаются азотной кислотой с образованием нитратов:



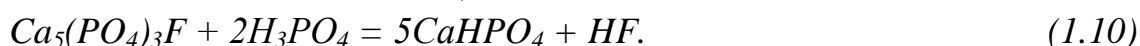
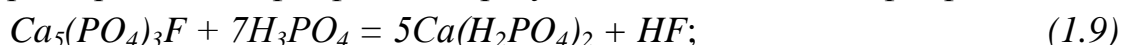
Выделяющийся фтороводород взаимодействует с диоксидом кремния, всегда сопутствующим фосфатам, и большая часть (96 ... 98 мас. % от общего содержания фтора в апатите) остается в растворе в виде кремнефтористоводородной кислоты:



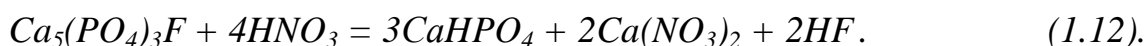
В газовую фазу выделяется от 1,3 до 2,3 мас. % фтора от вводимого с апатитом, в основном, в виде тетрафторида кремния SiF_4 :



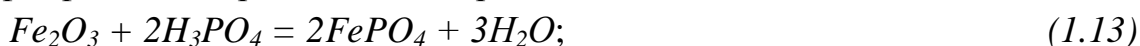
При норме азотной кислоты менее 2 моль HNO_3 на 1 моль CaO в сырье (неполная норма азотной кислоты) разложение фосфата с образованием нитрата кальция протекает не полностью, а процесс можно рассматривать как двухстадийный. На первой стадии вся азотная кислота тратится на разложение эквивалентного количества фосфата с образованием фосфорной кислоты и нитрата кальция (уравнение реакции 1.1). Затем фосфорная кислота взаимодействует с непрореагировавшим фосфатом, образуя моно- и дикальцийфосфат:



В общем виде процесс разложения фосфатного сырья азотной кислотой при её норме менее 2 моль на 1 моль CaO в сырье может быть записан уравнениями реакций:



Оксиды и нитраты железа и алюминия взаимодействуют с выделяющейся фосфорной кислотой, связывая часть фосфорного ангидрида в нерастворимые в воде фосфаты, что приводит к потере P_2O_5 :



Таким образом, максимальная степень и скорость разложения достигаются при 5-20 % избытке азотной кислоты от стехиометрического количества, рассчитанного по содержанию оксида кальция в сырье.

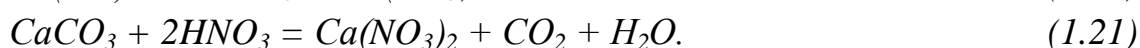
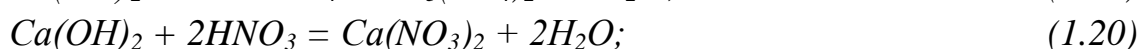
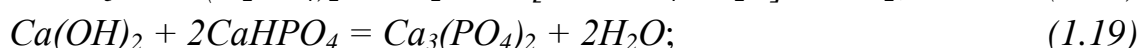
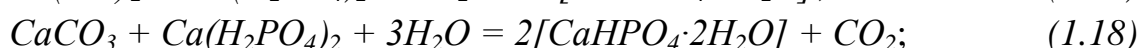
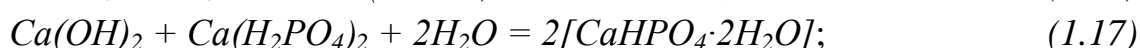
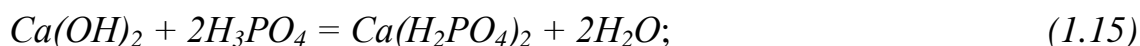
Оптимальная концентрация азотной кислоты зависит от природы фосфата, и при разложении апатитового концентрата она равна 45-50 мас. %.

Разложение природных фосфатов обычно проводят при температуре 40 – 60 °С. Ниже 40 °С разложение фосфата замедляется. С повышением температуры уменьшается вязкость пульпы, улучшаются условия переноса кислоты к поверхности фосфата, и, соответственно, возрастает скорость процесса. Однако при проведении процесса при температурах выше 70 °С усиливается коррозия аппаратуры, возрастают дополнительные затраты на нагревание пульпы, а также потери азотной кислоты.

Скорость разложения фосфата кальция азотной кислотой возрастает с увеличением тонины помола и интенсивности перемешивания пульпы. Фосфатное сырье применяют обычно стандартного помола (остаток на сите 0,15 мм не более 14 %), процесс проводят при интенсивном перемешивании. Время разложения апатитового концентрата в этих условиях составляет 1-2 ч.

1.2. Переработка азотнокислотной вытяжки в готовый продукт

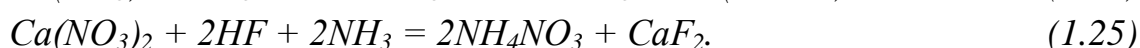
Переработку азотнокислотной вытяжки можно осуществлять как с получением простых (однокомпонентных), так и комплексных (многокомпонентных) удобрений. Однокомпонентные удобрения могут быть получены, например, путем нейтрализации фосфорной и азотной кислот в азотнокислотной вытяжке известняком или известковым молоком:



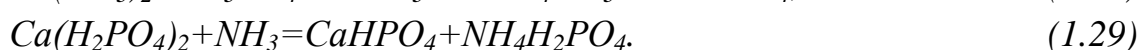
Образующийся осадок дикальцийфосфата (преципитата) отделяют от раствора фильтрованием и высушивают. Остающийся раствор нитрата кальция выпаривают и кристаллизуют. Способы отдельного получения фосфорных и азотных удобрений из АКВ не нашли широкого применения.

При производстве комплексных удобрений из азотнокислотной вытяжки ее обычно нейтрализуют аммиаком.

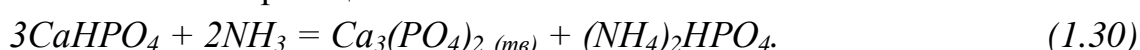
Первая ступень нейтрализации ($\text{pH} = 2,6-3,0$):



Вторая ступень нейтрализации ($\text{pH} = 5,8 - 6,0$):



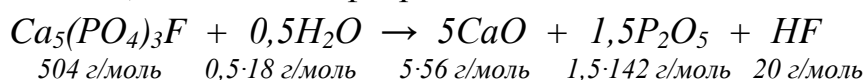
Нежелательная реакция:



$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – цитратнонерастворимая форма фосфатов.

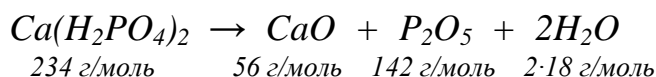
Получаемые таким путем удобрения содержат два основных макропитательных элемента – азот и фосфор, их называют **нитроаммофосами**. Чаще перед гранулированием нейтрализованной суспензии к ней добавляют соль калия (KCl , K_2SO_4) и получают тройное удобрение – **нитроаммофоску**, содержащую азот (в нитратной и аммонийной формах), фосфор и калий.

В природных фосфатах массовое соотношение $CaO : P_2O_5$ находится в пределах 1,3 - 1,8 ($Ca : P_2O_5 = 0,9 - 1,3$), т.е. оно значительно выше, чем в монокальцийфосфате – 0,4 (0,3) и дикальцийфосфате – 0,79 (0,56), соответственно. Так, для кальцийфторапатита массовые соотношения составляют:



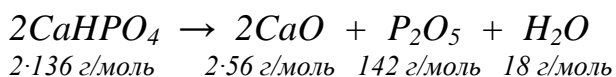
$$CaO : P_2O_5 = (5 \cdot 56) / (1,5 \cdot 142) = 1,3; \quad Ca : P_2O_5 = (5 \cdot 40) / (1,5 \cdot 142) = 0,9.$$

Для монокальцийфосфата:



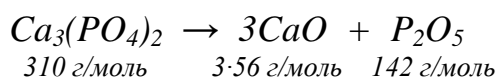
$$CaO : P_2O_5 = 56 / 142 = 0,4; \quad Ca : P_2O_5 = 40 / 142 = 0,3.$$

Для дикальцийфосфата:



$$CaO : P_2O_5 = 2 \cdot 56 / 142 = 0,8; \quad Ca : P_2O_5 = 2 \cdot 40 / 142 = 0,6.$$

Для трикальцийфосфата:



$$CaO : P_2O_5 = 3 \cdot 56 / 142 = 1,2; \quad Ca : P_2O_5 = 3 \cdot 40 / 142 = 0,9.$$

Поэтому при нейтрализации вытяжки аммиаком, после того, как вся фосфорная кислота израсходуется на образование дикальцийфосфата по реакции (1.28) (или трикальцийфосфата, что крайне нежелательно в виду ретроградации), в растворе останется избыточный кальций в виде $Ca(NO_3)_2$. При высушивании суспензии полученный продукт будет содержать нитрат кальция (что нежелательно ввиду его гигроскопичности) и неусвояемый фосфат кальция. Этого можно избежать, если провести корректировку состава АКВ, достигнув соотношения $CaO : P_2O_5 = 0,4$ или $0,8$ ($Ca : P_2O_5 = 0,3$ или $0,6$). В этом случае весь фосфор будет находиться в продукте в водо- или цитратнорастворимой формах, в виде моно- или дикальцийфосфата. Степень удаления CaO :

$$((1,3 - 0,4) / 1,3) \cdot 100 = 70 \% \text{ – для получения монокальцийфосфата;}$$

$$((1,3 - 0,8) / 1,3) \cdot 100 = 40 \% \text{ – для получения дикальцийфосфата.}$$

В промышленных условиях при получении нитроаммофоски с вымораживанием нитрата кальция из АКВ удаляют 80 - 85 % нитрата кальция, поддерживая соотношение $Ca : P_2O_5$ не более 0,18 ($CaO : P_2O_5$ не более 0,25) для того, чтобы в продукте помимо моно- и дикальцийфосфата присутствовали фосфаты и нитрат аммония. Составы нитроаммофосок различных марок, полученных с вымораживанием нитрата кальция, представлены в табл. 1.1, 1.2.

Таблица 1.1

Составы нитроаммофосок различных марок

Солевой состав	Содержание веществ в различных марках продукта		
	1:1:1	2:1:1	2:1:0
Моно- и диаммонийфосфат $NH_4H_2PO_4$; $(NH_4)_2HPO_4$	23,2	13	16
Фосфаты кальция $CaHPO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$	4,5	6	6
Аммиачная селитра NH_4NO_3	39,0	58	72
Калий хлористый KCl	27,5	18	-
Кальций фтористый CaF_2	5,3	5	6
Вода H_2O	0,5	0,5 - 1	0,5 - 1

Таблица 1.2

Соотношение основных макропитательных элементов ($N : P_2O_5 : K_2O$) в нитроаммофосках различных марок

Марка продукта	1:1:1	2:1:1	2:1:0	1:1:0	2:1:2	1,9:1:2,1
$N : P_2O_5 : K_2O$	16:16:16	22:11:11	26:13:0	23:22:0	18:9:18	17:9:19

1.3. Способы корректировки состава азотнокислотной вытяжки

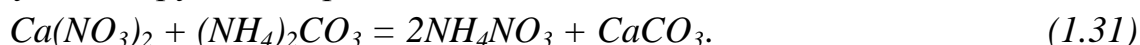
Применяют следующие способы снижения соотношения $CaO : P_2O_5$ в перерабатываемой системе:

- 1) вымораживание (кристаллизация) нитрата кальция;
- 2) осаждение избытка кальция в виде $CaCO_3$ диоксидом углерода и аммиаком;
- 3) осаждение избытка кальция серной кислотой или сульфатами аммония, натрия либо калия;
- 4) введение дополнительного количества фосфорной кислоты (экстракционной или термической).

1.3.1. Вымораживание (кристаллизация) нитрата кальция

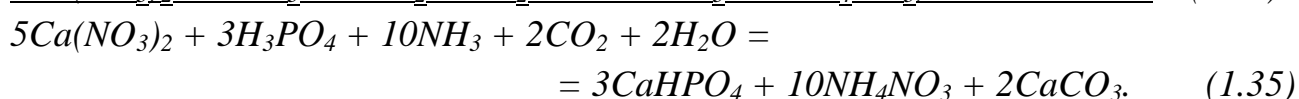
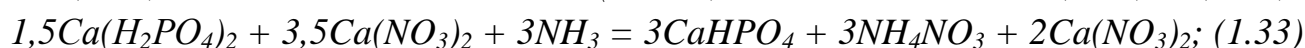
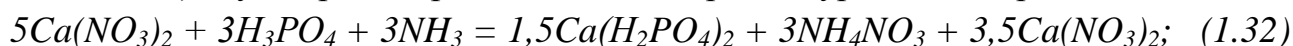
Вымораживание нитрата кальция из вытяжки осуществляют путем ее охлаждения до минус 10 °С. При этом раствор становится пересыщенным относительно нитратных солей, которые в системе $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$ в зависимости от температуры и состава могут кристаллизироваться в виде: $Ca(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, а также $3Ca(NO_3)_2 \cdot 12H_2O \cdot HNO_3$ (при избытке азотной кислоты). Это позволяет при последующей переработке азотнокислотной вытяжки производить удобрения с высоким содержанием во-

дорастворимых фосфорных соединений. Наибольшее влияние на степень кристаллизации нитрата кальция оказывает концентрация исходной азотной кислоты, с увеличением последней степень осаждения возрастает. Следовательно, используя для разложения фосфата азотную кислоту более высокой концентрации, можно выделить из раствора то же количество нитрата кальция с меньшей затратой холода. Повышение нормы азотной кислоты сверх стехиометрической снижает степень выделения CaO в основном вследствие увеличения количества жидкой фазы. После отделения от АКВ нитрат кальция может быть использован в качестве удобрения или переработан раствором карбоната аммония в аммиачную селитру и конверсионный мел:



1.3.2. Карбонатный способ

Способ заключается в нейтрализации азотнокислотной вытяжки аммиаком и диоксидом углерода. Сначала АКВ обрабатывают газообразным аммиаком (аммонизация) (реакция 1.32), затем аммиаком и диоксидом углерода (аммонизация и карбонизация) (реакции 1.33 и 1.34) и в конце только диоксидом углерода для связывания оставшегося кальция в нерастворимый карбонат (реакция 1.34). Суммарный процесс можно выразить уравнением реакции (1.35.):

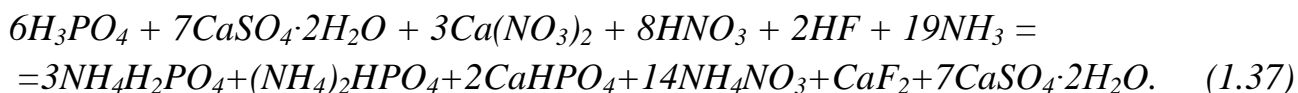
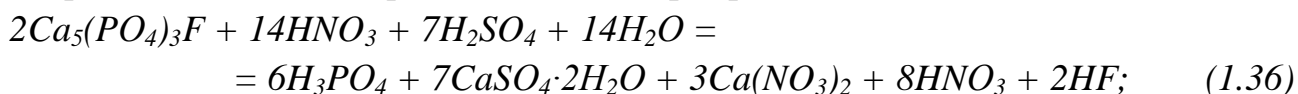


Недостатком этого способа, более дешевого, чем другие, является низкая доля фосфатных компонентов в готовом продукте, к тому же они представлены только водонерастворимыми (цитратнорастворимыми) соединениями, преимущественно дикальцийфосфатом.

1.3.3. Сульфатный способ

При обработке вытяжки серной кислотой или сульфатом аммония, а также при разложении фосфатов смесью азотной и серной кислот можно получить раствор с любым соотношением $CaO : P_2O_5$ – часть кальция связывается в сульфат, который остается в удобрении в качестве балласта. В сульфатных способах в отличие от карбонатного с помощью сульфат-иона можно связать большую часть кальция так, что оставшегося количества не хватит для образования дикальцийфосфата, и часть P_2O_5 будет находиться в водорастворимой

форме, в виде фосфата аммония. Применяют 42 – 55 % азотную кислоту и 93 % серную. Продукты разложения обрабатывают газообразным аммиаком, в результате чего получают суспензию, содержащую в жидкой фазе фосфаты и нитрат аммония, а в твердой – дикальцийфосфат и гипс:



1.3.4. Фосфорнокислотный способ

По этому способу в раствор, полученный после разложения фосфатов азотной кислотой, добавляют фосфорную кислоту или производят разложение смесью кислот. Изменяя количество вводимой фосфорной кислоты, можно устанавливать любое соотношение $CaO : P_2O_5$ в реакционной массе. При дальнейшей нейтрализации раствора аммиаком образуются дикальцийфосфат, фосфат и нитрат аммония; соотношение между ними зависит от относительного количества введенной в процесс фосфорной кислоты, например:



Водорастворимая форма P_2O_5 получается за счет образования фосфата аммония. Для выравнивания соотношения $N : P_2O_5$ при разложении фосфата вводят избыток азотной кислоты, которая с аммиаком образует NH_4NO_3 .

В нитрофосках, содержащих балласт – сульфат или карбонат кальция, (карбонатный и сульфатный способы) – доля питательных веществ ($N+P_2O_5+K_2O$) составляет 33 - 36 мас. %, в нитроаммофосках же, получаемых с вымораживанием части нитрата кальция или с введением в процесс фосфорной кислоты, содержание питательных веществ достигает 45 – 50 % (табл. 1.1, 1.2).

Глава 2. Лабораторный практикум по получению комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой

Цель работы. Практическое изучение процессов разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой, корректировки состава азотнокислотной вытяжки (АКВ), её аммонизации и упаривания с получением сложных комплексных удобрений. Освоение методов анализа фосфатного сырья, продуктов его разложения и нитроаммофоса. Составление материальных балансов основных стадий получения сложных комплексных удобрений. На примере реакции растворения апатита в азотной кислоте расчет скорости гетерогенной реакции в системе твердое – жидкое. Исследование влияния температуры, концентрации, степени нейтрализации кислоты и размера частиц апатита на скорость растворения.

2.1. Аналитический контроль процесса стадии разложения фосфатного сырья азотной кислотой

В качестве сырья в работе используют апатит или фосфорит известного химического и фракционного состава. На начальном этапе вычисляют количество азотной кислоты, которое необходимо ввести в процесс для разложения заданной массы фосфатного сырья известного состава. Процесс проводят в реакционных сосудах, представляющих собой двугорлые стеклянные колбы. Реакционный сосуд снабжен мешалкой и отводом для отбора проб пульпы. Для поддержания постоянной температуры процесса сосуд устанавливают в термостат, отрегулированный на требуемую температуру.

На технических весах взвешивают заданную массу ~25 г фосфатного сырья (апатитового концентрата или фосфорита) известного химического состава. Отмеряют в мерные цилиндры рассчитанные ранее количества азотной кислоты, имеющейся в лаборатории концентрации, и воды для её разбавления. Проводят разбавление кислоты до заданной концентрации, после чего её наливают в **предварительно взвешенный** реакционный сосуд и **взвешивают его с разбавленной кислотой**. Реакционный сосуд выдерживают в термостате в течение 15-20 мин при включенной мешалке для нагрева до заданной температуры. По достижении кислотой температуры термостата засыпают взвешенное количество фосфатного сырья и одновременно включают секундомер.

По истечении заданного времени реакционный сосуд удаляют из термостата, **взвешивают**, и содержимое его переносят на воронку Бюхнера (диаметром 15-20 см), соединенную с колбой Бунзена. Фильтрацию проводят с использованием фильтра «синяя лента» под вакуумом в течение короткого времени,

для того чтобы прекратить взаимодействие между кислотой и фосфатом. **По окончании фильтрации измеряют объем и плотность фильтрата (азотнокислотной вытяжки).** После этого определяют содержания в АКВ P_2O_5 и CaO . Фильтр с осадком промывают дистиллированной водой, помещают в тигель, сушат и прокаливают в муфельной печи до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и на аналитических весах **взвешивают осадок.** Полученные данные используют для вычисления степени разложения фосфатного сырья.

Исследование процесса разложения фосфатов кальция азотной кислотой может быть проведено:

- с применением кислоты различной концентрации;
- различной нормы кислоты;
- при разных температурах;
- при разной продолжительности процесса.

В каждом случае все другие условия опытов сохраняют постоянными. Например, при исследовании степени разложения фосфатного сырья в зависимости от концентрации азотной кислоты проводят 3-5 опытов при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ продолжительностью каждый 15-20 мин с применением в различных опытах кислоты с содержанием 25, 30, 40, 50 и 55 мас. % HNO_3 . При исследовании степени разложения фосфата во времени опыты проводят при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ с применением 45-50 % HNO_3 (5 % избыток против стехиометрического количества) в течение 10, 30, 60, 90 и 120 мин. По истечении заданного времени осуществляют отбор проб для анализа.

Для составления материального баланса процесса разложения фосфатного сырья азотной кислотой результаты, полученные в процессе выполнения работы, заносят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Масса реакционного сосуда, г		Объем АКВ, $см^3$	Плотность АКВ, $г/см^3$	Масса неразложившегося фосфатного сырья, г	Объем проб для анализа АКВ*, $см^3$
пустого	с кислотой				

* – в случае исследования кинетики процесса разложения фосфата азотной кислотой помимо объема проб для анализа АКВ следует записывать их массу, т.к. плотность раствора разложения будет изменяться во времени.

2.2. Анализ азотнокислотной вытяжки

5 мл (V_A) полученной азотнокислотной вытяжки переносят в мерную колбу на 100 мл (V_K). Далее выполняют определение содержания в АКВ соеди-

нений кальция (в пересчете на CaO) комплексометрическим методом и P_2O_5 фотоколориметрическим и гравиметрическим методами. По полученным данным в АКВ рассчитывают массовое соотношение CaO / P_2O_5 (Ca / P_2O_5).

2.2.1. Определение содержания кальция

Кальций определяют комплексометрическим методом в присутствии индикатора эриохром черного «Т». Для этого 20 мл (V_{Al}) раствора из мерной колбы на 100 мл (V_K) переносят в мерную колбу на 250 мл (V_{K1}) и доводят дистиллированной водой до метки. Из колбы 10 мл (V_{II}) раствора пипеткой переносят в коническую колбу (емкостью 250 мл) для титрования. Добавляют с помощью бюретки 25 мл 0,05 М раствора трилона Б и нейтрализуют 1 М раствором NaOH в присутствии индикатора метилового красного (до перехода окраски с красной до желтой). После титрования для маскировки присутствующих в растворе ионов железа и алюминия добавляют 5 мл 30 % раствора триэтаноламина. Устойчивый комплекс кальция с триэтаноламином образуется при $pH=9,5-10$. Поэтому в колбу вводят 20 мл аммиачного буферного раствора с $pH=9,5-10$ и оттитровывают избыток трилона Б 0,05 М раствором хлористого цинка в присутствии индикатора эриохром черного «Т» до перехода окраски из сине-зеленой в малиновую.

Концентрацию соединений кальция в АКВ (в пересчете на CaO) рассчитывают по формуле, г/л:

$$C_{CaO} = \frac{(C_{mp.} \cdot V_{mp.} \cdot K_{mp.} - C_{Zn} \cdot V_{Zn} \cdot K_{Zn}) \cdot \mathcal{E}_{CaO} \cdot V_K \cdot V_{K1}}{V_A \cdot V_{Al} \cdot V_{II}}, \quad (2.1)$$

где $C_{mp.}$, C_{Zn} – концентрации титрованных растворов трилона Б и хлористого цинка соответственно, моль/л; $V_{mp.}$, V_{Zn} – объемы титрованных растворов трилона Б и хлористого цинка соответственно, мл; $K_{mp.}$, K_{Zn} – поправочные коэффициенты титрованных растворов трилона Б и хлористого цинка соответственно; \mathcal{E}_{CaO} – молярная масса эквивалента CaO в данной реакции, 56 г/моль.

Концентрацию соединений кальция в АКВ (в пересчете на CaO) рассчитывают по формуле, мас. %:

$$C'_{CaO} = \frac{C_{CaO}}{\rho_{AKB} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где C_{CaO} – концентрация CaO в азотнокислотной вытяжке, определенная комплексометрическим методом, г/л; ρ_{AKB} – плотность АКВ, г/см³.

2.2.2. Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом

Метод основан на образовании желто-окрашенного фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса и фотометрическом измерении оптической плотности этого комплекса при длине волны 430-450 нм относительно раствора сравнения, содержащего известное количество P_2O_5 .

Из мерной колбы на 100 мл (V_K) аликвотный объем исследуемого раствора $\sim 0,5$ мл (V_{II}) помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и приливают небольшое количество дистиллированной воды. Добавляют пипеткой 20 мл реактива на фосфат, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и через 5 минут измеряют величину оптической плотности на фотоколориметре с использованием синего светофильтра. Концентрацию P_2O_5 в АКВ рассчитывают по формуле, г/л:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot V_K}{V_A \cdot V_{II}}, \quad (2.3)$$

где a – концентрация P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг/100 мл; V_{II} – аликвотный объем исследуемого раствора, мл.

Концентрацию P_2O_5 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$C'_{P_2O_5} = \frac{C_{P_2O_5}}{\rho_{AKB} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где $C_{P_2O_5}$ – концентрация P_2O_5 в азотнокислотной вытяжке, определенная фотоколориметрическим методом, г/л; ρ_{AKB} – плотность АКВ, г/см³.

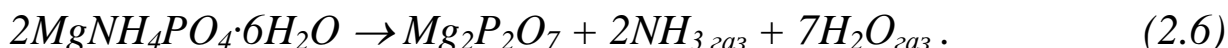
2.2.3. Определение содержания P_2O_5 весовым методом

Фосфорная кислота с магниальной смесью образует осадок в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ по уравнению реакции:



До осаждения к раствору добавляют 50% раствор цитрата аммония или раствор Петермана, образующий с ионами железа, кальция и алюминия, присутствующими в растворе в качестве примесей, растворимые комплексные соединения, в связи с чем предотвращается выпадение в осадок фосфатов этих металлов наряду с $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Осадок $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ прокаливают; при этом протекает реакция:



Образовавшийся пирофосфат магния взвешивают и пересчитывают полученную массу на содержание P_2O_5 в исходном образце.

5 мл (V_A) азотнокислотной вытяжки помещают в стакан вместимостью 200-250 мл, прибавляют 10-15 мл 50 %-го раствора цитрата аммония или 25-40 мл раствора Петермана и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину до розового окрашивания. Медленно, при непрерывном перемешивании палочкой, приливают 30-35 мл магниезальной смеси, затем 20 мл 25%-го раствора NH_4OH и продолжают перемешивать 30 мин или оставляют на срок не менее 4 ч, и не более чем на 16-18 ч. После перемешивания в течение 30 мин раствор с осадком оставляют в покое на 30-40 мин, после чего фильтруют через фильтр «синяя лента» диаметром 9-11 см.

Осадок количественно переносят на фильтр, наливая каждый раз в стакан по 8-10 мл 2,5 % раствора NH_4OH и тщательно снимая со стенок и дна стакана кристаллы. Осадок на фильтре промывают 3-4 раза 2,5 % раствором NH_4OH . Общий объем промывных вод должен составлять ~ 100-125 мл.

Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель и обжигают при 700-800 °С до полного сгорания фильтра и образования белого осадка. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Параллельно проводят холостой опыт.

Концентрацию P_2O_5 в АКВ рассчитывают по формуле, г/л:

$$C_{P_2O_5} = \frac{(m_1 - m_2) 0,638}{V_A} 1000, \quad (2.7)$$

где m_1 и m_2 – массы осадков анализируемого вещества и в холостом опыте, г;

0,638 – коэффициент пересчета с $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 ($M_{P_2O_5} / M_{Mg_2P_2O_7}$); V_A – объем раствора, взятого для анализа, мл.

Концентрацию P_2O_5 в АКВ рассчитывают по формуле, мас. %:

$$C'_{P_2O_5} = \frac{C_{P_2O_5}}{\rho_{AKB} \cdot 1000} 100, \quad (2.8)$$

где $C_{P_2O_5}$ – концентрация P_2O_5 в азотнокислотной вытяжке, определенная весовым методом, г/л; ρ_{AKB} – плотность АКВ, г/см³.

2.2.4. Анализ азотнокислотной вытяжки методом титрования щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином

Рассчитать степень разложения фосфатного сырья можно, выполнив анализ жидкой фазы (азотнокислотной вытяжки) на содержание в ней азотной и фосфорной кислот.

Для определения степени разложения фосфатного сырья по этому методу периодически (например, каждые 15 мин) отбирают из реакционного сосуда пробу пульпы и определяют в ней отношение азотной и фосфорной кислот титрованием щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином. Метод основан на титровании кислот с разными значениями констант диссоциации. Для анализа пипеткой берут отфильтрованную вытяжку объемом $V_A = 5$ мл и переносят в мерную колбу вместимостью $V_K = 100$ мл. Пробу в колбе разбавляют водой до метки. Затем пипеткой отбирают две пробы разбавленного раствора по $V_{II} = 25$ мл и переносят их в конические колбы, куда добавляют 50 мл воды. После этого в первую колбу прибавляют 2-3 капли метилового оранжевого (при переходе среды из кислой в щелочную изменяет окраску от красной до оранжево-жёлтой, «малиновой» при pH 3,1 - 4,4) и титруют раствором NaOH. При этом оттитровывается азотная кислота и первая ступень основности фосфорной кислоты. Во вторую колбу приливают 15 мл 10 % нейтрализованного раствора $K_2C_2O_4$ (или соответствующее количество 4 % раствора $Na_2C_2O_4$), прибавляют 1-3 капли фенолфталеина (при переходе среды из кислой в щелочную изменяет окраску от бесцветной до красно-фиолетовой, «малиновой» при pH 8,2 - 9,8) и титруют раствором NaOH. При этом оттитровывается азотная и две ступени основности фосфорной кислоты. Следует учитывать, что количество оксалата калия или натрия, вводимое в раствор перед титрованием, должно быть достаточным для осаждения всего кальция во избежание ошибки при титровании. Однако для большей надежности следует эти количества увеличить в 1,5-2 раза.

Концентрации азотной (X_{HNO_3}) и фосфорной ($X_{H_3PO_4}$) кислот в растворе вычисляют по формулам, г/л:

$$X_{HNO_3} = \frac{(2 \cdot V_{I(NaOH)} - V_{2(NaOH)}) \cdot 63 \cdot C_{(NaOH)} \cdot K_{(NaOH)} \cdot V_K}{V_A \cdot V_{II}}, \quad (2.9)$$

$$X_{H_3PO_4} = \frac{(V_{2(NaOH)} - V_{I(NaOH)}) \cdot 98 \cdot C_{(NaOH)} \cdot K_{(NaOH)} \cdot V_K}{V_A \cdot V_{II}}, \quad (2.10)$$

где $V_{I(NaOH)}$ и $V_{2(NaOH)}$ – объемы раствора NaOH, пошедшие на титрование

первой (в присутствии метилового оранжевого) и второй (в присутствии фенолфталеина) проб, мл; 63 и 98 – молярные массы эквивалента HNO_3 и H_3PO_4 в данной реакции, г/моль; $C_{(NaOH)}$, $K_{(NaOH)}$ – концентрация, моль/л и поправочный коэффициент $NaOH$.

Концентрации кислот в растворе, в мас. %, рассчитывают по формулам:

$$C'_{HNO_3} = \frac{X_{HNO_3}}{\rho_{AKB} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.11)$$

$$C'_{H_3PO_4} = \frac{X_{H_3PO_4}}{\rho_{AKB} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.12)$$

где X_{HNO_3} и $X_{H_3PO_4}$ – концентрации азотной и фосфорной кислот в азотно-кислотной вытяжке, определенные титрованием щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином, г/л; ρ_{AKB} – плотность азотно-кислотной вытяжки, г/см³.

Степень разложения фосфата азотной кислотой можно рассчитать, исходя из содержания фосфорной кислоты в растворе AKB , определенной аналитически, % :

$$\alpha = \frac{C_{H_3PO_4}}{\left(\frac{m_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 1,38 \cdot 1000}{V_{AKB}} \right)} \cdot 100, \quad (2.13)$$

где $C_{H_3PO_4}$ – концентрация фосфорной кислоты, определённая титрованием щелочью с двумя индикаторами, г/л; $m_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0$ – масса соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в фосфатном сырье, вводимом в процесс, г; 1,38 – коэффициент пересчета с P_2O_5 на H_3PO_4 ($2 \cdot 98 / 142 = 1,38$); V_{AKB} – объем AKB , полученной в процессе разложения фосфата азотной кислотой, см³.

Для расчета степени разложения фосфата по данным, полученным при анализе AKB , введём обозначения:

- α – степень разложения фосфата, %;
- A – отношение масс азотной и фосфорной кислот в азотнокислотной вытяжке;
- $m_{\text{ф.с.}}^0$ – масса фосфата, вводимого в процесс, г;
- $C_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0$ – содержание P_2O_5 в фосфате, мас.д.;

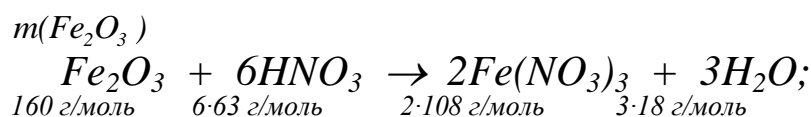
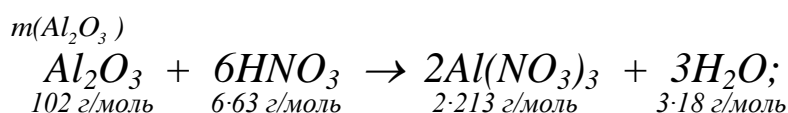
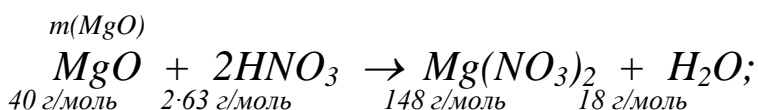
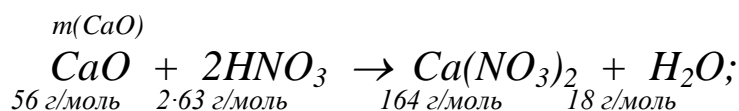
- $1,38 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot C_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0$ – максимальная масса ЭФК, которая может образоваться в процессе разложения, г;
- $1,38$ – коэффициент пересчета с P_2O_5 на H_3PO_4 ($2 \cdot 98/142$);
- X – масса прореагировавшей азотной кислоты, г.

По данным титрования пульпы вычисляют отношение содержания в ней азотной и фосфорной кислот (A):

$$A = \frac{X_{HNO_3}}{X_{H_3PO_4}} = \frac{63 \cdot (2 \cdot V_{1(NaOH)} - V_{2(NaOH)})}{98 \cdot (V_{2(NaOH)} - V_{1(NaOH)})}, \quad (2.14)$$

где $V_{1(NaOH)}$ и $V_{2(NaOH)}$ – объемы раствора $NaOH$, пошедшие на титрование азотнокислотной вытяжки с первым и вторым индикаторами (при титровании в разных колбах), мл.

Зная массу азотной кислоты (моногидрата), взятую для получения азотнокислотной вытяжки (S_1), можно по отношению количеств азотной и фосфорной кислот определить степень разложения фосфата. Норма азотной кислоты (моногидрата) согласно упрощенным балансовым уравнениям:



составляет:

$$S_1 = \left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot K, \quad (2.15)$$

где $C_{CaO \text{ ф.с.}}^0$, $C_{MgO \text{ ф.с.}}^0$, $C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0$, $C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0$ – содержание CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 в фосфате соответственно, мас. д; 56 , 40 , 102 , 160 , 63 – молярные мас-

сы CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и HNO_3 соответственно, г/моль; K – коэффициент избытка азотной кислоты относительно стехиометрического количества, д.е.

Отношение масс азотной и фосфорной кислот в азотнокислотной вытяжке может быть выражено следующим образом:

$$A = \frac{m_{HNO_3 \text{ АКВ}}}{m_{H_3PO_4 \text{ АКВ}}}, \quad (2.16)$$

где $m_{HNO_3 \text{ АКВ}}$ и $m_{H_3PO_4 \text{ АКВ}}$ – массы азотной и фосфорной кислот в АКВ, г.

Масса фосфорной кислоты в азотнокислотной вытяжке:

$$m_{H_3PO_4 \text{ АКВ}} = 1,38 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot C_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot \alpha. \quad (2.17)$$

Масса азотной кислоты в азотнокислотной вытяжке:

$$m_{HNO_3 \text{ АКВ}} = S_1 - x. \quad (2.18)$$

Масса прореагировавшей азотной кислоты:

$$x = \left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot \alpha. \quad (2.19)$$

Подставляя уравнения 2.15 и 2.19 в уравнение 2.18, получаем:

$$m_{HNO_3 \text{ АКВ}} = \left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot K - \left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot \alpha. \quad (2.20)$$

$$m_{HNO_3 \text{ АКВ}} = \left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot (K - \alpha) \quad (2.21)$$

Подставляя уравнения 2.17 и 2.21 в уравнение 2.16, получаем:

$$A = \frac{\left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot (K - \alpha)}{1,38 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot C_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot \alpha}; \quad (2.22)$$

$$\frac{\alpha}{(K - \alpha)} = \frac{\left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0}{1,38 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot C_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot A}; \quad (2.23)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot K}{1,38 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0 \cdot C_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot A + \left(\frac{C_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{56} + \frac{C_{MgO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 2}{40} + \frac{C_{Al_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{102} + \frac{C_{Fe_2O_3 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 \cdot m_{\text{ф.с.}}^0}; \quad (2.24)$$

$$\alpha = \frac{S_1}{1,38 \cdot m_{\text{ф.с.}}^{P_2O_5} \cdot A + S} \cdot 100, \quad (2.25)$$

где S_1 – масса азотной кислоты (моногидрата), взятая для получения азотнокислотной вытяжки (с учетом избытка), г; S – стехиометрический расход моногидрата азотной кислоты для разложения фосфатного сырья (без учета избытка), г; $m_{\text{ф.с.}}^{P_2O_5}$ – масса P_2O_5 , в фосфатном сырье, вводимом в процесс, г; A – отношение масс азотной и фосфорной кислот в АКВ, определенное аналитически и рассчитанное по уравнению (2.14).

Решая уравнение (2.25) относительно α , определяют степень разложения фосфата азотной кислотой.

Состав азотнокислотной вытяжки, вследствие многокомпонентности образующейся системы, весьма сложен. Она содержит: $Ca(NO_3)_2$; $Mg(NO_3)_2$; $Al(NO_3)_3$; $Fe(NO_3)_3$; H_3PO_4 ; HNO_3 ; H_2SiF_6 ; HF ; H_2SiO_3 и др. Поэтому результаты, получаемые при анализе азотнокислотной вытяжки методом титрования щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином, не всегда корректны. В связи с этим можно использовать объемный метод определения соотношения (HNO_3 (100 %) / *анатит*).

2.2.5. Определение соотношения (HNO_3 (100 %) / *анатит*) методом титрования

Методика предназначена для определения свободных азотной и фосфорной кислот с массовой долей не ниже 1% объемным методом и их отношения расчетным методом.

Диапазон измерения 1,15 – 2,0.

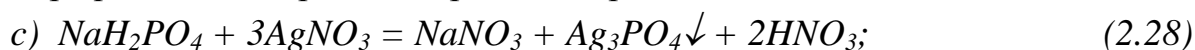
Продолжительность анализа – 20 минут.

Принцип метода – титриметрический, основан на том, что смесь азотной и фосфорной кислот титруют раствором щелочи в две стадии с фиксацией двух точек измерения pH раствора.

В первой стадии оттитровывается азотная кислота и первый ион фосфорной кислоты при $pH = 4,2$ по реакциям:



Во второй стадии оттитровывается HNO_3 , выделенная из раствора при добавлении азотнокислого серебра в количестве, эквивалентном содержанию H_3PO_4 при $pH = 5,35$. При этом протекают реакции:



Выполнение:

- 10 см³ раствора разложения доводят до метки в мерной колбе на 200 см³ дистиллированной водой;
- переносят 1 см³ в химический стакан и приливают дистиллированной воды до 50 см³;
- ставят на иономер, титруют раствором NaOH (0,04 моль/ см³) до $pH = 4,2$;
- в тот же стакан добавляют 10 см³ AgNO₃ (0,1 моль/ см³) и продолжают титровать раствором NaOH до $pH = 5,4$.

2.3. Анализ нерастворившегося осадка

2.3.1. Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом

Навеску нерастворившегося фосфата массой ~1 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в химический стакан емкостью 200 мл, растворяют при перемешивании в смеси, состоящей из 20 мл концентрированной HCl ($d=1,19$ г/см³) и 10 мл концентрированной HNO₃ ($d=1,2-1,4$ г/см³), охлаждают и отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл (V_K). Осадок на фильтре промывают до нейтральной реакции в промывных водах и доводят дистиллированной водой до метки. Мерную колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Из этой колбы аликвотный объем исследуемого раствора ~ 0,5-2 мл (V_{II}) помещают в мерную колбу на 100 мл, приливают 20 мл реактива на фосфат, доводят до метки водой, перемешивают, выдерживают в течение 5 минут и колориметрируют с синим светофильтром. Количество P_2O_5 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$x_{P_2O_5} = \frac{a \cdot V_K}{m \cdot V_{II} \cdot 1000} 100, \quad (2.30)$$

где a – концентрация P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг/100 мл; V_{II} – аликвотный объем исследуемого раствора, мл; m – масса навески нерастворившегося фосфата, г.

2.3.2. Определение степени разложения фосфатного сырья азотной кислотой

Степень разложения (превращения) фосфатного сырья азотной кислотой – это отношение количества прореагировавшего фосфатного сырья к его исходному количеству. Она может быть определена по формуле, %:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ф.с.}}^0 - m_{\text{ф.с.}}}{m_{\text{ф.с.}}^0} 100 = \frac{\Delta m_{\text{ф.с.}}}{m_{\text{ф.с.}}^0} 100, \quad (2.31)$$

где $m_{\text{ф.с.}}^0$ – масса фосфатного сырья, вводимого в процесс, г; $m_{\text{ф.с.}}$ – масса неразложившегося фосфата, г; $\Delta m_{\text{ф.с.}}$ – изменение массы фосфатного сырья в ходе азотнокислотного разложения, г.

Степень разложения фосфата азотной кислотой можно так же рассчитать, исходя из содержаний CaO и P_2O_5 в растворе азотнокислотной вытяжки, определенных аналитическими методами, %:

$$\alpha = \frac{C_{CaO}}{\left(\frac{m_{CaO \text{ ф.с.}}^0 \cdot 1000}{V_{AKB}} \right)} 100, \quad (2.32)$$

где C_{CaO} – концентрация кальция в АКВ (в пересчете на CaO), определённая комплексонометрическим методом в присутствии индикатора эриохром черного «Т», г/л; $m_{CaO \text{ ф.с.}}^0$ – масса соединений кальция (в пересчете на CaO) в фосфатном сырье, вводимом в процесс, г; V_{AKB} – объем АКВ, полученной в процессе разложения фосфата азотной кислотой, см³;

$$\alpha = \frac{C_{P_2O_5}}{\left(\frac{m_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot 1000}{V_{AKB}} \right)} 100, \% \quad (2.33)$$

где $C_{P_2O_5}$ – концентрация P_2O_5 в АКВ, определённая фотоколориметрическим методом, г/л; $m_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0$ – масса соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в фосфатном сырье, вводимом в процесс, г; $V_{АКВ}$ – объем АКВ, полученной в процессе разложения фосфата азотной кислотой, см³.

На основании полученных данных составляется материальный баланс процесса разложения фосфатного сырья азотной кислотой (табл. 3.2).

Результаты аналитического контроля стадии разложения фосфатного сырья азотной кислотой сводятся в таблицы 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

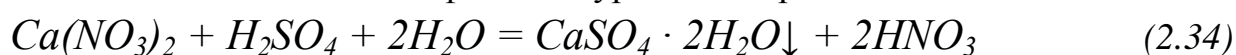
Анализ азотнокислотной вытяжки (АКВ)										
Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO)		Содержание соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5)				Концентрации кислот				Отношение $Ca:P_2O_5$ ($CaO:P_2O_5$)
						титриметрический метод				
		фотоколориметрический метод		весовой метод		HNO_3				
г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	д.е.

Таблица 2.3

Анализ нерастворившегося фосфата	Степень разложения фосфатного сырья			
	Метод расчета			
	по массе неразложившегося фосфата	по содержанию в АКВ P_2O_5	по содержанию в АКВ CaO	по содержанию в АКВ HNO_3 и H_3PO_4
мас.% P_2O_5	%	%	%	%

2.4. Аналитический контроль стадии корректировки состава азотнокислотной вытяжки

Корректировку состава АКВ проводят различными способами. В качестве примера рассмотрим осаждение избытка кальция серной кислотой. Для получения «подвижной» пульпы необходимо использовать разбавленную до 50-60 мас. % серную кислоту, т.к. сульфат кальция выделяется в виде дигидрата, связывая часть воды из жидкой фазы. По уравнению реакции:



рассчитывают норму серной кислоты, которую необходимо ввести в АКВ для получения нитрофоса с соотношением $Ca : P_2O_5$ не более 0,18 ($CaO : P_2O_5$ не более 0,25), что соответствует выведению из АКВ нитрата кальция в количестве не менее 85 %.

Отмеряют в мерные цилиндры рассчитанные количества серной кислоты, имеющейся в лаборатории концентрации, и воды для её разбавления. Проводят разбавление кислоты до заданной концентрации. Полученную ранее азотнокислотную вытяжку переносят в фарфоровый стакан и постепенно при постоянном перемешивании приливают к ней серную кислоту. Образовавшийся осадок отфильтровывают от жидкой фазы на воронке Бюхнера. **По окончании фильтрации измеряют объем и плотность фильтрата (раствора нитрофоса).** Раствор используют в дальнейшем для аммонизации. Осадок сульфата кальция отделяют от фильтра, **взвешивают**, помещают в фарфоровую чашку и высушивают до постоянной массы при температуре 100 °С. Высушенный осадок **взвешивают** и анализируют на содержание P_2O_5 , CaO и SO_4^{2-} . Осадок сульфата кальция на фильтре перед высушиванием может быть несколько раз промыт дистиллированной водой. В этом случае необходимо определить содержание P_2O_5 в промывных водах.

По заданию преподавателя, воду, которая необходима для разбавления серной кислоты с 93,64 до 50-60 мас. % (см. расчетную часть), можно использовать на стадии азотнокислотного разложения для отмывки осадка не разложившегося фосфатного сырья (до нейтральной реакции по метиловому оранжевому), а осаждение сульфата кальция проводить серной кислотой концентрацией 93,64 мас. %. Для составления материального баланса процесса корректировки состава азотнокислотной вытяжки результаты, полученные в процессе выполнения работы, заносят в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Объем раствора нитрофоса, $см^3$	Плотность раствора нитрофоса, $г/см^3$	Масса сульфата кальция после фильтрации, г	Масса сульфата кальция после сушки, г	Объем проб для анализа раствора нитрофоса, $см^3$

2.5. Анализ раствора нитрофоса

5 мл (V_A) полученного раствора нитрофоса переносят в мерную колбу на 100 мл (V_K). Далее выполняют определение содержания соединений кальция (в пересчете на CaO) комплексометрическим методом (по п. 2.2.1) и P_2O_5 фотоколориметрическим (по п. 2.2.2.) и весовым (по п. 2.2.3.) методами. По полученным данным рассчитывают массовое соотношение в растворе нитрофоса

CaO / P_2O_5 (Ca / P_2O_5). По заданию преподавателя может быть выполнен анализ раствора нитрофоса на содержание в нём азотной и фосфорной кислот методом титрования щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином (по п. 2.2.4.). Существует также комбинированный метод измерения массовых долей азотной кислоты, фосфорного ангидрида и общего азота в маточном растворе (п. 2.5.1.).

2.5.1. Определение массовых долей азотной кислоты, фосфорного ангидрида и общего азота в маточном растворе комбинированным методом

Методика предназначена для определения свободной азотной кислоты, фосфорного ангидрида и общего азота в маточном растворе.

Диапазон измерения долей P_2O_5 5-25% , общего азота 3-8%.

Продолжительность анализа – 60 минут.

Комбинированный: титриметрический и фотоколориметрический.

В первой стадии оттитровывается на БАТ-15 при $pH = 4,2$ азотная кислота и первый ион фосфорной кислоты, затем содержание P_2O_5 определяется фотоколориметрически по желтому фосфорванадиймолибденовому комплексу. А количество гидроокиси натрия, необходимой для нейтрализации одного иона водорода фосфорной кислоты рассчитывается теоретически. Выполнение:

- 2-3 г раствора нитрофосфата заливают водой до 200 см³;
- 5 см³ раствора + 50 см³ воды титруют в 150 см³ на БАТе до $pH=4,2$;
- 25-30 см³ воды + 2 см³ раствора + 25 см³ раствора доводят до 100 см³, через 15 минут измеряют плотность на КТК ($\lambda=440$ нМ) относительно раствора сравнения, содержащего 1 мг P_2O_5 в 100 мл.

2.6. Анализ сульфата кальция

Навеску сульфата кальция массой ~5 г (m) помещают в химический стакан емкостью 200 мл, растворяют при перемешивании в смеси, состоящей из 20 мл конц. HCl ($d=1,19$ г/см³) и 10 мл конц. HNO_3 ($d=1,2-1,4$ г/см³), и отфильтровывают в мерную колбу емкостью 100 мл (V_K). Осадок на фильтре промывают до нейтральной реакции в промывных водах и доводят дистиллированной водой до метки. Мерную колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

2.6.1. Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом

Из мерной колбы емкостью 100 мл (V_K) аликвотный объем исследуемого раствора ~5 мл (V_{II}) помещают в мерную колбу на 100 мл, приливают 20 мл реактива на фосфат, доводят до метки водой, перемешивают, выдерживают в те-

чение 5 мин и колориметрируют с синим светофильтром. Количество P_2O_5 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$x_{P_2O_5} = \frac{a \cdot V_K}{m \cdot V_{II} \cdot 1000} 100, \quad (2.35)$$

где a – концентрация P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг/100 мл; V_{II} – аликвотный объем исследуемого раствора, мл; m – навеска сульфата кальция, г.

2.6.2. Определение содержания кальция

Определение содержания кальция комплексонометрическим методом выполняют по п. 2.3. Концентрацию кальция в (в пересчете на CaO) рассчитывают по формуле, мас. %:

$$C_{CaO} = \frac{(C_{mp.} \cdot V_{mp.} \cdot K_{mp.} - C_{Zn} \cdot V_{Zn} \cdot K_{Zn}) \cdot \mathcal{E}_{CaO} \cdot V_K \cdot V_{K1}}{m \cdot V_{Al} \cdot V_{II} \cdot 1000} 100, \quad (2.36)$$

где $C_{mp.}$, C_{Zn} – концентрации титрованных растворов трилона Б и хлористого цинка соответственно, моль/л; $V_{mp.}$, V_{Zn} – объемы титрованных растворов трилона Б и хлористого цинка соответственно, мл; $K_{mp.}$, K_{Zn} – поправочные коэффициенты титрованных растворов трилона Б и хлористого цинка соответственно; \mathcal{E}_{CaO} – молярная масса эквивалента CaO в данной реакции, 56 г/моль; m – масса навески сульфата кальция, г.

2.6.3. Определение содержания сульфатов

Сульфаты определяют в виде $BaSO_4$ весовым методом. Из мерной колбы емкостью 100 мл (V_K) отбирают 10 мл (V_{II}) раствора, переносят в стакан емкостью 400-500 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, нагревают до кипения и быстро приливают 25 мл $BaCl_2$. Дают осадку собраться на дне стакана и проверяют полноту осаждения добавлением еще небольшого количества хлорида бария так, чтобы не взмутить осадок. Если наверху раствора появится новый осадок, приливают дополнительное количество раствора хлористого бария. Когда будет прибавлен избыток раствора хлористого бария, стакан оставляют на водяной бане при температуре 60-70 °С на 1-2 часа до более полного выделения сульфата бария из пересыщенного раствора.

Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок в стакане промывают декантацией 2-3 раза горячей дистиллированной водой, переносят на

фильтр и промывают несколько раз водой. Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель, озоляют и прокаливают 20-25 минут при температуре 700-800 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание сульфатов (в пересчете на SO₃) вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_{SO_3} = \frac{m_1 \cdot K \cdot V_K}{m \cdot V_{\Pi}} 100, \quad (2.37)$$

где m_1 – масса осадка сульфата бария, г; K – коэффициент пересчета с BaSO₄ на SO₃ (0,343); m – масса навески сульфата кальция, г; V_K – объем колбы, мл; V_A – объем раствора, взятого на анализ, мл.

Результаты аналитического контроля стадии корректировки состава азотнокислотной вытяжки сводятся в таблицы 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5

Анализ раствора нитрофоса										
Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO)		Содержание соединений фосфора (в пересчете на P ₂ O ₅)				Концентрации кислот				Отношение CaO:P ₂ O ₅ (Ca:P ₂ O ₅)
		фотокolorиметрический метод		весовой метод		титриметрический метод				
						HNO ₃		H ₃ PO ₄		
г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	д.е.

Таблица 2.6

Анализ сульфата кальция		
Содержание соединений фосфора (в пересчете на P ₂ O ₅), мас.%	Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO), мас.%	Содержание сульфатов (в пересчете на SO ₃), мас.%

2.7. Аналитический контроль стадии получения нитроаммофоса

Раствор нитрофоса нейтрализуют в фарфоровой чашке 25 %-м раствором аммиачной воды до рН 7. Аммонизацию следует проводить под тягой, медленно приливая раствор NH₄OH из бюретки и хорошо перемешивая. При этом в системе протекают реакции 22-29. В интервале рН=2-3 может происходить кристаллизация монокальцийфосфата (по уравнению реакции 24), в результате чего вязкость пульпы возрастает, а подвижность уменьшается. **По окончании**

нейтрализации измеряют объем и плотность раствора NH_4OH , пошедшего на аммонизацию нитрофоса до $\text{pH}=7$. Пульпу нитроаммофоса взвешивают, измеряют объем и плотность жидкой фазы, после чего упаривают на песчаной бане. Полученное удобрение нитроаммофоса взвешивают и анализируют на содержание влаги, различных форм P_2O_5 , нитратного и аммонийного азота. Для составления материального баланса процесса получения нитроаммофоса результаты, полученные в процессе выполнения работы, заносят в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Объем аммиачной воды, см^3	Плотность раствора аммиачной воды, $\text{г}/\text{см}^3$	Масса пульпы нитроаммофоса, г	Объем пульпы нитроаммофоса, г	Плотность пульпы нитроаммофоса, см^3	Масса нитроаммофоса после упаривания, г

2.8. Анализ нитроаммофоса

2.8.1. Определение содержания влаги в нитроаммофосе

Сущность метода заключается в высушивании продукта в сушильном шкафу до постоянной массы. Навеску нитроаммофоса (≈ 10 г) взвешивают, помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре $100-105$ °С. Затем бюкс охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание влаги в нитроаммофосе определяют по формуле, %:

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100, \quad (2.38),$$

где m_1 – первоначальная масса продукта, г; m_2 – масса продукта после высушивания, г.

2.8.2. Фотоколориметрический метод определения содержания $\text{P}_2\text{O}_5(\text{вод.})$, $\text{P}_2\text{O}_5(\text{л/р})$, $\text{P}_2\text{O}_5(\text{ш/р})$, $\text{P}_2\text{O}_5(\text{общ.})$

Навеску нитроаммофоса $\sim 5,0$ г, взятую с точностью до $0,0001$ г помещают в химический стакан вместимостью 200 мл и растворяют при постоянном перемешивании. Выбор растворителя осуществляют в зависимости от того, какая форма P_2O_5 должна быть определена в навеске удобрения (см. ниже).

Содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу на 250 мл (V_k), доводят до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую посуду, отбрасывая

первую порцию фильтрата (30-50 мл). Затем 1,0 мл (V_{II}) исследуемого отфильтрованного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл, приливают 20 мл реактива на фосфат, доводят до метки водой, перемешивают, выдерживают в течение 5 мин и колориметрируют с синим светофильтром. Количество P_2O_5 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot V_K}{m \cdot V_{II} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.39)$$

где a – концентрация P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг/100 мл; V_K – объем мерной колбы, мл; m – масса навески нитроаммофоса, г; V_{II} – аликвотный объем исследуемого раствора, мл.

При извлечении **общих фосфатов $P_2O_{5(общ.)}$** растворение навески удобрения проводят в химическом стакане вместимостью 200 мл, смачивая 5 - 10 мл воды, затем добавляя 15 мл раствора азотной кислоты (плотностью 1,40 г/мл) и 5 мл раствора соляной кислоты (плотностью 1,15 – 1,19 г/мл). Содержимое стакана нагревают до кипения и кипятят под часовым стеклом до полного растворения пробы, затем доливают до объема 50 мл дистиллированной водой и кипятят в течение 5 мин.

При извлечении **усвояемых фосфатов раствором лимоннокислого аммония с рН 7 $P_2O_{5(у/р)}$** навеску помещают в химический стакан на 200 мл, заливают 100 мл раствора лимоннокислого аммония и тщательно перемешивают в течение 30 мин, а затем дают отстояться на водяной бане или термостате с температурой $(65 \pm 2)^\circ C$ в течение 1 ч.

При извлечении **усвояемых фосфатов лимонной кислотой $P_2O_{5(л/р)}$** навеску помещают в мерную колбу на 250 мл, заливают 200 мл раствора лимонной кислоты и сразу же перемешивают, чтобы избежать образования комков. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают в течение 30 мин.

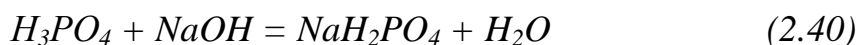
При извлечении **усвояемых фосфатов реактивом Петермана $P_2O_{5(у/р)}$** навеску удобрения помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл воды и сразу же перемешивают, чтобы избежать образования комков. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают в течение 30 мин. Раствор фильтруют через плотный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 500 мл, промывая колбу водой. Фильтр с осадком переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл реактива Петермана и нагревают на водяной бане или термостате при температуре $(65 \pm 2)^\circ C$ в течение 1 ч при постоянном перемешивании. После охлаждения содержимое конической колбы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, содержащую фильтрат после водной экстракции. Собранные в колбе растворы

доливают водой до метки, перемешивают и сразу же фильтруют через сухой фильтр в сухую посуду, отбрасывая первые 30 - 50 мл фильтрата.

При извлечении **водорастворимых фосфатов P_2O_5 (вод.)** растворение навески удобрения проводят в мерной колбе на 250 мл, добавляя 200 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивая в течение 30 мин.

2.8.3. Определение содержания свободной P_2O_5 (своб.)

Свободную фосфорную кислоту определяют объемным методом, титруя ее раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого.



50 мл раствора (V_{II}), приготовленного для определения водорастворимых фосфатов P_2O_5 (вод.), помещают в коническую колбу на 500 мл, разбавляют дистиллированной водой до 200 мл и титруют 0,1 М раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски из красной в желто-оранжевую. Количество свободной P_2O_5 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$C_{P_2O_5(своб.)} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot K \cdot M_{эkv} \cdot V_K}{m \cdot V_{II} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.43)$$

где V_{NaOH} – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH, моль/л; K – поправочный коэффициент к титру раствора NaOH; $M_{эkv}$ – молярная масса эквивалента P_2O_5 в реакции, г/моль¹; V_K – объем мерной колбы, мл; m – масса навески нитроаммофоса, г; V_{II} – аликвотный объем исследуемого раствора, мл.

2.8.4. Определение содержания фосфатов гравиметрическим магниальным методом

Метод основан на осаждении фосфат-иона магниальной смесью в виде магний-аммоний фосфата, озоления осадка при температуре от 700 до 800 °С с переходом в пирофосфат магния, прокаливании пирофосфата магния при температуре от 1000 до 1050 °С и взвешивании.

¹ Для любого соединения общей является химическая формула, но эквивалентное число z , которое для каждого класса находится по-разному. Так, кислоты имеют в своем составе активный водород, способный замещаться в реакциях нейтрализации, следовательно, эквивалентное число z для кислоты равно числу катионов водорода в ее составе, или ее основности. Эквивалент всегда в z раз меньше, чем соответствующая формульная единица, а молярная масса эквивалента всегда в z раз меньше молярной массы этого вещества.

Аппаратура, реактивы и растворы

Печь камерная для аналитических работ.

Тигель фарфоровый № 3 или 4 по ГОСТ 9147.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, растворы с массовыми долями 2,5;10 и 25 %.

Хлористый аммоний по ГОСТ 3773.

Магний хлористый по ГОСТ 4209.

Аммоний лимоннокислый по нормативному документу, раствор с массовой долей 50 %, готовят следующим образом: 500 г лимонной кислоты растворяют в 600 мл раствора аммиака с массовой долей 25 % (раствор должен быть нейтральным по метиловому оранжевому) в мерной колбе вместимостью 1 л, доливают водой до отметки, перемешивают и фильтруют.

Фенолфталеин (индикатор), раствор с массовой долей 1 %.

Смесь магниезиальная, готовят следующим образом: 70 г хлористого аммония и 55 г хлористого магния растворяют в 650 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, доливают до отметки раствором аммиака с массовой долей 25 % плотностью 0,91 г/мл, перемешивают и на следующие сутки фильтруют, хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Проведение анализа

В стакан вместимостью 400 мл отбирают 25 мл (V_{II}) анализируемого раствора, приготовленного по разделу 2.8.2. К растворам, приготовленным с использованием лимонной кислоты, реактива Петермана и воды, добавляют 20 мл соляной кислоты и кипятят в течение 15 - 20 мин, после чего охлаждают. Далее к анализируемому раствору добавляют 10 мл раствора лимоннокислого аммония и нейтрализуют раствором аммиака с массовой долей 10 % в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания. Затем медленно доливают, перемешивая, 35 - 50 мл магниезиальной смеси, а по истечении 10 - 15 мин доливают 20 мл раствора NH_4OH с концентрацией 25 мас.%. Содержимое стакана продолжают перемешивать еще в течение 30 мин, а затем выдерживают 30 - 40 мин или оставляют в покое в течение 4 - 18 ч. Отстоявшуюся жидкость декантируют на фильтр «синяя лента», осадок количественно переносят на фильтр, смывая его из стакана порциями по 8 - 10 мл раствора аммиака с массовой долей 2,5 %. Кристаллы, прилипшие к стенкам и дну стакана, тщательно снимают стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают 3 - 4 раза раствором аммиака с массовой долей 2,5 %. Общее количество промывных вод должно составлять от 100 до 125 мл.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы тигель, высушивают, озоляют при доступе воздуха при температуре 700 - 800 °С и прокаливают в печи при температуре 1000 - 1050 °С до побеле-

ния осадка (20 - 30 мин). Затем тигель с осадком охлаждают в эксикаторе в течение 40 - 60 мин и взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов в двух параллельных определениях, но без анализируемого раствора.

Содержание фосфора ($X_{P_2O_5}$, мас.%) вычисляют по формуле:

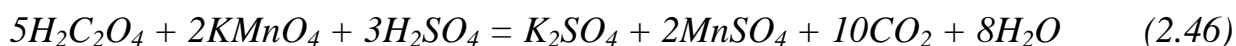
$$X_{P_2O_5} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,638 \cdot V_K}{m \cdot V_{II}} 100, \quad (2.44)$$

где m – масса навески анализируемой пробы, г; m_1 и m_2 – массы осадков анализируемого вещества и в холостом опыте, г; $0,638$ – коэффициент пересчета с $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 ($M_{P_2O_5} / M_{Mg_2P_2O_7}$); V_K – объем мерной колбы, применяемой при извлечении фосфатов, мл; V_{II} – объем раствора, взятого для анализа, мл.

2.8.5. Определение содержания кальция

Перманганатометрический метод

Сущность метода заключается в том, что кальций осаждают в виде оксалата из уксуснокислого раствора. Осадок растворяют в серной кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия. Осаждение кальция ведут при строго определенном рН раствора (4,0) в присутствии индикатора метилового оранжевого. При указанном рН полуторные оксиды образуют растворимые комплексы со щавелевой кислотой и предварительное их отделение не требуется.



Проведение анализа

В стакан вместимостью 400 мл переносят 25 мл раствора, приготовленного для определения общего содержания фосфатов, и разбавляют водой до 50 мл. Прибавляют 20 мл щавелевой и 10 мл уксусной кислот, разбавляют водой до объема 200-250 мл, нагревают до кипения и нейтрализуют по каплям 10%-м раствором NH_4OH в присутствии 5-6 капель метилового оранжевого до желтой окраски. Раствор кипятят 5 мин и оставляют на 30 - 40 мин в теплом месте.

Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают несколько раз горячей водой.

Фильтр осторожно прокалывают оттянутой стеклянной палочкой, и осадок тщательно смывают горячей водой в тот же стакан, в котором осаждали кальций. После этого фильтр промывают 25 мл горячего 10 % раствора H_2SO_4 , а затем снова водой. К раствору прибавляют 10 мл 10 % раствора H_2SO_4 , нагревают почти до кипения и титруют 0,1 Н. (0,02 М) раствором $KMnO_4$ до появления не исчезающей в течение нескольких секунд розовой окраски. Содержание кальция (в пересчете на CaO) (X_{CaO} , мас.%) рассчитывают по формуле:

$$X_{CaO} = \frac{V \cdot K \cdot T_{(KMnO_4/CaO)} \cdot V_K}{m \cdot V_{II}} \cdot 100, \quad (2.47)$$

где V – объем 0,1 Н (0,02 М) раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование, мл; K – поправочный коэффициент к титру раствора; $T_{KMnO_4/CaO}$ – условный титр раствора $KMnO_4$ по CaO , г/мл; V_K – объем мерной колбы, мл; m – масса навески нитроаммофоса, г; V_{II} – аликвотный объем исследуемого раствора, мл.

Комплексометрический метод

Для определения содержания кальция используют раствор, приготовленный для определения общего фосфора. Кальций определяется комплексометрическим методом в присутствии индикатора эриохром черного Т.

Проведение анализа

2 мл раствора, приготовленного для определения общего содержания фосфатов, из мерной колбы на 250 мл переносят пипеткой в коническую колбу для титрования. Добавляют с помощью бюретки 25 мл 0,05 М раствора трилона Б и нейтрализуют 1 М раствором $NaOH$ в присутствии индикатора метилового красного. Для комплексования присутствующих в растворе ионов железа и алюминия добавляют 5 мл 30 % раствора триэтанолamina. Устойчивый комплекс кальция с триэтанолamiном образуется при $pH=9,5-10$. Поэтому в колбу вводят 20 мл аммиачного буферного раствора с $pH=9,5-10$ и оттитровывают избыток трилона Б 0,05М раствором хлористого цинка в присутствии индикатора эриохром черного Т до перехода окраски из зеленой в малиновую.

Содержание кальция (в пересчете на CaO) (X_{CaO} , мас.%) рассчитывают по формуле:

$$X_{CaO} = \frac{(C_{mp} \cdot V_{mp} \cdot K_{mp} - C_{Zn} \cdot V_{Zn} \cdot K_{Zn}) \cdot \mathcal{E}_{CaO} \cdot V_K}{m \cdot V_{\Pi} \cdot 1000} 100, \quad (2.48)$$

где C_{mp} , V_{mp} , K_{mp} – концентрация (моль/л), объем (мл) и поправочный коэффициент титрованного раствора трилона Б, соответственно; C_{Zn} , V_{Zn} , K_{Zn} – концентрация (моль/л), объем (мл) и поправочный коэффициент титрованного раствора соли цинка, соответственно; \mathcal{E}_{CaO} – молярная масса эквивалента CaO , г/моль; m – масса навески образца нитроаммофоса, г; V_K – объем мерной колбы, применяемой при извлечении фосфатов, мл; V_{Π} – объем раствора, взятого для анализа, мл.

2.8.6. Определение содержания аммонийного азота

Формальдегидный метод определения содержания аммонийного азота

При взаимодействии формальдегида с солями аммония образуется гексаметилентетрамин и выделяется азотная кислота:



Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором едкого натра (индикатор – фенолфталеин), по объему которого рассчитывают содержание аммонийного азота. В этой связи в реактивах недопустимо присутствие кислот и соединений, реагирующих с образовавшейся кислотой, например, карбонатов. В первом случае получились бы завышенные результаты, во втором – заниженные. Поэтому растворы солей и формальдегида предварительно нейтрализуют раствором щелочи с индикатором метиловым оранжевым или фенолфталеином.

Проведение анализа

Перед проведением анализа 25 мл раствора формалина помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 3 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски, сохраняющейся в течение 0,5-1 минуты. Затем в этот раствор вносят точную навеску (0,5-1 г) нитроаммофоса, через 1-2 минуты добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски, сохраняющейся в течение 0,5-1 минуты.

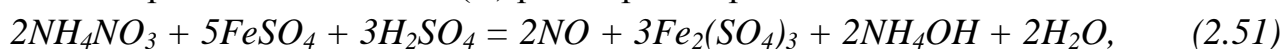
Содержание аммонийного азота (X , мас.%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_{\text{ит}} \cdot C(NaOH) \cdot K \cdot 14}{m \cdot 1000} 100, \quad (2.50)$$

где $V_{из}$, $C(NaOH)$, K – объем, мл, концентрация, моль/л и поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование анализируемого раствора, соответственно; 14 – молярная масса эквивалента азота в данной реакции, г/моль; m – масса навески образца нитроаммофоса, г.

2.8.7. Определение содержания нитратного азота

Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота раствором сернокислого железа (II) в кислой среде в присутствии молибденово-кислого аммония в качестве катализатора с последующим оттитровыванием избытка сернокислого железа (II) раствором перманганата калия:



Проведение анализа

Навеску нитроаммофоса массой ~ 1 г взвешивают на аналитических весах и помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют 150 мл дистиллированной воды, взбалтывают до растворения и доводят раствор до метки. Отбирают 10 мл 0,2 М раствора железа (II) сернокислого, 3 мл раствора молибденово-кислого аммония и 20 мл раствора серной кислоты (1:1), добавляют ~ 1 г $NHCO_3$ и закрывают колбу стеклом. После выделения CO_2 раствор нагревают и кипятят в течение 3 минут до появления желто-оранжевой окраски. Колбу быстро охлаждают, обмывают стенки дистиллированной водой и титруют избыток железа 0,02 М (0,1 Н.) раствором $KMnO_4$. В тех же условиях проводят холостой опыт (без анализируемой пробы).

Содержание нитратного азота (X , мас.%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C(KMnO_4) \cdot K \cdot 4,669 \cdot V_K}{m \cdot V_{II} \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2.53)$$

где V_1, V_2 – объемы раствора перманганата калия, израсходованные на титрование холостой пробы и анализируемого раствора, мл; $C(KMnO_4)$, K – мольная концентрация, моль/л и поправочный коэффициент раствора перманганата калия, соответственно; $4,669$ – молярная масса эквивалента азота, г/моль; V_K – объем мерной колбы, мл; m – масса навески образца нитроаммофоса, г; V_{II} – объем раствора, взятого для анализа, мл.

Глава 3. Расчет материальных балансов основных стадий получения комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой

Пример расчета

Исходные данные:

- масса апатита, вводимого в процесс, 100,00 г;
- состав апатита: P_2O_5 – 39,40%; CaO – 52,00%; MgO – 0,50%; Al_2O_3 – 1,50%; Fe_2O_3 – 1,50%; SiO_2 – 1,50%; F – 3,00%; остальное примеси;
- избыток азотной кислоты – 10,00 % от стехиометрического количества;
- концентрация азотной кислоты, имеющейся в лаборатории – 59,00 мас. %;
- плотность 59,00 мас. % азотной кислоты – 1,362 г/см³;
- концентрация азотной кислоты, вводимой в процесс – 40,00 мас. %;
- время проведения процесса – 60 мин;
- температура в реакторе – 50 °С.

3.1 Материальный баланс получения азотнокислотной вытяжки из апатита

ПРИХОД

Зная состав апатитового концентрата, можно рассчитать массы компонентов, входящих в него (в пересчете на оксиды).

$$m(P_2O_5) = 100,00 \cdot 0,394 = 39,40 \text{ г};$$

$$m(CaO) = 100,00 \cdot 0,520 = 52,00 \text{ г};$$

$$m(MgO) = 100,00 \cdot 0,005 = 0,50 \text{ г};$$

$$m(Al_2O_3) = 100,00 \cdot 0,015 = 1,50 \text{ г};$$

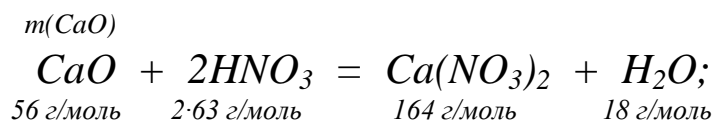
$$m(Fe_2O_3) = 100,00 \cdot 0,015 = 1,50 \text{ г};$$

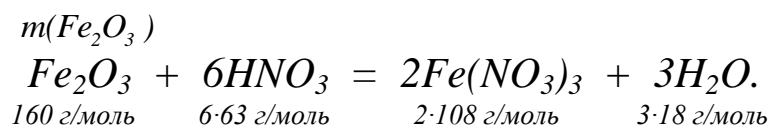
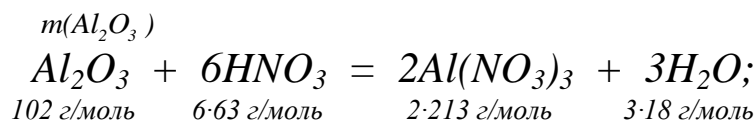
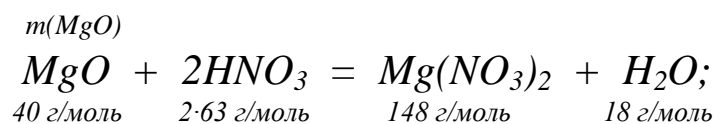
$$m(SiO_2) = 100,00 \cdot 0,015 = 1,50 \text{ г};$$

$$m(F) = 100,00 \cdot 0,030 = 3,00 \text{ г};$$

$$m(\text{прочее}) = 100,00 \cdot 0,006 = 0,60 \text{ г}.$$

Так как состав фосфатного сырья принято выражать в пересчете на оксиды, то количество азотной кислоты для разложения рассчитывают по соответствующим упрощенным балансовым уравнениям:





Стехиометрический расход моногидрата азотной кислоты для разложения апатитового концентрата с учетом присутствующих в нем примесей рассчитывают по следующему уравнению, г:

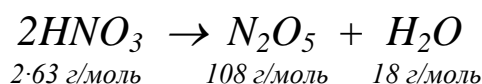
$$S = \left(\frac{m(\text{CaO}) \cdot 2}{56} + \frac{m(\text{MgO}) \cdot 2}{40} + \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 6}{102} + \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 6}{160} \right) \cdot 63,$$

где $m(\text{CaO})$, $m(\text{MgO})$, $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ – массы компонентов в навеске фосфатного сырья (в пересчете на соответствующие оксиды), взятого для разложения, г.

$$S = \left(\frac{52,00 \cdot 2}{56} + \frac{0,50 \cdot 2}{40} + \frac{1,50 \cdot 6}{102} + \frac{1,50 \cdot 6}{160} \right) \cdot 63 = 127,68 \text{ г}.$$

Расход 100,00 % HNO_3 с учетом избытка:

$$S_1 = S \cdot 1,10 = 127,68 \cdot 1,10 = 140,45 \text{ г}.$$



В 140,45 г 100,00 мас. % HNO_3 содержится:

$$140,45 \cdot 108 / 2 / 63 = 120,39 \text{ г } \text{N}_2\text{O}_5;$$

$$140,45 \cdot 18 / 2 / 63 = 20,06 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Расход 59,00 мас. % азотной кислоты:

$$S_{\text{нат.1}} = \frac{140,45 \cdot 100,00}{59,00} = 238,05 \text{ г}; \text{ или}$$

$$V_{\text{нат.1}} = \frac{S_{\text{нат.1}}}{\rho_{\text{HNO}_3 (59\%)}} = \frac{238,05}{1,362} = 174,78 \text{ мл},$$

где $\rho_{\text{HNO}_3 (59\%)}$ – плотность 59 % азотной кислоты, г/см³.

Расход азотной кислоты концентрацией 40,00 мас. %:

$$S_{\text{нат.2}} = \frac{140,45 \cdot 100,00}{40,00} = 351,13 \text{ г.}$$

Для разбавления кислоты с 59,00 до 40,00 мас. % необходимо воды:

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{разб.}} = 210,68 - 97,60 = 113,08 \text{ г.}$$

Таким образом, для разложения 100,00 г апатита заданного состава в систему необходимо ввести 175 мл 59 мас. % азотной кислоты и 113 мл воды для её разбавления до 40 мас. %. Результаты расчета заносятся в табл. 3.1, 3.2.

В проекте производства азофоски фирмой ТЕС введено понятие DR, под которым подразумевается отношение массы используемой азотной кислоты (в пересчете на моногидрат) к массе апатитового концентрата:

$$DR = \frac{m(\text{азотной кислоты } 100,00 \text{ мас. \%})}{m(\text{apatитового концентрата})}$$

$$DR = 140,45 / 100,00 = 1,40 \text{ м.ч. } \text{HNO}_3 (100,00\%) / 1 \text{ м.ч. апатита}$$

или

$$140,45 / 39,40 = 3,56 \text{ м.ч. } \text{HNO}_3 (100,00\%) / 1 \text{ м.ч. } \text{P}_2\text{O}_5.$$

Общая масса компонентов, вводимых в процесс:

$$100,00 + 351,13 = 451,13 \text{ г.}$$

Таблица 3.1

Азотная кислота, в т. ч.	г	мл	мас. %	г	мас. %
а) $\text{HNO}_3 (100,00 \%)$	140,45		59,00	140,45	40,00
N_2O_5	120,39		50,57	120,39	34,29
H_2O	20,06		8,43	20,06	5,71
б) H_2O	97,60		41,00	210,68	60,00
ВСЕГО:	238,05	174,78	100,00	351,13	100,00

РАСХОД

Масса реакционного сосуда, г			Объем АКВ, см ³	Плотность АКВ, г/см ³	Масса неразложившегося фосфатного сырья, г	Объем проб для анализа АКВ, см ³
пустого	с кислотой	после разложения фосфатного сырья				
140	378,05	585	305,00	1,459	0,74620	5,00

Обработка экспериментальных данных

Анализ азотнокислотной вытяжки (п. 2.2.)

Аликвотный объем анализируемого раствора (АКВ) – 5,00 мл (V_A).

Объем колбы – 100 мл (V_K).

Плотность АКВ – 1,4590 г/см³ (ρ_{AKB}).

Определение содержания кальция комплексометрическим методом (п. 2.2.1.)

Аликвотный объем исследуемого раствора – 20 мл (V_{A1}).

Объем колбы – 250 мл (V_{K1}).

Аликвотный объем в коническую колбу для титрования – 10 мл (V_{II}).

Концентрация трилона Б – 0,05 моль/л.

Концентрация $ZnCl_2$ – 0,05 моль/л.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора трилона Б – 0,98598.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора $ZnCl_2$ – 1,00658.

Объем трилона Б – 25 мл.

Объемы $ZnCl_2$, пошедшие на титрование, – 22,1; 22,2; 22,1 мл.

Подставляя полученные значения в формулы (2.1 и 2.2), получаем, что концентрация соединений кальция в АКВ (в пересчете на CaO) составляет 166,17 г/л (формула 2.1) или 11,39 мас. % (формула 2.2).

Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом (п. 2.2.2.)

Аликвотный объем исследуемого раствора на ФЭК – 0,50 мл (V_{II}).

Значение P_2O_5 по градуировочному графику – 3,15 мг/100 мл (a).

Подставляя полученные значения в формулы (2.3 и 2.4), получаем, что концентрация соединений фосфора в АКВ (в пересчете на P_2O_5) составляет 126,00 г/л (формула 2.3) или 8,64 мас. % (формула 2.4).

Тогда отношение $CaO : P_2O_5$ (Ca / P_2O_5) в АКВ:

$$CaO / P_2O_5 = 166,17 / 126,00 = 1,32;$$

$$Ca / P_2O_5 = 1,32 \cdot 40 / 56 = 0,94.$$

Определение содержания P_2O_5 весовым методом (п. 2.2.3.)

Аликвотный объем азотнокислотной вытяжки – 5,00 мл (V_A).

Масса осадка анализируемого вещества – 0,99540 г (m_1).

Масса осадка в холостом опыте – 0,00295 г (m_2).

Подставляя полученные значения в формулы (2.7 и 2.8), получаем, что концентрация соединений фосфора в АКВ (в пересчете на P_2O_5) составляет 126,64 г/л (формула 2.7) или 8,68 мас. % (формула 2.8).

Определение содержания азотной и фосфорной кислот методом титрования щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином (п. 2.2.4.)

Аликвотный объем в коническую колбу для титрования – 25 мл (V_{Π}).

Концентрация $NaOH$ – 0,50 моль/л.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора $NaOH$ – 0,98822.

Объемы $NaOH$, пошедшие на титрование, мл			
$V_{1(NaOH)}$, (с метилоранжевым), мл	6,2	6,4	6,3
$V_{2(NaOH)}$, с фенолфталеином и $K_2C_2O_4$, мл	10,9	10,7	10,8

Подставляя полученные значения в формулы (2.9 и 2.10), получаем, что концентрации азотной и фосфорной кислот в АКВ составляют 44,83 и 174,32 г/л; или, согласно (2.11, 2.12), 3,07 и 11,95 мас. % соответственно.

Анализ нерастворившегося осадка (п. 2.3.)

Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом (п. 2.3.1.)

Масса навески нерастворившегося фосфата – 0,74620 г (m).

Объем колбы – 100 мл (V_K).

Аликвотный объем исследуемого раствора – 1 мл (V_{Π}).

Значение P_2O_5 по градуировочному графику 2,9 мг/100 мл (a).

Подставляя полученные значения в формулу (2.30), получаем, что содержание соединений фосфора в нерастворившемся осадке (в пересчете на P_2O_5) составляет 38,86 мас. %.

Определение степени разложения фосфатного сырья азотной кислотой

По формуле (2.31) (п. 2.3.2.):

$$\alpha = \frac{100,00 - 0,74620}{100,00} 100 = 99,25 \% .$$

По формуле (2.32) (п. 2.3.2.):

$$\alpha = \frac{166,17}{\left(\frac{52,00 \cdot 1000}{305,00}\right)} 100 = 97,47 \% .$$

По формуле (2.33) (п. 2.3.2.):

$$\alpha = \frac{126,00}{\left(\frac{39,4 \cdot 1000}{305,00}\right)} 100 = 97,54 \% .$$

По формуле (2.13) (п. 2.2.4.):

$$\alpha = \frac{174,32}{\left(\frac{39,40 \cdot 1,38 \cdot 1000}{305}\right)} 100 = 97,76 \% .$$

По формуле (2.14) (п. 2.2.4.):

$$A = \frac{X_{HNO_3}}{X_{H_3PO_4}} = \frac{44,83}{174,32} = 0,257 .$$

По формуле (2.25) (п. 2.2.4.):

$$\alpha = \frac{140,45}{1,38 \cdot 100,00 \cdot 0,3940 \cdot 0,257 + 127,68} 100 = 99,15 \% .$$

Расчет

Масса азотнокислотной вытяжки, образующейся в результате разложения фосфатного сырья:

$$m_{AKB} = V_{AKB} \cdot \rho_{AKB},$$

где V_{AKB} – объём азотнокислотной вытяжки, см^3 ; ρ_{AKB} – плотность AKB , $\text{г}/\text{см}^3$.

$$m_{AKB} = 305,00 \cdot 1,459 = 445,00 \text{ г}.$$

Масса проб, взятых для анализа азотнокислотной вытяжки:

$$m_{np} = V_{np} \cdot \rho_{AKB},$$

где V_{np} – объём проб для анализа AKB , см^3 ; ρ_{AKB} – плотность AKB , $\text{г}/\text{см}^3$.

$$m_{np} = 5,00 \cdot 1,459 = 7,30 \text{ г},$$

что составляет $7,30 / 445,00 \cdot 100,00 = 1,64 \%$ от массы полученной AKB .

Тогда масса AKB , идущей на дальнейшую переработку:

$$445,00 - 7,30 = 437,70 \text{ г},$$

что составляет $437,70 / 445,00 \cdot 100,00 = 98,36 \%$ от массы полученной AKB .

Масса газовой фазы:

$$451,13 - 445,00 - 0,74620 = 5,38 \text{ г.}$$

Зная степень разложения фосфатного сырья азотной кислотой, можно определить массу неразложившегося апатита (принимая, что его состав не изменяется). Тогда массы компонентов, входящих в неразложившийся апатит (в пересчете на оксиды), составляют:

$$m(P_2O_5) = 39,40 (1-0,9925) = 0,2955 \text{ г};$$

$$m(CaO) = 52,00 (1-0,9925) = 0,3900 \text{ г};$$

$$m(MgO) = 0,50 (1-0,9925) = 0,0037 \text{ г};$$

$$m(Al_2O_3) = 1,50 (1-0,9925) = 0,0112 \text{ г};$$

$$m(Fe_2O_3) = 1,50 (1-0,9925) = 0,0112 \text{ г};$$

$$m(SiO_2) = 1,50 (1-0,9925) = 0,0112 \text{ г};$$

$$m(F) = 3,00 (1-0,9925) = 0,0225 \text{ г};$$

$$m(\text{прочее}) = 0,60 (1-0,9925) = 0,0045 \text{ г.}$$

Расчет массы компонентов, входящих в состав азотнокислотной вытяжки, идущей на дальнейшую переработку.

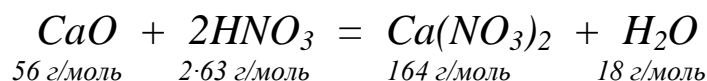
Масса $Ca(NO_3)_2$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, в пересчете на CaO :

$$m(CaO) = (52,00 - 0,3900) 0,9836 = 50,76 \text{ г},$$

0,9836 – массовая доля полученной АКВ, идущей на дальнейшую переработку; в расчетах учитывается, что часть соединений кальция идет на анализ АКВ.

Масса $Ca(NO_3)_2$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку:

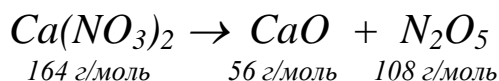
$$50,76 \text{ г}$$



$$m(Ca(NO_3)_2) = 50,76 \cdot 164 / 56 = 148,65 \text{ г.}$$

Масса $Ca(NO_3)_2$ в пересчете на N_2O_5 :

$$148,65 \text{ г}$$



$$m(N_2O_5) = 148,65 \cdot 108 / 164 = 97,89 \text{ г.}$$

На образование 148,65 г нитрата кальция расходуется азотной кислоты:
 $148,65 \cdot 2 \cdot 63 / 164 = 114,21 \text{ г.}$

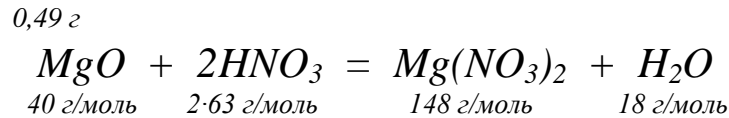
При получении 148,65 г нитрата кальция образуется воды:

$$148,65 \cdot 18 / 164 = 16,32 \text{ г.}$$

Масса $Mg(NO_3)_2$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, в пересчете на MgO :

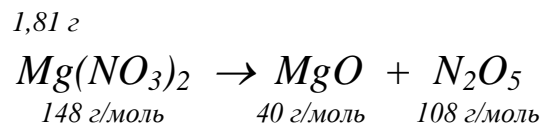
$$m(MgO) = (0,50 - 0,0037) \cdot 0,9836 = 0,49 \text{ г.}$$

Масса $Mg(NO_3)_2$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку:



$$m(Mg(NO_3)_2) = 0,49 \cdot 148 / 40 = 1,81 \text{ г.}$$

Масса $Mg(NO_3)_2$ в пересчете на N_2O_5 :



$$m(N_2O_5) = 1,81 \cdot 108 / 148 = 1,32 \text{ г.}$$

На образование 1,81 г нитрата магния расходуется азотной кислоты:

$$1,81 \cdot 2 \cdot 63 / 148 = 1,54 \text{ г.}$$

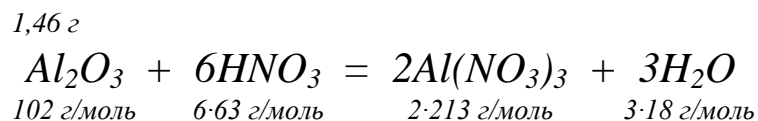
При получении 1,81 г нитрата магния образуется воды:

$$1,81 \cdot 18 / 148 = 0,22 \text{ г.}$$

Масса $Al(NO_3)_3$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, в пересчете на Al_2O_3 :

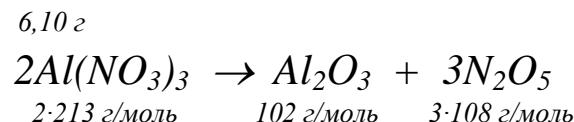
$$m(Al_2O_3) = (1,50 - 0,0112) \cdot 0,9836 = 1,46 \text{ г.}$$

Масса $Al(NO_3)_3$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку:



$$m(Al(NO_3)_3) = 1,46 \cdot 2 \cdot 213 / 102 = 6,10 \text{ г.}$$

Масса $Al(NO_3)_3$ в пересчете на N_2O_5 :



$$m(N_2O_5) = 6,10 \cdot 3 \cdot 108 / (2 \cdot 213) = 4,46 \text{ г.}$$

На образование 6,10 г нитрата алюминия расходуется азотной кислоты:

$$6,10 \cdot 6 \cdot 63 / (2 \cdot 213) = 5,41 \text{ г.}$$

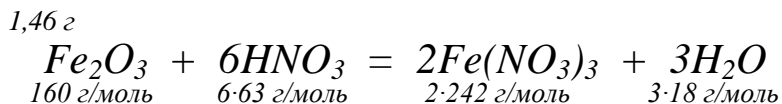
При получении 6,10 г нитрата алюминия образуется воды:

$$6,10 \cdot 3 \cdot 18 / (2 \cdot 213) = 0,77 \text{ г.}$$

Масса $Fe(NO_3)_3$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, в пересчете на Fe_2O_3 :

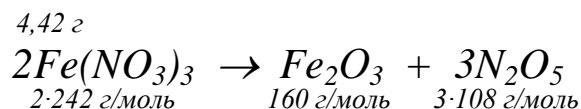
$$m(Fe_2O_3) = (1,50 - 0,0112) \cdot 0,9836 = 1,46 \text{ г.}$$

Масса $Fe(NO_3)_3$, содержащегося в азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку:



$$m(Fe(NO_3)_3) = 1,46 \cdot 2 \cdot 242 / 160 = 4,42 \text{ г.}$$

Масса $Fe(NO_3)_3$ в пересчете на N_2O_5 :



$$m(N_2O_5) = 4,42 \cdot 3 \cdot 108 / (2 \cdot 242) = 2,96 \text{ г.}$$

На образование 4,42 г нитрата железа расходуется азотной кислоты:

$$4,42 \cdot 6 \cdot 63 / (2 \cdot 242) = 3,45 \text{ г.}$$

При получении 6,10 г нитрата железа образуется воды:

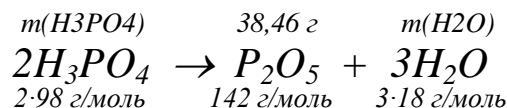
$$4,42 \cdot 3 \cdot 18 / (2 \cdot 242) = 0,49 \text{ г.}$$

Масса образующейся фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5), идущей на дальнейшую переработку:

$$m_{P_2O_5}^{H_3PO_4} = m_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0 \cdot \alpha \cdot 0,9836 = 39,40 \cdot 0,9925 \cdot 0,9836 = 38,46 \text{ г,}$$

где $m_{P_2O_5 \text{ ф.с.}}^0$ – масса соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в апатите, вводимом в процесс, г; α – степень разложения фосфатного сырья, д.е.; 0,9836 – массовая доля полученной АКВ, идущей на дальнейшую переработку; в расчетах учитывается, что часть соединений кальция идет на анализ АКВ.

Масса образующейся фосфорной кислоты:



$$m(H_3PO_4) = 38,46 \cdot 2 \cdot 98 / 142 = 53,09 \text{ г;}$$

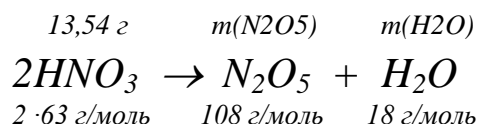
$$m(H_2O) = 38,46 \cdot 3 \cdot 18 / 142 = 14,63 \text{ г.}$$

Масса азотной кислоты, содержащейся в АКВ, идущей на дальнейшую переработку:

$$m_{HNO_3}^{AKB} = m_{HNO_3}^{ПРИХОД} - m_{HNO_3}^{РАСХОДУЕМАЯ},$$

где $m_{HNO_3}^{ПРИХОД}$ – масса азотной кислоты, подаваемой на стадию азотнокислотного разложения, г; $m_{HNO_3}^{РАСХОДУЕМАЯ}$ – масса азотной кислоты, расходуемая на образование нитратов кальция, магния, алюминия и железа, г.

$$m_{HNO_3}^{АКВ} = (140,45 - \frac{114,21 - 1,54 - 5,41 - 3,45}{0,9836}) \cdot 0,9836 = 13,54 \text{ г.}$$



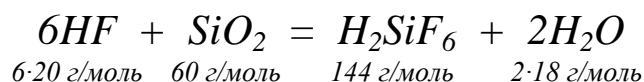
$$m(N_2O_5) = 13,54 \cdot 108 / 2 / 63 = 11,61 \text{ г};$$

$$m(H_2O) = 13,54 \cdot 18 / 2 / 63 = 1,93 \text{ г.}$$

Масса примесей в азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку:

$$m(\text{прочее}) = (0,60 - 0,0045) \cdot 0,9836 = 0,59 \text{ г.}$$

Согласно уравнению реакции



образуется

$$H_2SiF_6 \quad m(H_2SiF_6) = (1,50 - 0,0112) \cdot 144 / 60 = 3,57 \text{ г};$$

$$H_2O \quad m(H_2O) = (1,50 - 0,0112) \cdot 2 \cdot 18 / 60 = 0,89 \text{ г.}$$

В азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку, содержится H_2SiF_6 :

$$m(H_2SiF_6) = 3,57 \cdot 0,9836 = 3,51 \text{ г}$$

В АКВ остается HF:

$$m(HF) = (3,00 - 0,0225) \cdot 20 / 19 \cdot 0,9836 - 3,51 \cdot 6 \cdot 20 / 144 = 0,16 \text{ г.}$$

Результаты расчета материального баланса процесса получения азотнокислотной вытяжки представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Материальный баланс получения азотнокислотной вытяжки из апатита

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	г	мас. %	Статьи расхода	г	мас. %
1. Апатит, в т.ч.	100,00	100,00	1. Азотнокислотная вытяжка, в т. ч.	445,00	100,00
P_2O_5	39,40	39,40	1.1. Жидкая фаза на переработку, в т.ч.	437,70	98,36
CaO	52,00	52,00	а) $Ca(NO_3)_2$	148,65	33,40
MgO	0,50	0,50	CaO	50,76	11,41
Al_2O_3	1,50	1,50	N_2O_5	97,89	22,00
Fe_2O_3	1,50	1,50	б) $Mg(NO_3)_2$	1,81	0,41
SiO_2	1,50	1,50	MgO	0,49	0,11
F	3,00	3,00	N_2O_5	1,32	0,30
прочее	0,60	0,60	в) $Al(NO_3)_3$	6,10	1,37
2. Азотная кислота, в т. ч.	238,05	100,00	Al_2O_3	1,46	0,33
а) HNO_3 (100,00 %)	140,45	59,00	N_2O_5	4,64	1,04
N_2O_5	120,39	50,57	г) $Fe(NO_3)_3$	4,42	0,99
H_2O	20,06	8,43	Fe_2O_3	1,46	0,33
б) H_2O	97,60	41,00	N_2O_5	2,96	0,67
3. Вода на разбавление азотной кислоты	113,08	100,00	д) H_3PO_4	53,09	11,93
ВСЕГО:	451,13		P_2O_5	38,46	8,64
			H_2O	14,63	3,29
			е) HNO_3	13,54	3,04
			N_2O_5	11,61	2,61
			H_2O	1,93	0,43
			ж) H_2SiO_6	3,51	0,79
			з) HF	0,16	0,04
			и) прочее	0,59	0,13
			к) H_2O	205,83	46,25
			1.2. Жидкая фаза на анализ	7,30	1,64
			2. Твердая фаза (неразложившийся апатит), в т.ч.	0,75	100,00
			P_2O_5	0,2955	39,40
			CaO	0,3900	52,00
			MgO	0,0037	0,50
			Al_2O_3	0,0112	1,50
			Fe_2O_3	0,0112	1,50
			SiO_2	0,0112	1,50
			F	0,0225	3,00
			прочее	0,0045	0,60
			3. Газовая фаза, в т.ч.	5,38	100,00
			H_2O	5,38	
			ВСЕГО:	451,13	

Согласно данным, представленным в таблице материального баланса (табл. 3.2), содержание в АКВ, идущей на дальнейшую переработку,

- соединений кальция (в пересчете на CaO)

$$50,76 / 437,70 \cdot 100,00 = 11,60 \text{ мас.}\%$$

$$50,76 \cdot 1000,00 / (305,00 - 5,00) = 169,20 \text{ г/л};$$

- соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5)

$$38,46 / 437,70 \cdot 100,00 = 8,79 \text{ мас.}\%$$

$$38,46 \cdot 1000,00 / (305,00 - 5,00) = 128,20 \text{ г/л};$$

- азотной кислоты

$$13,54 / 437,70 \cdot 100,00 = 3,09 \text{ мас.}\%$$

$$13,54 \cdot 1000,00 / (305,00 - 5,00) = 45,17 \text{ г/л};$$

- фосфорной кислоты

$$53,09 / 437,70 \cdot 100,00 = 12,13 \text{ мас.}\%$$

$$53,09 \cdot 1000,00 / (305,00 - 5,00) = 176,97 \text{ г/л}.$$

В табл. 3.3 представлены результаты, полученные при выполнении аналитического контроля процесса получения азотнокислотной вытяжки (строка 1) и расчете материального баланса (строка 2).

Таблица 3.3

Анализ азотнокислотной вытяжки (АКВ)										
Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO)		Содержание соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5)				Концентрации кислот				Отношение $Ca:P_2O_5$ ($CaO:P_2O_5$)
		фотоколориметрический метод		весовой метод		титриметрический метод				
						HNO_3		H_3PO_4		
г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	д.е.
166,17	11,39	126,00	8,64	126,64	8,68	44,83	3,07	174,32	11,95	1,32 (0,94)
169,20	11,60	128,20	8,79	128,20	8,79	45,17	3,09	176,97	12,13	1,32 (0,94)

Процессы, проходящие при азотнокислотном разложении фосфатного сырья, могут быть рассмотрены с использованием диаграмм фазовых равновесий в системе $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$. На рис. 3.1 приведена изотерма растворимости данной системы при $50^\circ C$ (температура, характерная для реальных условий). Диаграмма построена по методу Енеке в виде квадрата, точки в углах которого соответствуют безводным солям и кислотам, вводимым и получаемым в результате разложения фосфата кальция (рис. 3.2) по реакции:



На рис. 3.1 сплошными линиями показаны **поля кристаллизации** солей: $Ca(NO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$. Пунктирными линиями – **изогидры** – кривые насыщенных растворов с одинаковым содержанием воды для разных составов солевой (безводной) массы. Они выражаются числом молей воды (цифры на пунктирах) на 1 моль безводной массы.

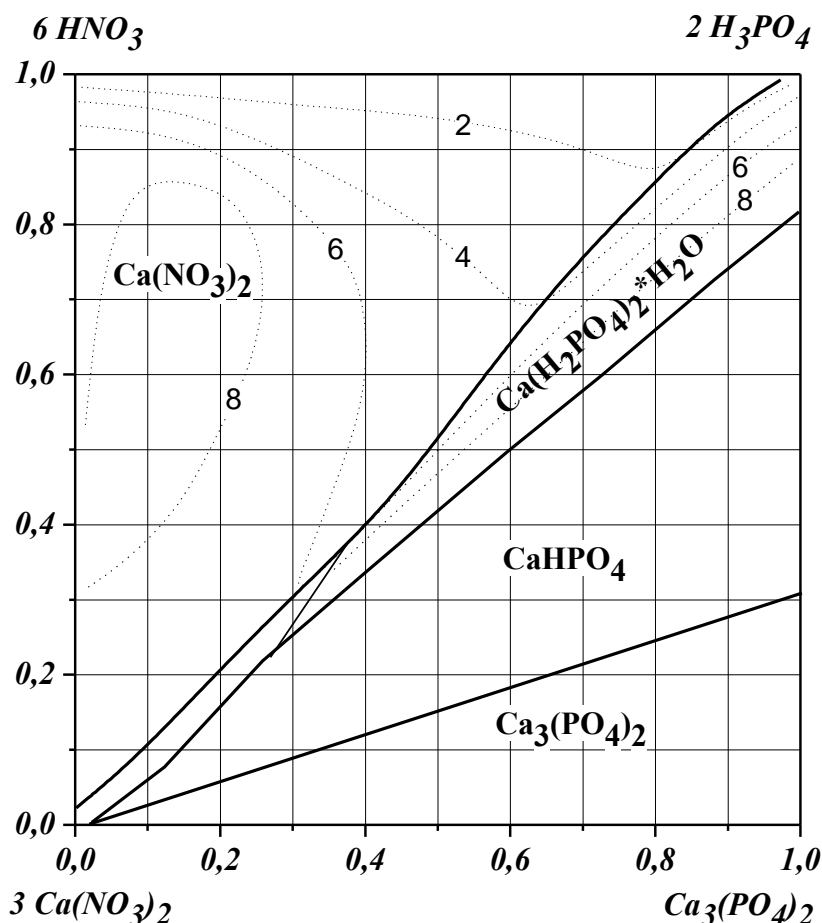


Рис. 3.1. Диаграмма $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$

Число анионов и число катионов, образующихся при разложении $Ca_3(PO_4)_2$, принимается за единицу. В соответствии с этим увеличиваются числа молей H_3PO_4 , HNO_3 и $Ca(NO_3)_2$ для уравнивания числа катионов и анионов на каждой из сторон диаграммы. На оси абсцисс (X) отложены значения мольных отношений иона $[(PO_4)_2]^{6-}$ к сумме анионов:

$$x = \frac{[(PO_4)_2]^{6-}}{[(PO_4)_2]^{6-} + [(NO_3)_6]^{6-}}. \quad (3.2)$$

На оси ординат (Y) нанесены значения мольных отношений иона водорода $(H_6)^{6+}$ к сумме катионов:

$$y = \frac{(H_6)^{6+}}{(H_6)^{6+} + (Ca_3)^{6+}}. \quad (3.3)$$

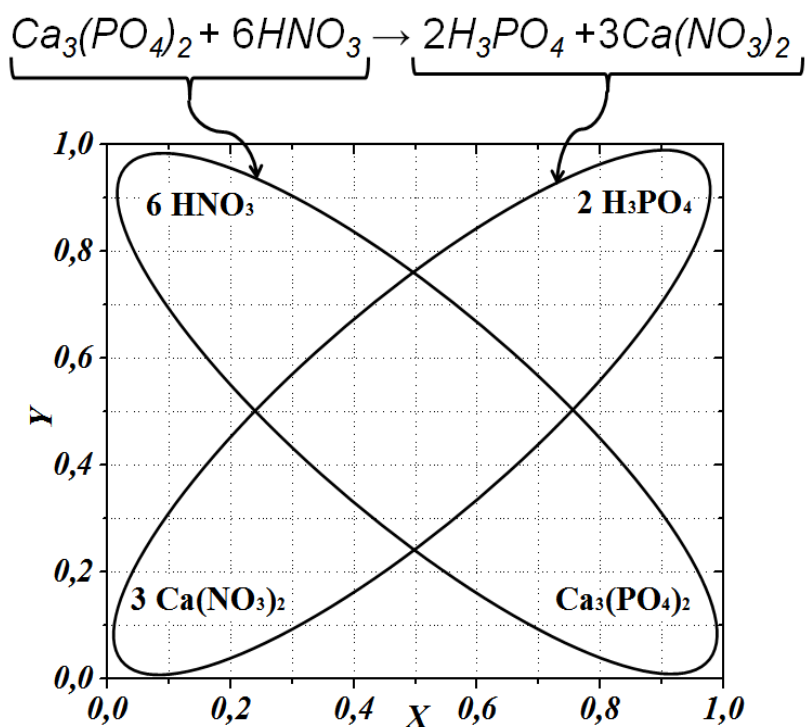


Рис. 3.2. Принцип построения диаграммы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ по методу Енеке

Координатные точки x и y рассчитывают, исходя из содержания CaO , P_2O_5 , N , и H_2O в реакционной смеси, которое определяется аналитическим или расчетным путем в зависимости от конкретных условий.

Рассмотрим получение фосфорнокислотного раствора по данным табл. 3.2, 3.3. При использовании апатита заданного состава фигуративная точка A , характеризующая его состав, смещается на диаграмме растворимости системы по вертикали несколько ниже точки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 3.3). Это обусловлено более высоким мольным отношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ в апатите, по сравнению с трикальцийфосфатом. Если в трикальцийфосфате это отношение равно $3 \cdot 56 / 142 = 1,2$, то в апатите оно составляет $52,00 / 39,40 = 1,32$, т.е. в 1,1 раза выше. В соответствии с этим фигуративная точка апатита разместится на диаграмме на 0,1 единицы ниже точки для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 3.3). Прямая $A - 6\text{HNO}_3$ на диаграмме является лучом растворения апатита в азотной кислоте.

Состав азотнокислотной вытяжки (согласно табл. 3.2, 3.3), мас. %:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 38,46 \cdot 100 / 437,70 = 8,79;$$

$$\text{CaO} = 50,76 \cdot 100 / 437,70 = 11,60;$$

$$\text{N}_2\text{O}_5 = (97,89 + 1,32 + 4,64 + 2,96 + 11,61) \cdot 100 / 437,70 = 27,06;$$

$$\text{H}_2\text{O} = (14,63 + 1,94 + 205,87) \cdot 100 / 437,70 = 50,82.$$

Переведем этот состав в мольные проценты, получим, мольн. %:

$$\text{P}_2\text{O}_5 [(\text{PO}_4)_2]^{6-} = 8,79 \cdot 100 / 142 = 6,19;$$

$$3\text{CaO} (\text{Ca}_3)^{6+} = 11,60 \cdot 100 / 3 / 56 = 6,90;$$

$$3\text{N}_2\text{O}_5 [(\text{NO}_3)_6]^{6-} = 27,06 \cdot 100 / 3 / 108 = 8,35;$$

$$\text{H}_2 (\text{H})_6^{6+} = 6,19 + 8,36 - 6,90 = 7,65.$$

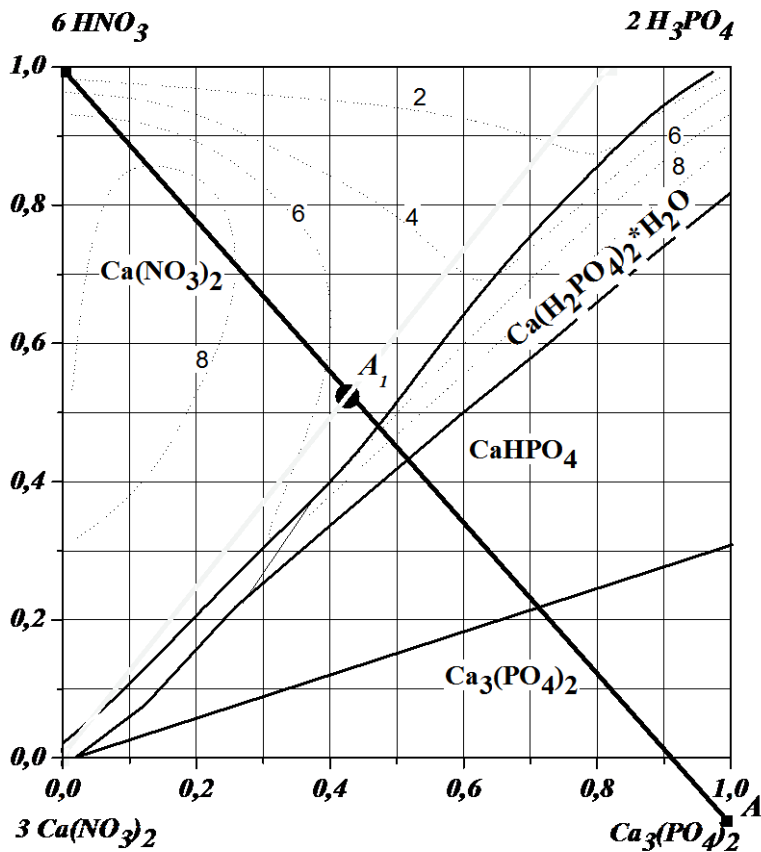


Рис. 3.3. Диаграмма $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$

$$x = \frac{[(PO_4)_2]^{6-}}{[(PO_4)_2]^{6-} + [(NO_3)_6]^{6-}} = \frac{6,19}{6,19 + 8,35} = 0,426;$$

$$y = \frac{(H_6)^{6+}}{(H_6)^{6+} + (Ca_3)^{6+}} = \frac{7,65}{7,65 + 6,90} = 0,526;$$

$$m(H_2O) = \frac{50,82}{18 \cdot (6,19 + 8,35)} \cdot 100 = 19,42 \text{ моль на 1 моль безводных}$$

солей.

По вычисленным значениям абсциссы и ординаты на диаграмму наносят точку A_1 (рис. 3.3), отвечающую составу полученного раствора. Несмотря на то, что точка A_1 попадает в область кристаллизации $Ca(NO_3)_2$, разложение апатита кристаллизацией твердых солей не сопровождается. В данных условиях образуется ненасыщенный раствор, поскольку на 1 моль его солевой массы приходится 19,40 моль воды, а насыщение системы по показаниям изогидр диаграммы происходит при $m=5,7$ моль.

Для рассмотрения процессов разложения природных фосфатов различными количествами азотной кислоты различной концентрации предложено использовать вертикальную водную проекцию диаграммы системы $CaO-P_2O_5-$

$N_2O_5-H_2O$ в плоскости, перпендикулярной квадрату $H_6(NO_3)_6-H_6(PO_4)_2-Ca_3(PO_4)_2-Ca_3(NO_3)_6$ и проходящей через луч растворения фосфата в азотной кислоте. На координате вертикальной проекции помимо значений воды (моль на 1 моль безводной массы) откладывают и соответствующие им различные концентрации азотной кислоты, вычисленные в соответствии с числом молей воды, приходящихся на 1 моль безводной массы.

На рис. 3.4 показано сечение изотермы растворимости при $50\text{ }^\circ\text{C}$ рассмотренной выше системы плоскостью, перпендикулярной горизонтальной проекции $6HNO_3-2H_3PO_4-Ca_3(PO_4)_2-3Ca(NO_3)_2$ и проходящей через луч растворения фосфата в азотной кислоте $A-6HNO_3$.

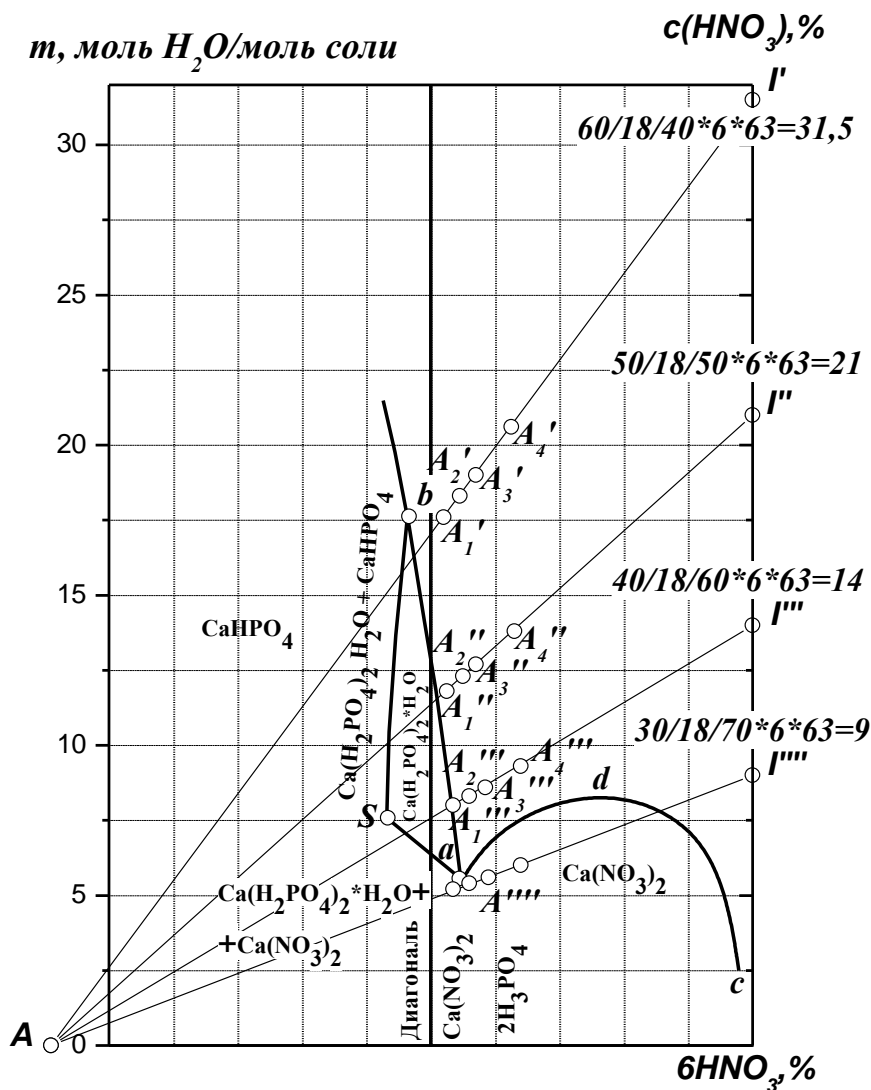


Рис. 3.4. Сечение изотермы ($50\text{ }^\circ\text{C}$) растворимости в системе $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ по лучу растворения апатита в азотной кислоте

Эта плоскость пересекает поверхность кристаллизации нитрата кальция по линии cda и монокальцийфосфата по линии ab , которые отвечают растворам, насыщенным указанными солями. Точки a и b отображают составы растворов, насыщенных одновременно двумя солями: $Ca(NO_3)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4$ (рис. 3.4). Линии bS и Sa отвечают границам облас-

ти кристаллизации соответственно $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaHPO_4$ и $Ca(NO_3)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Лучи растворения апатита (состава, мас. %: P_2O_5 – 39,40; CaO – 52,00; MgO – 0,50; Al_2O_3 – 1,50; Fe_2O_3 – 1,50; SiO_2 – 1,50; F – 3,00; остальное примеси) в азотной кислоте концентрацией 40, 50, 60 и 70 мас. %, норма которой 100-150 % рассчитана по уравнению 2.19, изображаются соответственно линиями $I'A, I''A, I'''A, I''''A$ (рис. 3.4).

В табл. 3.4 представлены значения координат x и y , соответствующие составам растворов, образующихся при взаимодействии апатита с различными количествами азотной кислоты различной концентрации.

Таблица 3.4

Координаты фигуративных точек состава азотнокислотных вытяжек, полученных из апатита, на диаграмме системы $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$

№ n/n	Обозначение точки рис. 3.4, 3.5	Концентрация HNO_3 , %	Норма HNO_3 , %	Координаты		
				x	y	m
1	A_4'	40	150	0,354	0,605	20,6
2	A_3'	40	120	0,407	0,547	19,0
3	A_2'	40	110	0,427	0,523	18,3
4	A_1'	40	100	0,451	0,497	17,6
5	A_4''	50	150	0,354	0,605	13,8
6	A_3''	50	120	0,407	0,547	12,7
7	A_2''	50	110	0,427	0,523	12,3
8	A_1''	50	100	0,451	0,497	11,8
9	A_4'''	60	150	0,354	0,605	9,3
10	A_3'''	60	120	0,407	0,547	8,6
11	A_2'''	60	110	0,427	0,523	8,3
12	A_1'''	60	100	0,451	0,497	8,0
13	A_4''''	70	150	0,354	0,605	6,0
14	A_3''''	70	120	0,407	0,547	5,6
15	A_2''''	70	110	0,427	0,523	5,4
16	A_1''''	70	100	0,451	0,497	5,2

Из положения фигуративных точек, характеризующих состав азотнокислотных вытяжек (рис. 3.4, 3.5), следует, что при разложении апатита стехиометрической нормой (по уравнению 2.19) азотной кислоты концентрацией 40 - 50 мас. % образуются растворы не насыщенные монокальцийфосфатом и кристаллизации твердой фазы в системе не происходит (точки A_1', A_1''). Увеличение концентрации стехиометрической нормы азотной кислоты до 60 мас. % приводит к образованию растворов, насыщенных монокальцийфосфатом и, как следствие, его кристаллизации (точка A_1''').

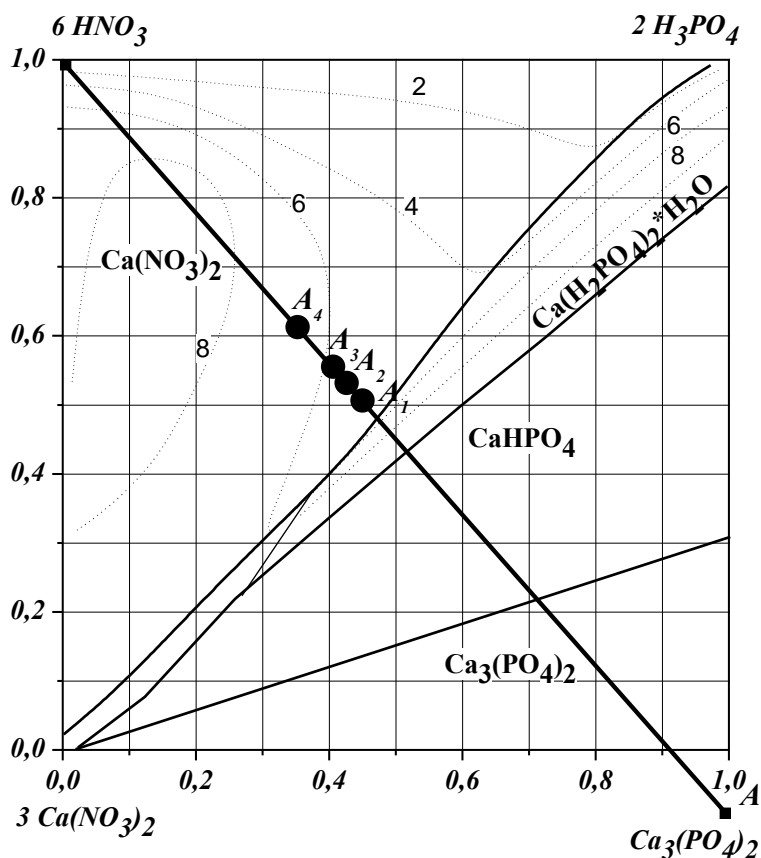


Рис. 3.5. Диаграмма $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$, характеризующая состав азотнокислотных вытяжек, полученных из апатита при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$

При норме 60 мас. % HNO_3 сверх стехиометрической образуются ненасыщенные растворы (точки A_2''' , A_3''' , A_4'''). Уменьшение нормы 40 - 60 мас. % азотной кислоты ниже стехиометрической приводит к тому, что фигуративные точки при пересечении линии ab сначала смещаются в область кристаллизации монокальцийфосфата. Затем при пересечении линии bS (для 40 - 50 мас. % HNO_3) происходит кристаллизация моно- и дикальцийфосфата, а для 60 мас. % HNO_3 при пересечении линии Sa - монокальцийфосфата и нитрата кальция. Образующаяся фосфорная кислота при полном израсходовании азотной с оставшимся апатитом практически не взаимодействует, и процесс разложения прекращается.

При разложении апатита азотной кислотой концентрацией 70 мас. % (образцы 13-16, табл. 3.4) жидкая фаза системы при пересечении лучом $I'''A$ области кристаллизации нитрата кальция по линии cda сначала насыщается $Ca(NO_3)_2$, а при дальнейшем уменьшении нормы кислоты происходит совместная кристаллизация $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $Ca(NO_3)_2$.

Несколько иначе в системе происходит кристаллизация солей, если норму азотной кислоты рассчитать по уравнению реакции (3.1) (рис. 3.6, 3.7), (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Координаты фигуративных точек состава азотнокислотных вытяжек, полученных из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, на диаграмме системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

№ n/n	Обозначение точки рис. 3.6, 3.7	Концентрация HNO_3 , %	Норма HNO_3 , %	Координаты		
				x	y	m
1	A_4'	40	150	0,400	0,600	18,9
2	A_3'	40	120	0,454	0,546	17,2
3	A_2'	40	110	0,476	0,524	16,5
4	A_1'	40	100	0,500	0,500	15,7
5	A_4''	50	150	0,400	0,600	12,6
6	A_3''	50	120	0,454	0,546	11,4
7	A_2''	50	110	0,476	0,524	11,0
8	A_1''	50	100	0,500	0,500	10,5
9	A_4'''	60	150	0,400	0,600	8,4
10	A_3'''	60	120	0,454	0,546	7,6
11	A_2'''	60	110	0,476	0,524	7,3
12	A_1'''	60	100	0,500	0,500	7,0
13	A_4''''	70	150	0,400	0,600	5,4
14	A_3''''	70	120	0,454	0,546	4,9
15	A_2''''	70	110	0,476	0,524	4,7
16	A_1''''	70	100	0,500	0,500	4,5

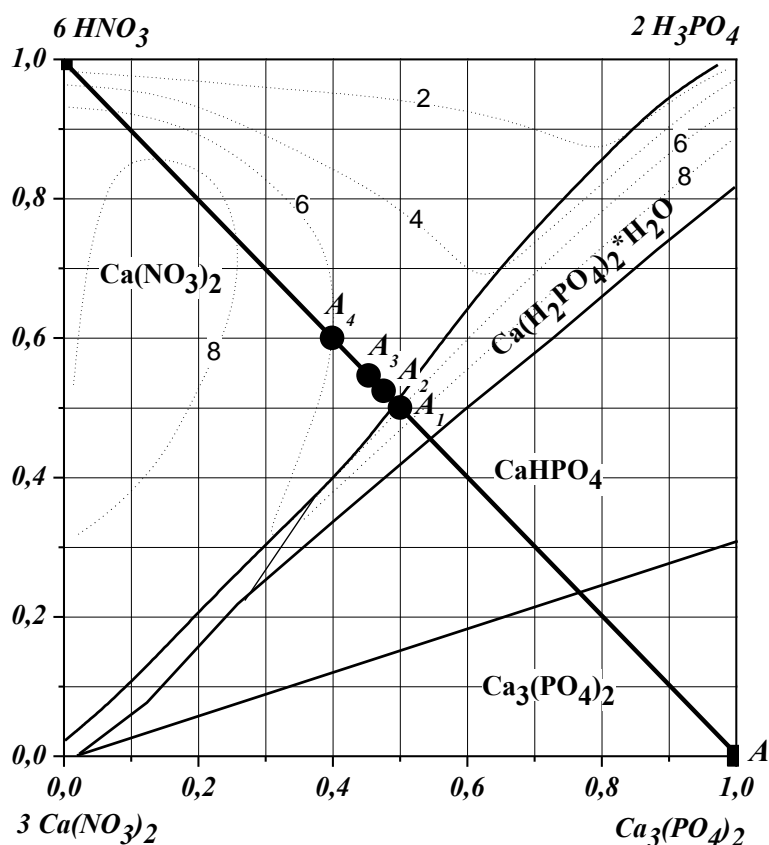


Рис. 3.6. Диаграмма $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, характеризующая состав азотнокислотных вытяжек, полученных из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре 50°C

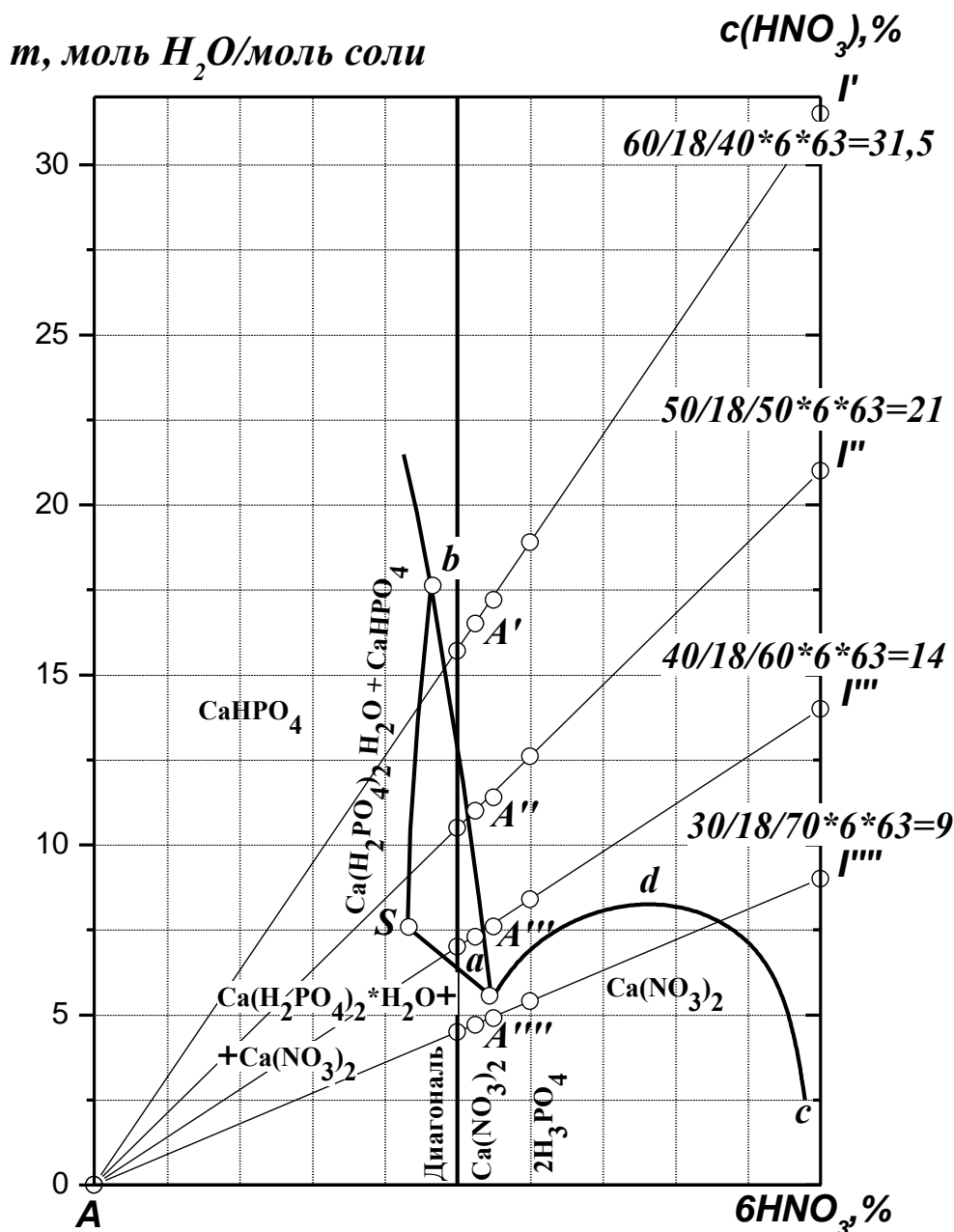


Рис. 3.7. Сечение изотермы (50 °С) растворимости в системе $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ по лучу растворения $Ca_3(PO_4)_2$ в азотной кислоте

Таким образом, при использовании слабой азотной кислоты (40 – 50 мас.% HNO_3) полное разложение апатита может быть достигнуто при нормах азотной кислоты, превышающих стехиометрическую. Получаемый при этом раствор является ненасыщенным по отношению к азотно- и фосфорнокислым солям кальция. При использовании азотной кислоты концентрацией, превышающей 60 мас.%, в процессе разложения возможно образование твердой фазы, содержащей нитрат кальция.

Материальный баланс получения азотнокислотной вытяжки из $Ca_3(PO_4)_2$

Степень разложения апатита, %	100,00
Концентрация азотной кислоты, %	40,00
Норма кислоты от стехиометрического количества, %	150,00

Таблица 3.6

Статьи прихода	кг	мас. %	Статьи расхода	кг	мас. %
1. $Ca_3(PO_4)_2$, в т.ч.	100,00	100,00	1. Азотнокислотная вытяжка, в т. ч.	557,25	100,00
P_2O_5	45,81	45,81	а) $Ca(NO_3)_2$	158,70	28,48
CaO	54,19	54,19	CaO	54,19	9,72
2. Азотная кислота, в т.ч.	457,25	100,00	N_2O_5	104,51	18,75
а) HNO_3 (100,0 %)	182,90	40,00	б) H_3PO_4	63,23	11,35
N_2O_5	156,77	34,29	P_2O_5	45,81	8,22
H_2O	26,13	5,71	H_2O	17,42	3,13
б) H_2O	274,35	60,00	в) HNO_3	60,97	10,94
ВСЕГО	557,25		N_2O_5	52,26	9,38
			H_2O	8,71	1,56
			г) H_2O	274,35	49,23
			ВСЕГО	557,25	

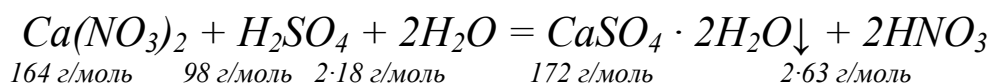
3.2. Материальный баланс процесса корректировки состава азотнокислотной вытяжки

ПРИХОД

Зная состав азотнокислотной вытяжки, можно рассчитать массу серной кислоты, которую необходимо ввести в процесс для уменьшения соотношения CaO / P_2O_5 (Ca / P_2O_5) с 1,32 (0,94) до 0,20 (0,14) соответственно. В расчетах принимается, что при добавлении к АКВ серной кислоты будет осаждаться лишь сульфат кальция. Степень удаления CaO :

$$\alpha_{извл.} = ((1,32 - 0,20) / 1,32) \cdot 100 = 84,85\%$$

Расход моногидрата серной кислоты согласно уравнению



составляет, г:

$$S_{H_2SO_4 (100\%)} = \frac{m_{(Ca(NO_3)_2)}^{АКВ} \cdot \alpha_{извл.} \cdot 98}{164},$$

где $m_{(Ca(NO_3)_2)}^{AKB}$ – масса нитрата кальция в азотнокислотной вытяжке, идущей на дальнейшую переработку, (табл. 3.2), г; $\alpha_{извл.}$ – степень удаления CaO из АКВ на стадии корректировки состава, %; 98 и 164 – молярные массы H_2SO_4 и $Ca(NO_3)_2$ соответственно, г/моль.

$$S_{H_2SO_4 (100\%)} = \frac{148,65 \cdot 0,8485 \cdot 98}{164} = 75,37 \text{ г.}$$

Расход 93,64 мас. % серной кислоты:

$$S_{нат.1} = \frac{75,37 \cdot 100,00}{93,64} = 80,49 \text{ г; или}$$

$$V_{нат.1} = \frac{S_{нат.1}}{\rho_{H_2SO_4 (93,64\%)}} = \frac{80,49}{1,830} = 43,98 \text{ мл,}$$

где $\rho_{H_2SO_4 (93,64\%)}$ – плотность 93,64 мас. % серной кислоты, г/см³.

Расход 60,00 мас. % серной кислоты:

$$S_{нат.2} = \frac{75,37 \cdot 100,00}{60,00} = 125,62 \text{ г.}$$

Для разбавления кислоты с 93,64 до 60,00 мас. % необходимо воды:

$$m(H_2O)_{разб.} = 125,62 - 80,49 = 45,13 \text{ г.}$$

Таким образом, для удаления из системы 84,85 % соединений кальция, т.е. поддержания в растворе нитрофоса соотношения CaO / P_2O_5 (Ca / P_2O_5) 0,20 (0,14), в систему необходимо ввести 44 мл 93,64 мас. % серной кислоты и 45 мл воды для её разбавления до 60 мас. %. Результаты расчета заносятся в табл. 3.7, 3.8.

Таблица 3.7

Серная кислота, в т. ч.	г	мл	мас. %	г	мас. %
а) $H_2SO_4 (100,00\%)$	75,37		93,64	75,37	60,00
SO_3	61,53		76,44	61,53	48,98
H_2O	13,84		17,19	13,84	11,02
б) H_2O	5,12		6,36	50,25	40,00
ВСЕГО:	80,49	43,98	100,00	125,62	100,00

Общая масса компонентов, вводимых в процесс:

$$137,70 + 80,49 + 45,13 = 563,32 \text{ г.}$$

РАСХОД

Объем раствора нитрофоса, см ³	Плотность раствора нитрофоса, г/см ³	Масса сульфата кальция после фильтрации, г	Масса сульфата кальция после сушки, г	Объем проб для анализа раствора нитрофоса, см ³
310,00	1,317	152,00	132,00	5,00

Обработка экспериментальных данных

Анализ раствора нитрофоса (п. 2.5.)

Аликвотный объем анализируемого раствора – 5,00 мл (V_A).

Объем колбы – 100 мл (V_K).

Плотность анализируемого раствора – 1,317 г/см³ (ρ_{AKB}).

Определение содержания кальция (п. 2.2.1.)

Аликвотный объем исследуемого раствора – 20 мл (V_{A1}).

Объем колбы – 250 мл (V_{K1}).

Аликвотный объем в коническую колбу для титрования – 10 мл (V_{II}).

Концентрация трилона Б – 0,05 моль/л.

Концентрация $ZnCl_2$ – 0,05 моль/л.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора трилона Б – 0,98598.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора $ZnCl_2$ – 1,00658.

Объем трилона Б – 25 мл.

Объемы $ZnCl_2$, пошедшие на титрование – 24,1; 24,1; 24,0 мл.

Подставляя полученные значения в формулы (2.1 и 2.2), получаем, что среднее значение концентрации кальция в АКВ (в пересчете на CaO) составляет 23,72 г/л или 1,80 мас. %.

Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом (п. 2.2.2.)

Аликвотный объем исследуемого раствора на ФЭК – 0,50 мл (V_{II}).

Значение P_2O_5 по градуировочному графику – 3,0 мг/100 мл (a).

Подставляя полученные значения в формулы (2.3 и 2.4), получаем, что концентрация соединений фосфора в растворе нитрофоса (в пересчете на P_2O_5) составляет 120,00 г/л (формула 2.3) или 9,11 мас. % (формула 2.4).

Тогда отношение $CaO : P_2O_5$ (Ca / P_2O_5) в АКВ:

$$CaO / P_2O_5 = 23,72 / 120,00 = 0,20;$$

$$Ca / P_2O_5 = 0,20 \cdot 40 / 56 = 0,14.$$

Определение содержания P_2O_5 весовым методом (п. 2.2.3.)

Аликвотный объем азотнокислотной вытяжки – 5,00 мл (V_A).

Масса осадка анализируемого вещества – 0,95400 г (m_1).

Масса осадка в холостом опыте – 0,00295 г (m_2).

Подставляя полученные значения в формулы (2.7 и 2.8), получаем, что концентрация соединений фосфора в нитрофосе (в пересчете на P_2O_5) составляет 121,35 г/л (формула 2.7) или 9,21 мас. % (формула 2.8, где вместо плотности раствора АКВ необходимо использовать плотность раствора нитрофоса).

Определение содержания азотной и фосфорной кислот методом титрования щелочью с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином (п. 2.2.4.)

Аликвотный объем в коническую колбу для титрования – 25 мл (V_{II}).

Концентрация $NaOH$ – 0,50 моль/л.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора $NaOH$ – 0,98822.

Объемы $NaOH$, пошедшие на титрование, мл			
$V_{I(NaOH)}$, (с метилоранжевым), мл	18,7	18,6	18,7
$V_{2(NaOH)}$, с фенолфталеином и $K_2C_2O_4$, мл	23,0	23,1	23,0

Подставляя полученные значения в формулы (2.9 и 2.10), получаем, что средние значения концентраций азотной и фосфорной кислот в растворе нитрофоса составляют 356,36 и 168,90 г/л; или, согласно (2.11, 2.12), 27,06 и 12,82 мас. % соответственно.

Анализ сульфата кальция (п. 2.6.)

Масса навески высушенного сульфата кальция – 5,03524 г (m).

Объем колбы – 100 мл (V_K).

Определение содержания P_2O_5 фотоколориметрическим методом (п. 2.6.1.)

Аликвотный объем исследуемого раствора – 5 мл (V_{II}).

Значение P_2O_5 по градуировочному графику 1,5 мг/100 мл (a).

Подставляя полученные значения в формулу (2.35), получаем, что содержание соединений фосфора в осадке сульфата кальция (в пересчете на P_2O_5) составляет 0,6 мас. %.

Определение содержания кальция (п. 2.6.2.)

Аликвотный объем исследуемого раствора – 20 мл (V_{A1}).

Объем колбы – 250 мл (V_{K1}).

Аликвотный объем в коническую колбу для титрования – 10 мл ($V_{П}$).

Концентрация трилона B – 0,05 моль/л.

Концентрация $ZnCl_2$ – 0,05 моль/л.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора трилона B – 0,98598.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора $ZnCl_2$ – 1,00658.

Объем трилона B – 25 мл.

Объемы $ZnCl_2$, пошедшие на титрование 19,8; 19,7; 19,9 мл.

Подставляя полученные значения в формулу (2.36), получаем, что среднее значение содержания кальция (в пересчете на CaO) составляет 32,80 мас. %.

Определение сульфатов (п. 2.6.3.)

Аликвотный объем исследуемого раствора в колбу для титрования – 10 мл ($V_{П}$).

Масса осадка сульфата бария – 0,67832 г (m_1).

Подставляя полученные значения в формулу (2.37), получаем, что среднее значение содержания сульфатов (в пересчете на SO_3) составляет 46,21 мас. %.

Расчет

Масса раствора нитрофоса, образующегося на стадии корректировки состава азотнокислотной вытяжки:

$$m_{н/ф} = V_{н/ф} \cdot \rho_{н/ф},$$

где $V_{н/ф}$ и $\rho_{н/ф}$ – объем ($см^3$) и плотность ($г/см^3$) раствора нитрофоса.

$$m_{н/ф} = 310,00 \cdot 1,317 = 408,27 \text{ г.}$$

Масса проб, взятых для анализа раствора нитрофоса:

$$m_{пр} = V_{пр} \cdot \rho_{н/ф},$$

где $V_{пр}$ – объем проб для анализа раствора нитрофоса, $см^3$; $\rho_{н/ф}$ – плотность раствора нитрофоса, $г/см^3$.

$$m_{пр} = 5,00 \cdot 1,317 = 6,59 \text{ г.}$$

что составляет $6,59 / 408,27 \cdot 100,00 = 1,61$ % от массы полученного раствора.

Тогда масса раствора нитрофоса, идущего на дальнейшую переработку:

$$408,27 - 6,59 = 401,68 \text{ г.}$$

что составляет $401,68 / 408,27 \cdot 100,00 = 98,39$ % от массы полученного раствора нитрофоса.

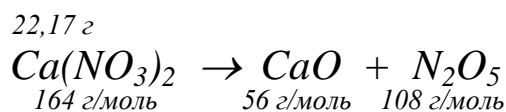
Масса газовой фазы:

$$563,32 - 408,27 - 152,00 = 3,05 \text{ г.}$$

В растворе нитрофоса, идущем на дальнейшую переработку, остается нитрата кальция:

$$148,65 (1,00 - 0,8485) 0,9839 = 22,16 \text{ г.}$$

Масса $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в пересчете на N_2O_5 :



$$m(\text{N}_2\text{O}_5) = 22,17 \cdot 108 / 164 = 14,59 \text{ г.}$$

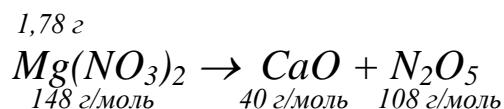
Масса $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в пересчете на CaO :

$$m(\text{CaO}) = 22,17 \cdot 56 / 164 = 7,57 \text{ г.}$$

В растворе нитрофоса, идущем на дальнейшую переработку, остается нитрата магния:

$$1,81 \cdot 0,9839 = 1,78 \text{ г.}$$

Масса $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в пересчете на N_2O_5 :



$$m(\text{N}_2\text{O}_5) = 1,78 \cdot 108 / 148 = 1,30 \text{ г.}$$

Масса $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в пересчете на MgO :

$$m(\text{MgO}) = 1,78 \cdot 40 / 148 = 0,48 \text{ г.}$$

Аналогично выполняется расчет содержания $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2SiF_6 , HF и примесей в растворе нитрофоса, идущем на дальнейшую переработку. Количество фосфорной кислоты и воды определяются с учетом содержания компонентов в твердой и газовой фазах.

Масса осажденного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пересчете на CaO :

$$m(\text{CaO}) = 50,76 \cdot 0,8485 = 43,07 \text{ г,}$$

где 50,76 – масса нитрата кальция (в пересчете на CaO) в АКВ, г; 0,8485 – степень осаждения избыточного кальция из раствора АКВ, д.е.

Масса осажденного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$43,07 \cdot 172 / 56 = 132,29 \text{ г,}$$

где 172 и 56 – молярные массы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaO , соответственно, г/моль.

Согласно данным аналитического анализа осажденный сульфат кальция содержит 0,60 мас. % соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в виде не отмытой фосфорной кислоты, то есть:

$$132,29 \cdot 0,0060 = 0,79 \text{ г } \text{P}_2\text{O}_5;$$

$$0,79 \cdot 2 \cdot 98 / 142 = 1,09 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4.$$

Тогда масса влаги в твердой фазе составляет:

$$152,00 - 132,29 - 1,09 = 18,62 \text{ г.}$$

Влажность твердой фазы:

$$18,62 / 152,00 \cdot 100,00 = 12,25 \text{ мас. \%}$$

Результаты расчета материального баланса процесса корректировки состава азотнокислотной вытяжки представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Материальный баланс процесса корректировки состава азотнокислотной вытяжки

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	г	мас.%	Статьи расхода	г	мас.%
1. Азотнокислотная вытяжка, в т. ч.	437,70	100,00	1. Раствор нитрофоса, в т. ч.	408,27	100,00
а) $Ca(NO_3)_2$	148,65	33,96	1.1. Жидкая фаза на переработку, в т.ч.	401,68	98,39
CaO	50,76	11,60	а) $Ca(NO_3)_2$	22,16	5,43
N_2O_5	97,89	22,36	CaO	7,57	1,85
б) $Mg(NO_3)_2$	1,81	0,41	N_2O_5	14,59	3,57
MgO	0,49	0,11	б) $Mg(NO_3)_2$	1,78	0,44
N_2O_5	1,32	0,30	MgO	0,48	0,12
в) $Al(NO_3)_3$	6,10	1,39	N_2O_5	1,30	0,32
Al_2O_3	1,46	0,33	в) $Al(NO_3)_3$	6,01	1,47
N_2O_5	4,64	1,06	Al_2O_3	1,44	0,35
г) $Fe(NO_3)_3$	4,42	1,01	N_2O_5	4,57	1,12
Fe_2O_3	1,46	0,33	г) $Fe(NO_3)_3$	4,36	1,07
N_2O_5	2,96	0,68	Fe_2O_3	1,44	0,35
д) H_3PO_4	53,09	12,13	N_2O_5	2,92	0,72
P_2O_5	38,46	8,79	д) H_3PO_4	51,14	12,53
H_2O	14,63	3,34	P_2O_5	37,05	9,07
е) HNO_3	13,54	3,09	H_2O	14,09	3,45
N_2O_5	11,61	2,65	е) HNO_3	108,65	26,61
H_2O	1,93	0,44	N_2O_5	93,13	22,81
ж) H_2SiF_6	3,51	0,80	H_2O	15,52	3,80
з) HF	0,16	0,04	ж) H_2SiF_6	3,45	0,85
к) прочее	0,59	0,13	з) HF	0,16	0,04
и) H_2O	205,83	47,03	и) прочее	0,58	0,14
2. Серная кислота в т. ч.	80,49	100,00	к) H_2O	203,39	49,82
а) H_2SO_4 (100,00%)	75,37	93,64	1.2. Жидкая фаза на анализ	6,59	1,61
SO_3	61,53	76,44	2. Твердая фаза, в т.ч.	152,00	100,00
H_2O	13,84	17,19	а) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	132,29	87,03
б) H_2O	5,12	6,36	CaO	43,07	28,34
3. Вода на разбавление серной кислоты	45,13	100,00	SO_3	61,53	40,48
ВСЕГО:	563,32		H_2O	27,69	18,22
			б) H_3PO_4	1,09	0,72
			P_2O_5	0,79	0,52
			H_2O	0,30	0,20
			в) H_2O	18,62	12,25
			3. Газовая фаза, в т.ч.	3,05	100,00
			H_2O	3,05	
			ВСЕГО:	563,32	

Согласно данным, представленным в таблице материального баланса (табл. 3.8), содержание в растворе нитрофоса, идущем на дальнейшую переработку,

- соединений кальция (в пересчете на CaO)

$$7,57 / 401,68 \cdot 100,00 = 1,88 \text{ мас.}\%$$

$$7,57 \cdot 1000,00 / (310,00 - 5,00) = 24,82 \text{ г/л};$$

- соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5)

$$37,05 / 401,68 \cdot 100,00 = 9,22 \text{ мас.}\%$$

$$37,05 \cdot 1000,00 / (310,00 - 5,00) = 121,48 \text{ г/л};$$

- азотной кислоты

$$108,65 / 401,68 \cdot 100,00 = 27,05 \text{ мас.}\%$$

$$108,65 \cdot 1000,00 / (310,00 - 5,00) = 356,23 \text{ г/л};$$

- фосфорной кислоты

$$51,14 / 401,68 \cdot 100,00 = 12,73 \text{ мас.}\%$$

$$51,14 \cdot 1000,00 / (310,00 - 5,00) = 167,67 \text{ г/л}.$$

В таблицах 3.9, 3.10 представлены результаты, полученные при выполнении аналитического контроля процесса корректировки состава азотнокислотной вытяжки (строка 1) и расчете материального баланса (строка 2).

Таблица 3.9

Анализ раствора нитрофоса										
Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO)		Содержание соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5)				Концентрации кислот				Отношение $CaO:P_2O_5$ ($Ca:P_2O_5$)
		фотоколориметрический метод		весовой метод		титриметрический метод				
						HNO_3		H_3PO_4		
г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	г/л	мас.%	д.е.
23,72	1,80	120,00	9,11	121,35	9,21	356,36	27,06	168,90	12,82	0,20 (0,14)
24,82	1,88	121,48	9,22	121,48	9,22	356,23	27,05	167,67	12,73	0,20 (0,14)

Таблица 3.10

Анализ сульфата кальция		
Содержание соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5)	Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO)	Содержание сульфатов (в пересчете на SO_3)
мас.%	мас.%	мас.%
0,6	32,80	46,21
$0,79/132,29 \cdot 100 = 0,60$	$43,07/132,29 \cdot 100 = 32,58$	$61,53/132,29 \cdot 100 = 46,51$

3.3. Материальный баланс процесса получения нитроаммофоса (аммонизации раствора нитрофоса и упаривания пульпы)

Объем аммиачной воды, см ³	Плотность раствора аммиачной воды, г/см ³	Масса пульпы нитроаммофоса, г	Объем пульпы нитроаммофоса, г	Плотность пульпы нитроаммофоса, см ³	Масса нитроаммофоса после упаривания, г
440	0,910	805	870	1,081	250

Обработка экспериментальных данных

Анализ нитроаммофоса (п. 2.8.)

Определение содержания влаги в нитроаммофосе (п. 2.8.1.)

Первоначальная масса продукта 10,0000 г

Масса продукта после высушивания 9,9500 г

Содержание влаги в нитроаммофосе 0,50% (формула 2.38).

Определение содержания P_2O_5 в нитроаммофосе фотоколориметрическим методом (п. 2.8.2.)

Масса навески нитроаммофоса – 5,0000 г (m).

Объем колбы – 250 мл (V_K).

Аликвотный объем анализируемого раствора на ФЭК – 1,0 мл ($V_{П}$).

Значение P_2O_5 по градуировочному графику, мг/100 мл (a)

P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 в/р
3,0	2,7	1,9

Подставляя полученные значения в формулу (2.39), получаем, что содержание соединений фосфора в нитроаммофосе (в пересчете на P_2O_5) составляет, мас. % :

P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 в/р
15,00	13,50	9,50

Определение содержания P_2O_5 в нитроаммофосе гравиметрическим магнeзильным методом (п. 2.8.4.)

Масса навески нитроаммофоса – 5,0000 г (m).

Объем колбы – 250 мл (V_K).

Аликвотный объем анализируемого раствора – 25 мл ($V_{П}$).

Масса осадка в холостом опыте – 0,00295 г (m_2).

Массы осадков анализируемого вещества, г (m_1)

P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 в/р
0,12000	0,11000	0,07700

Подставляя полученные значения в формулу (2.44), получаем, что содержание соединений фосфора в нитроаммофосе (в пересчете на P_2O_5) составляет, мас. % :

P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 в/р
14,94	13,66	9,45

Определение содержания кальция в нитроаммофосе (п. 2.8.5.)

Перманганатометрический метод

Объемы раствора $KMnO_4$, пошедшие на титрование – 5,2; 5,3; 5,3 мл (V).

Поправочный коэффициент к титру раствора $KMnO_4$ – 1,0330 (K).

Условный титр раствора $KMnO_4$ по CaO – 0,00280 г/мл ($T_{KMnO_4/CaO}$).

Объем мерной колбы – 250 мл (V_k).

Масса навески нитроаммофоса – 5,0000 г (m).

Аликвотный объем исследуемого раствора – 25 мл (V_{II}).

Подставляя полученные значения в формулу (2.47), получаем, что содержание соединений кальция в нитроаммофосе (в пересчете на CaO) составляет 3,05 мас. %.

Комплексонометрический метод

Концентрация трилона B – 0,05 моль/л (C_{mp}).

Объем трилона B – 25 мл (V_{mp}).

Поправочный коэффициент для концентрации раствора трилона B – 0,98598 (K_{mp}).

Концентрация $ZnCl_2$ – 0,05 моль/л (C_{Zn}).

Объемы $ZnCl_2$, пошедшие на титрование – 24,1; 24,1; 24,0 мл (V_{Zn}).

Поправочный коэффициент для концентрации раствора $ZnCl_2$ – 1,00658 (K_{Zn}).

Молярная масса эквивалента CaO – 56 г/моль (\mathcal{E}_{CaO}).

Объем мерной колбы – 250 мл (V_K).

Масса навески нитроаммофоса – 5,0000 г (m).

Аликвотный объем исследуемого раствора – 2,0 мл (V_{II}).

Подставляя полученные значения в формулу (2.48), получаем, что содержание соединений кальция в нитроаммофосе (в пересчете на CaO) составляет 2,95 мас. %.

Определение содержания аммонийного азота в нитроаммофосе формальдегидным методом (п. 2.8.6.)

Объем раствора $NaOH$, пошедший на титрование – 21,9; 22,0; 22,1 мл (V_{tit}).

Концентрация раствора $NaOH$ – 0,50 моль/л ($C(NaOH)$).

Поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия – 1,05072 (K).

Масса навески образца нитроаммофоса – 1,0000 г.

Подставляя полученные значения в формулу (2.50), получаем, что содержание аммонийного азота в нитроаммофосе составляет 16,18 мас. %.

Определение содержания нитратного азота в нитроаммофосе (п. 2.8.7.)

Объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование холостой пробы – 18,1; 18,2; 18,3 мл (V_1).

Объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора – 7,4; 7,3; 7,4 мл (V_2).

Концентрация раствора перманганата калия – 0,1 моль-экв/л ($C(KMnO_4)$).

Поправочный коэффициент раствора перманганата калия – 1,03100 (K).

Объем мерной колбы – 250 мл (V_K).

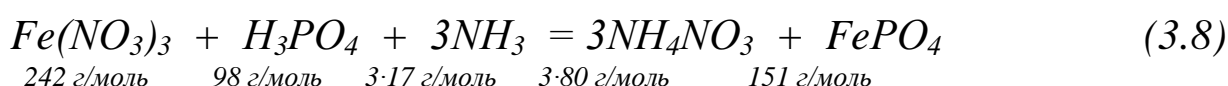
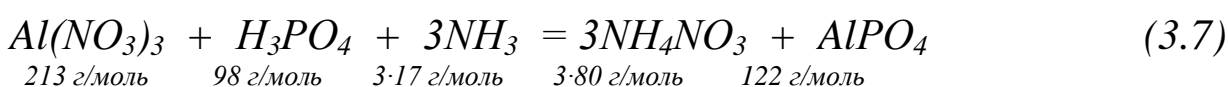
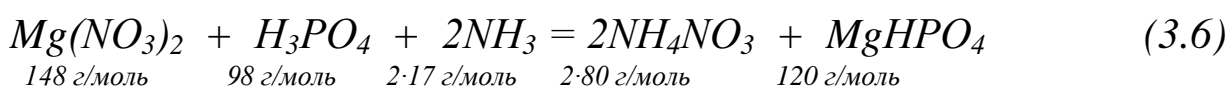
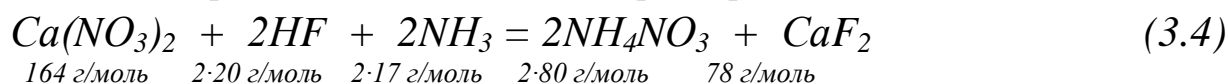
Масса навески образца нитроаммофоса – 1,0706 г (m).

Объем раствора, взятого для анализа – 10 мл (V_{II}).

Подставляя полученные значения в формулу (2.53), получаем, что содержание нитратного азота в нитроаммофосе составляет 12,17 мас. %.

Расчет

При нейтрализации раствора нитрофоса аммиаком до $pH=7$ протекает ряд химических реакций, основные из которых приведены ниже:





Нитрат кальций, входящий в состав раствора нитрофоса, согласно уравнениям реакций (3.4; 3.5) связывается в дикальцийфосфат и фторид кальция.

По уравнению реакции (3.4)

- расходуется нитрата кальция

$$0,16 \cdot 164 / 2 / 20 = 0,66 \text{ г};$$

- расходуется аммиака

$$0,16 \cdot 2 \cdot 17 / 2 / 20 = 0,14 \text{ г};$$

- образуется аммиачной селитры

$$0,16 \cdot 2 \cdot 80 / 2 / 20 = 0,64 \text{ г};$$

- образуется фторида кальция

$$0,16 \cdot 78 / 2 / 20 = 0,31 \text{ г};$$

где 0,16 – масса HF в растворе нитрофоса, г.

По уравнению реакции (3.5)

- расходуется нитрата кальция

$$22,16 - 0,66 = 21,50 \text{ г},$$

где 21,16 – масса нитрата кальция в растворе нитрофоса, г; 0,66 – масса нитрата кальция, расходуемая по уравнению реакции (3.4), г;

- расходуется фосфорной кислоты

$$21,50 \cdot 98 / 164 = 12,85 \text{ г};$$

- расходуется аммиака

$$21,50 \cdot 2 \cdot 17 / 164 = 4,46 \text{ г};$$

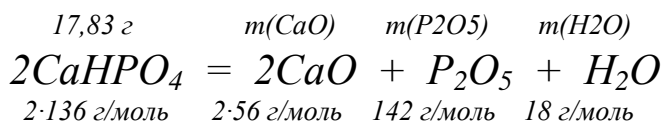
- образуется аммиачной селитры

$$21,50 \cdot 2 \cdot 80 / 164 = 20,98 \text{ г};$$

- образуется дикальцийфосфата

$$21,50 \cdot 136 / 164 = 17,83 \text{ г}.$$

Масса дикальцийфосфата, содержащегося в нитроаммофосе, в пересчете на CaO , P_2O_5 и H_2O :



$$m(CaO) = 17,83 \cdot 2 \cdot 56 / 2 / 136 = 7,34 \text{ г};$$

$$m(P_2O_5) = 17,83 \cdot 142 / 2 / 136 = 9,31 \text{ г};$$

$$m(H_2O) = 17,83 \cdot 18 / 2 / 136 = 1,18 \text{ г}.$$

По уравнению реакции (3.6)

- расходуется фосфорной кислоты

$$1,78 \cdot 98 / 148 = 1,18 \text{ г},$$

где 1,78 – масса нитрата магния в растворе нитрофоса, г;

- расходуется аммиака

$$1,78 \cdot 2 \cdot 17 / 148 = 0,41 \text{ г};$$

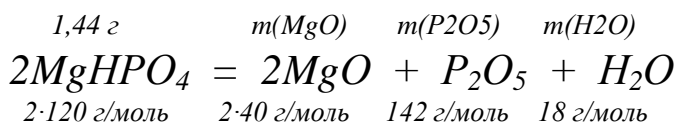
- образуется аммиачной селитры

$$1,78 \cdot 2 \cdot 80 / 148 = 1,92 \text{ г};$$

- образуется $MgHPO_4$

$$1,78 \cdot 120 / 148 = 1,44 \text{ г}.$$

Масса $MgHPO_4$, содержащегося в нитроаммофосе, в пересчете на MgO , P_2O_5 и H_2O :



$$m(MgO) = 1,44 \cdot 2 \cdot 40 / 2 / 120 = 0,48 \text{ г};$$

$$m(P_2O_5) = 1,44 \cdot 142 / 2 / 120 = 0,85 \text{ г};$$

$$m(H_2O) = 1,44 \cdot 18 / 2 / 120 = 0,11 \text{ г}.$$

По уравнению реакции (3.7)

- расходуется фосфорной кислоты

$$6,01 \cdot 98 / 213 = 2,77 \text{ г},$$

где 6,01 – масса нитрата алюминия в растворе нитрофоса, г;

- расходуется аммиака

$$6,01 \cdot 3 \cdot 17 / 213 = 1,44 \text{ г};$$

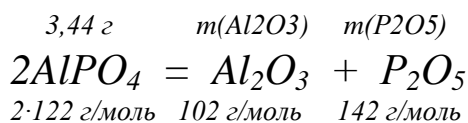
- образуется аммиачной селитры

$$6,01 \cdot 3 \cdot 80 / 213 = 6,77 \text{ г};$$

- образуется $AlPO_4$

$$6,01 \cdot 122 / 213 = 3,44 \text{ г}.$$

Масса $AlPO_4$, содержащегося в нитроаммофосе, в пересчете на Al_2O_3 и P_2O_5 :



$$m(Al_2O_3) = 3,44 \cdot 102 / 2 / 122 = 1,44 \text{ г};$$

$$m(P_2O_5) = 3,44 \cdot 142 / 2 / 122 = 2,00 \text{ г}.$$

По уравнению реакции (3.8)

- расходуется фосфорной кислоты

$$4,36 \cdot 98 / 242 = 1,77 \text{ г},$$

где 6,01 – масса нитрата алюминия в растворе нитрофоса, г;

- расходуется аммиака

$$4,36 \cdot 3 \cdot 17 / 242 = 0,92 \text{ г};$$

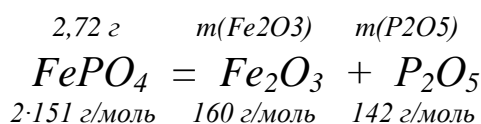
- образуется аммиачной селитры

$$4,36 \cdot 3 \cdot 80 / 242 = 4,33 \text{ г};$$

- образуется $FePO_4$

$$4,36 \cdot 151 / 242 = 2,72 \text{ г}.$$

Масса $FePO_4$, содержащегося в нитроаммофосе, в пересчете на Fe_2O_3 и P_2O_5 :



$$m(Fe_2O_3) = 2,72 \cdot 160 / 2 / 151 = 1,44 \text{ г};$$

$$m(P_2O_5) = 2,72 \cdot 142 / 2 / 151 = 1,28 \text{ г}.$$

Таким образом, по уравнениям реакций (3.5 – 3.8) расходуется фосфорной кислоты:

$$12,85 + 1,18 + 2,77 + 1,77 = 18,57 \text{ кг}.$$

По уравнению реакции (3.9)

- расходуется фосфорной кислоты

$$51,14 - 18,57 = 32,57 \text{ г},$$

где 51,14 – масса фосфорной кислоты в растворе нитрофоса, г; 18,57 – масса фосфорной кислоты, расходуемая по уравнениям реакций (3.5 – 3.8), г;

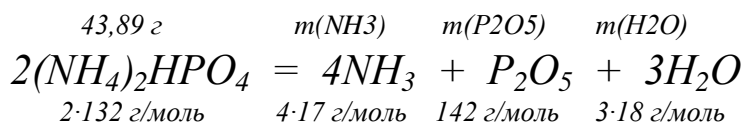
- расходуется аммиака

$$32,57 \cdot 2 \cdot 17 / 98 = 11,30 \text{ г};$$

- образуется диаммонийфосфата

$$32,57 \cdot 132 / 98 = 43,89 \text{ г.}$$

Масса $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, содержащегося в нитроаммофосе, в пересчете на NH_3 , P_2O_5 и H_2O :



$$m(\text{NH}_3) = 43,89 \cdot 4 \cdot 17 / 2 / 132 = 11,31 \text{ г.};$$

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = 43,89 \cdot 142 / 2 / 132 = 23,61 \text{ г.};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 43,89 \cdot 3 \cdot 18 / 2 / 132 = 8,98 \text{ г.}$$

По уравнению реакции (3.10)

- расходуется аммиака

$$108,65 \cdot 17 / 63 = 29,32 \text{ г.},$$

где 108,65 – масса азотной кислоты в растворе нитрофоса, г;

- образуется аммиачной селитры

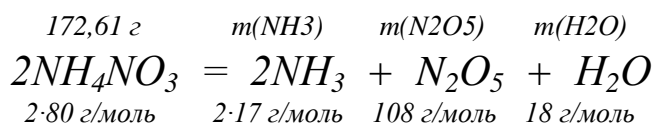
$$108,65 \cdot 80 / 63 = 137,97 \text{ г.}$$

Аммиачная селитра образуется также по уравнениям реакций (3.4 – 3.8).

Поэтому масса NH_4NO_3 , содержащейся в нитроаммофосе, составляет:

$$137,97 + 0,64 + 20,98 + 1,92 + 6,77 + 4,33 = 172,61 \text{ кг.}$$

Масса NH_4NO_3 в пересчете на NH_3 , N_2O_5 и H_2O :



$$m(\text{NH}_3) = 172,61 \cdot 2 \cdot 17 / 2 / 80 = 36,68 \text{ г.};$$

$$m(\text{N}_2\text{O}_5) = 172,61 \cdot 108 / 2 / 80 = 116,51 \text{ г.};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 172,61 \cdot 18 / 2 / 80 = 19,42 \text{ г.}$$

По уравнению реакции (3.11)

- образуется $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

$$3,45 \cdot 178 / 144 = 4,26 \text{ г.},$$

где 3,45 – масса H_2SiF_6 в растворе нитрофоса, г;

- расходуется аммиака

$$3,45 \cdot 2 \cdot 17 / 144 = 0,81 \text{ г.},$$

Согласно результатам, полученным в процессе аналитического контроля готового продукта, содержание влаги в нитроаммофосе составляет 0,50 мас.%. Тогда масса влаги в нитроаммофосе:

$$(17,83 + 1,44 + 3,44 + 2,72 + 43,89 + 172,61 + 4,26 + 0,31 + 0,58) \cdot 0,005 / (1 - 0,005) = 1,24 \text{ г.}$$

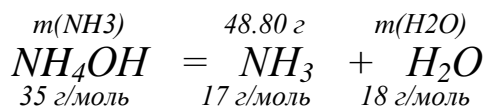
Масса нитроаммофоса

$$17,83 + 1,44 + 3,44 + 2,72 + 43,89 + 172,61 + 4,26 + 0,31 + 0,58 + 1,24 = 248,32 \text{ г.}$$

На аммонизацию необходимо аммиака

$$0,14 + 4,46 + 0,41 + 1,44 + 0,92 + 11,30 + 29,32 = 48,80 \text{ г,}$$

что в пересчете на аммиачной воду составляет:



$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = 48,80 \cdot 35 / 17 = 100,47 \text{ г;}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 48,80 \cdot 18 / 17 = 51,67 \text{ г.}$$

Масса 25,00 %-го раствора аммиачной воды составляет:

$$100,47 / 0,25 = 401,88 \text{ г.}$$

В нем содержится воды

$$401,88 - 100,47 = 301,41 \text{ г.}$$

Масса компонентов в приходе

$$401,68 + 401,88 = 803,56 \text{ г,}$$

где 401,68 и 401,88 – массы раствора нитрофоса и аммиачной воды, вводимых в процесс, соответственно, г.

В процессе упаривания раствора нитроаммофоса испаряется воды:

$$803,56 - 248,32 = 555,24 \text{ г.}$$

Результаты расчетов заносятся в таблицу материального баланса процесса получения нитроаммофоса (табл. 3.11).

Согласно данным, представленным в таблице материального баланса (табл. 3.11), содержание в нитроаммофосе

- соединений кальция (в пересчете на CaO)

$$(7,34 + 0,31 \cdot 56 / 78) / 248,32 \cdot 100,00 = 3,05 \text{ мас. \%};$$

- соединений фосфора (в пересчете на P₂O₅)

$$3,75 + 0,34 + 0,81 + 0,52 + 9,51 = 14,93 \text{ мас. \%};$$

- аммонийного азота

$$(4,55 + 14,77 + 0,33) \cdot 14 / 17 = 16,18 \text{ мас. \%};$$

- нитратного азота

$$46,92 \cdot 2 \cdot 14 / 108 = 12,16 \text{ мас. \%}.$$

Таблица 3.11

Материальный баланс процесса получения нитроаммофоса

ПРИХОД			РАСХОД		
Статьи прихода	г	мас. %	Статьи расхода	г	мас. %
1. Нитрофос, в т. ч.	401,68	100,00	1. Нитроаммофос, в т.ч.	248,32	100,00
а) $Ca(NO_3)_2$	22,16	5,52	а) $CaHPO_4$	17,83	7,18
CaO	7,57	1,88	CaO	7,34	2,96
N_2O_5	14,59	3,63	P_2O_5	9,31	3,75
б) $Mg(NO_3)_2$	1,78	0,44	H_2O	1,18	0,48
MgO	0,48	0,12	б) $MgHPO_4$	1,44	0,58
N_2O_5	1,30	0,32	MgO	0,48	0,19
в) $Al(NO_3)_3$	6,01	1,50	P_2O_5	0,85	0,34
Al_2O_3	1,44	0,36	H_2O	0,11	0,04
N_2O_5	4,57	1,14	в) $AlPO_4$	3,44	1,39
г) $Fe(NO_3)_3$	4,36	1,09	Al_2O_3	1,44	0,58
Fe_2O_3	1,44	0,36	P_2O_5	2,00	0,81
N_2O_5	2,92	0,73	г) $FePO_4$	2,72	1,10
д) H_3PO_4	51,14	12,73	Fe_2O_3	1,44	0,58
P_2O_5	37,05	9,22	P_2O_5	1,28	0,52
H_2O	14,09	3,51	д) $(NH_4)_2HPO_4$	43,89	17,67
е) HNO_3	108,65	27,05	NH_3	11,31	4,55
N_2O_5	93,13	23,19	P_2O_5	23,61	9,51
H_2O	15,52	3,86	H_2O	8,98	3,62
ж) H_2SiF_6	3,45	0,86	е) NH_4NO_3	172,61	69,51
з) HF	0,16	0,04	NH_3	36,68	14,77
и) прочее	0,58	0,14	N_2O_5	116,51	46,92
к) H_2O	203,39	50,63	H_2O	19,42	7,82
2. Аммиачная вода, в т.ч.	401,88	100,00	ж) $(NH_4)_2SiF_6$	4,26	1,72
а) $NH_4OH_{(100,00\%)}$	100,47	25,00	NH_3	0,81	0,33
NH_3	48,80	12,14	H_2SiF_6	3,45	1,39
H_2O	51,67	12,86	з) CaF_2	0,31	0,12
б) H_2O	301,41	75,00	и) прочее	0,58	0,23
ВСЕГО:	803,56		к) H_2O	1,24	0,50
			2. Газовая фаза, в т.ч.	555,24	
			H_2O	555,24	
			ВСЕГО:	803,56	

В таблицах 3.12, 3.13 представлены результаты, полученные при выполнении аналитического контроля (строка 1) и расчете материального баланса (строка 2).

Таблица 3.12

Содержание соединений кальция (в пересчете на CaO), мас. %		Содержание аммо- нийного азота	Содержание нитратно- го азота
Аналитический метод			
Перманганато- метрический	Комплексоно- метрический	Формальдегидный	Перманганатометриче- ский
3,05	2,95	16,18	12,16
3,05		16,18	12,16

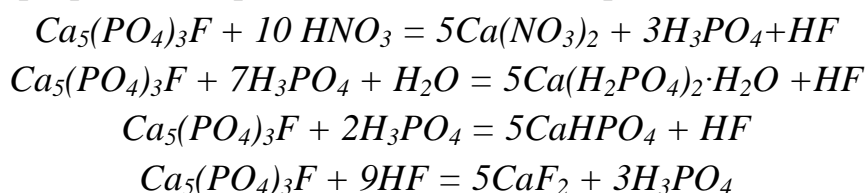
Таблица 3.13

Содержание соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5), мас. %					
Аналитический метод					
Фотоколориметрический			Гравиметрический		
P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 в/р	P_2O_5 общ	P_2O_5 усв	P_2O_5 в/р
15,00	13,50	9,50	14,94	13,66	9,45
14,93	13,60	9,51	14,93	13,60	9,51

Глава 4. Кинетика реакций в гетерогенных системах

Растворение твердых веществ в активных жидких средах – один из наиболее распространенных приемов в химической технологии. Характерным примером может служить растворение апатита или фосфорита в кислотах при получении азотнокислотной вытяжки, экстракционной фосфорной кислоты, солей фосфорной кислоты и др.

Апатиты и фосфориты имеют минеральное происхождение. Они являются основным сырьем фосфорной промышленности. Апатитовый концентрат Хибинского месторождения содержит 39,4 % P_2O_5 ; 52,0 % CaO ; 3,0 % F ; остальное примеси. Его состав отвечает формуле: $Ca_5(PO_4)_3F$. Продуктами растворения апатита в азотной кислоте являются соли (в том числе, $Ca(NO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$ и др.) и кислоты (HF , H_3PO_4). Поэтому процесс азотнокислотного растворения фосфатного сырья более корректно рассматривать как процесс растворения смесью кислот. При взаимодействии апатита с азотной, фосфорной и фтористоводородной кислотами по реакциям



труднорастворимый $Ca_5(PO_4)_3F$ переходит в раствор и при достижении насыщения образует кристаллы водорастворимой соли $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (моногидрат монокальций фосфат) или цитраторастворимой $CaHPO_4$ (дикальций фосфат).

Теоретическая часть. Растворение условно разделяют на физическое и химическое. При физическом растворении происходит лишь разрушение кристаллической решетки и растворенный компонент может быть выделен снова в твердом состоянии. Скорость физического растворения выражается общим уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot S \cdot (C_{нас.} - C), \quad (4.1)$$

где $\frac{dx}{d\tau}$ – скорость изменения степени растворения от времени; k – коэффициент скорости растворения; C – концентрация растворенного вещества в жидкой фазе; $C_{нас.}$ – равновесная концентрация растворенного вещества; S – поверхность твердого тела. При химическом растворении и взаимодействии растворителя и растворяемого вещества происходит образование нового соединения, и кристаллизация вещества в первоначальном виде, как правило, невозможна.

Рассматривая растворение апатита в фосфорной кислоте, можно полагать, что химический процесс сводится к взаимодействию водородных ионов кислоты с ионами PO_4^{3-} фосфата, после чего кислый фосфат, как более растворимый, переходит в раствор.

Известно, что гетерогенные реакции подобного рода являются сложными многостадийными процессами. Основными стадиями растворения апатита в фосфорной кислоте являются:

- диффузия протона к поверхности частиц апатита;
- взаимодействия протона с поверхностью апатита;
- растворение твердой фазы с химическим взаимодействием;
- диффузия продуктов реакции в объем жидкой фазы;
- химическое взаимодействие в растворе и кристаллизация новой фазы.

Скорость такого типа реакций определяется наиболее медленно протекающей (лимитирующей) стадией. Многочисленными исследованиями установлено, что лимитирующей стадией в данном случае является диффузия протона к поверхности частиц апатита. При разложении апатита кислотой градиент концентрации протонов уменьшается в направлении твердой фазы и у поверхности твердого тела сохраняется очень малая концентрация водородных ионов. В этом состоит существенное отличие процесса гетерогенного растворения твердой соли в кислоте от физического растворения твердых тел.

Скорость разложения апатита кислотой при прочих равных условиях прямо пропорциональна концентрации водородных ионов:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(T) \cdot S(x) \cdot \left([H^+] - [H_0^+] \right), \quad (4.2)$$

где $\frac{dx}{d\tau}$ – скорость процесса, выраженная через степень разложения апатита от времени; $k(T)$ – константа скорости разложения, зависящая от температуры; $S(x)$ – функция изменения поверхности частиц апатита в зависимости от степени разложения; $[H^+]$ – концентрация протонов в растворе; $[H_0^+]$ – концентрация протонов у поверхности твердого тела. Однако величина $[H_0^+]$ настолько мала, что ею обычно пренебрегают, записывая уравнение в более простой форме:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(T) \cdot S(x) \cdot C_H(x, T), \quad (4.3)$$

где $C_H(x, T)$ – изменение концентрации ионов водорода, как функция от степени растворения и температуры. Полученное уравнение является основным для расчета скорости растворения апатита с учетом влияния различных условий.

Влияние температуры на скорость реакции

Повышение температуры в большинстве случаев является эффективным средством ускорения химических реакций. Скорость большинства реакций возрастает приблизительно в 2...4 раза при повышении температуры на 10°. Как видно из кинетического уравнения 4.3, два члена уравнения зависят от температуры – константа скорости $k(T)$ и концентрация ионов водорода $C_H(x, T)$. Процессы растворения апатита в кислотах, как правило, подчиняются диффузионной кинетике. Константа скорости (k) в диффузионной области при возрастании температуры на 10° увеличивается в 1,5...2 раза, в кинетической области температурный коэффициент скорости – в 2...4 раза.

Увеличение скорости реакции с температурой обусловлено повышением коэффициента диффузии и уменьшением толщины диффузионного слоя за счет снижения вязкости раствора.

Помимо этого, при повышении температуры возрастает растворимость (константа диссоциации кислоты), что приводит к увеличению движущей силы процесса ($\Delta C \approx C_{H^+}$). Установлено, что при растворении апатита в фосфорной кислоте в интервале температур от 20 до 80 °С начальная скорость разложения возрастает в 44 раза. Таким образом, среднее увеличение скорости в данном процессе на каждые 10° составляет ~ 1,5 раза.

Таблица 4.1

Константа скорости реакции $Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + H_2O = 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$
от температуры (концентрация P_2O_5 в фосфорной кислоте 20 %)

T, K	$1/T \cdot 10^3, K^{-1}$	$k, мг/(см^2 \cdot час \cdot моль/л)$	$\ln k$
293	3,413	0,3	-1,204
313	3,195	1,56	0,445
333	3,003	4,35	1,47
353	2,833	13,3	2,59

По данным табл. 4.1 построен график в координатах уравнения Аррениуса

$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R \cdot T}$ (рис. 4.1). Из графика определены параметры уравнения

прямой (тангенс угла наклона прямой и величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат) и рассчитаны величины эффективной энергии активации и предэкспоненциальный множитель k_0 .

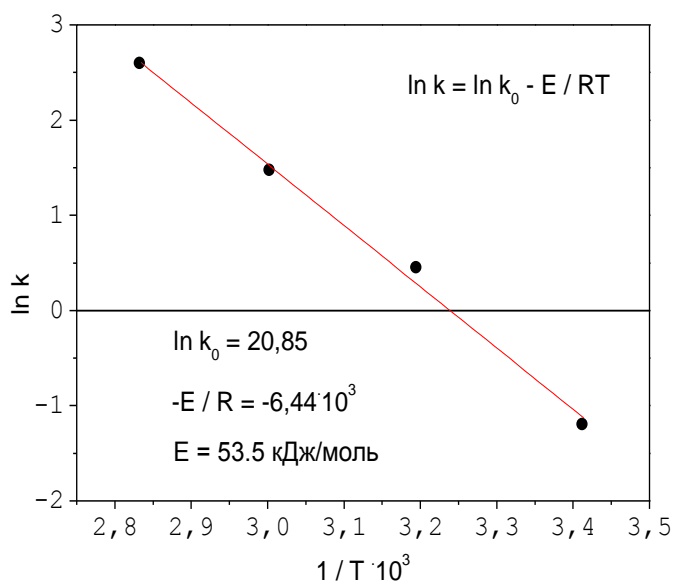


Рис. 4.1. Зависимость константы скорости изучаемого процесса от температуры. Значения $\ln k_0$ и E/R находят-ся из графика

Влияние размера частиц апатита на скорость растворения

Интенсивность растворения, как и всякого гетерогенного процесса, зави-сит от поверхности контакта жидкой и твердой фаз (S). Чем мельче кристаллы, тем больше их удельная поверхность, и тем быстрее они растворятся.

Размер частиц фосфатного сырья изменяется от 0,5 до 500 мкм. Грануло-метрический состав промышленного апатита характеризуют по остатку на сите 0,074 мм. Масса остатка на сите не должна превышать 20 % от общего количе-ства апатита, взятого на ситовой анализ.

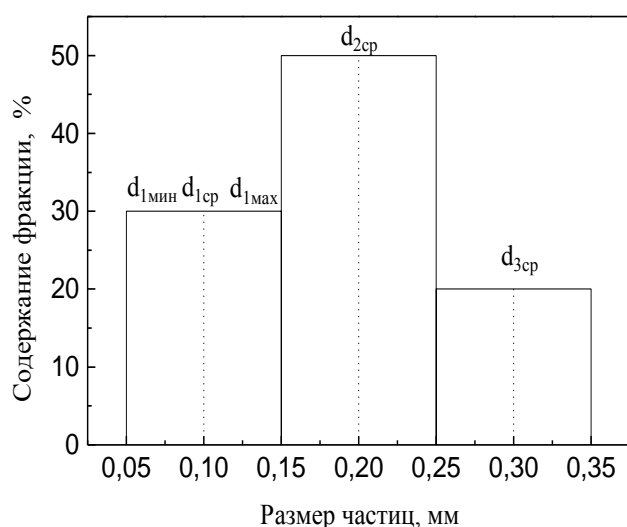


Рис. 4.2 Распределение час-тиц апатита по размеру фракций

Наглядное представление о содержании частиц определенного диаметра дает график (рис. 4.2) распределения частиц по размеру. Для построения кри-вой распределения общий интервал диаметров всех частиц разбивают на не-

сколько интервалов или фракций. Каждый интервал характеризуется минимальным, максимальным и средним диаметром частиц, массой фракции.

Для анализа влияния гранулометрического состава апатита на скорость растворения необходимо установить характер изменения удельной поверхности от степени растворения и времени растворения. Удельная поверхность для шарообразных и кубических частиц монодисперсной системы может быть определена по уравнению 4.4:

$$S_{уд} = \frac{S \cdot n}{m \cdot n} = \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{\pi \cdot d^2}{\frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho} = \frac{6}{\rho \cdot d} \text{ см}^2/\text{г}, \quad (4.4)$$

где S – поверхность частицы, см^2 ; n – количество частиц; m – масса частицы, г; V – объем частицы, см^3 ; ρ – плотность (для апатита $3,2 \text{ г/см}^3$); d – диаметр частицы, см.

Для монодисперсного ($d = \text{const}$) вещества массой M общая поверхность:

$$S = \frac{6 \cdot M}{\rho \cdot d} \text{ см}^2. \quad (4.5)$$

Общая поверхность полидисперсного вещества рассчитывается как сумма поверхностей всех его составляющих фракций:

$$S = \sum_i S_i = \sum_i \frac{6 \cdot M_i}{\rho \cdot d_i} \text{ см}^2, \quad (4.6)$$

где M_i – масса частиц i -й фракции, г; d_i – диаметр частицы i -й фракции, см.

Для известного числа частиц в 1 грамме (n), общую поверхность рассчитывают по 4.7

$$S = \left(\sqrt[3]{\frac{M}{\rho \cdot d}} \right)^2 \cdot 6 \cdot n \text{ см}^2, \quad (4.7)$$

Итак, для расчета скорости разложения апатита необходимо иметь зависимость величины общей поверхности для каждого момента времени. Для монодисперсного вещества, содержащего частицы одной фракции, определить изменение поверхности от степени растворения апатита не представляет труда (см. уравнение 4.5) Результаты расчета изменения общей поверхности для апатита с частицами одной фракции представлены на рис. 4.3. В случае, если образец содержит материал с зерном не одинаковым по своей величине, которым является обычно флотоконцентрат апатита, расчет изменения поверхности от времени представляет некоторые трудности, т. к. время растворения мелких зерен значительно меньше, чем крупных (рис. 4.4).

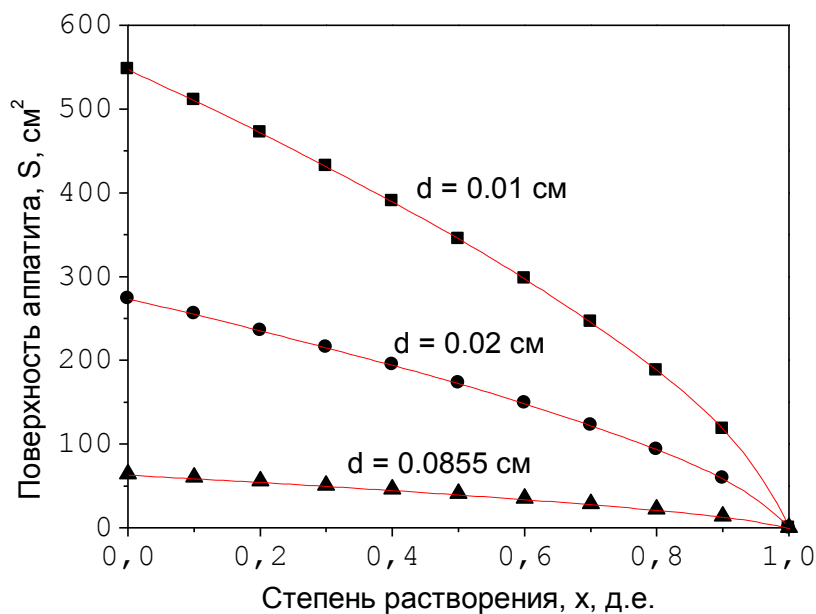


Рис. 4.3. Зависимость изменения поверхности частиц монодисперсного апатита от степени растворения

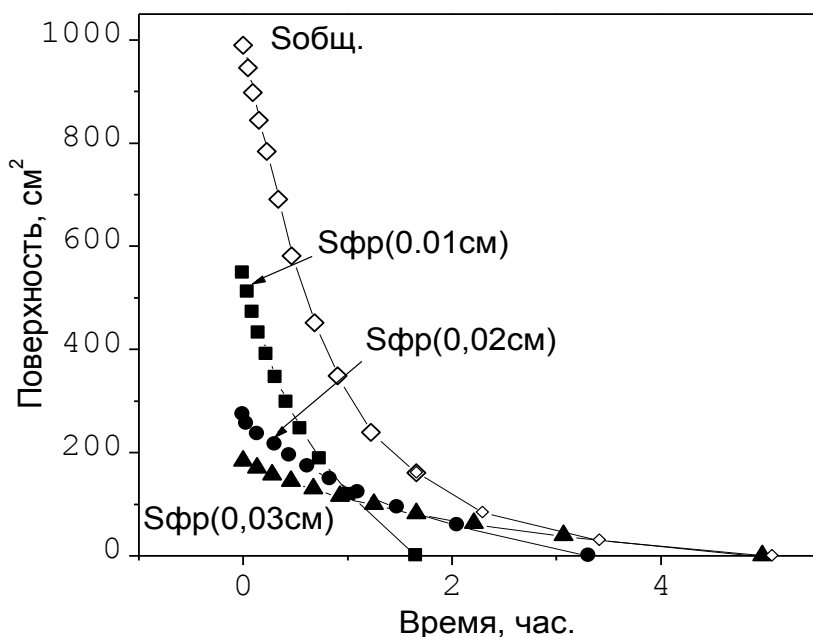
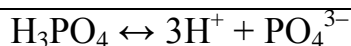


Рис. 4.4. Изменение общей поверхности апатита, состоящего из 3-х фракций с размером частиц и массой 0,01 см - 1 г; 0,02 см - 1 г; 0,03 см - 1 г

Влияние концентрации и степени нейтрализации кислот на скорость разложения апатита

Многоступенчатый процесс диссоциации кислот может быть охарактеризован следующими реакциями:





Константы равновесия для различных этапов диссоциации фосфорной кислоты имеют следующий вид:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}; \quad K_3 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}$$

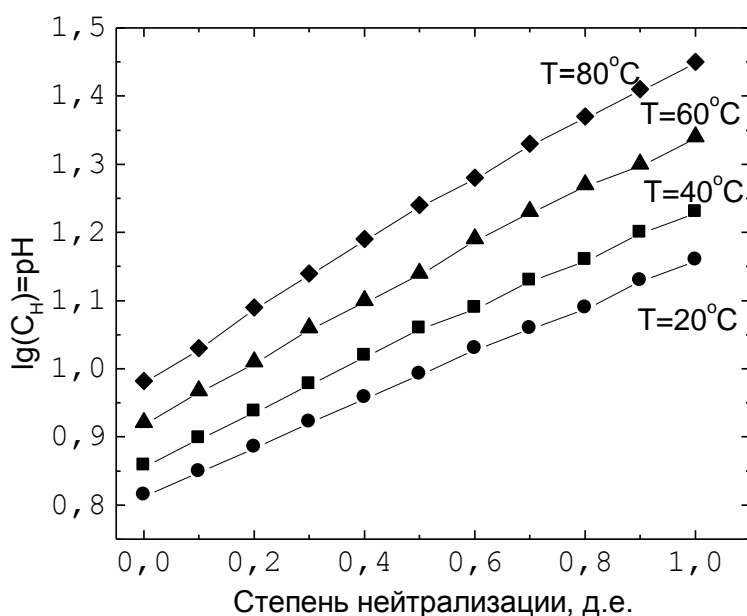


Рис. 4.5. Зависимость рН раствора фосфорной кислоты концентрации 3,31 моль/л от степени нейтрализации и температуры

Значение констант диссоциации первой ступени (K_1) приведены в табл. 4.2. Константа диссоциации второй ступени не превышает 10^{-7} и при изучении кинетики разложения может не учитываться.

Из уравнения 4.3 следует, что скорость разложения апатита прямо пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе. Концентрация ионов водорода, в свою очередь, зависит от температуры и степени нейтрализации фосфорной кислоты. С увеличением температуры с 20 до 80 °С концентрация ионов водорода увеличивается приблизительно в 2 раза. Частичное замещение фосфорной кислоты ее солью снижает концентрацию ионов водорода и, следовательно, уменьшает скорость разложения апатита. Монокальций фосфат в данном случае подавляет диссоциацию фосфорной кислоты, как это имеет место при действии соответствующих солей на более слабые кислоты.

Зависимость константы диссоциации первой ступени (K_1) фосфорной кислоты от температуры

$$K_1 = 10^{\left(4,5535 \cdot \frac{799,31}{T} - 1,348610^{-2} \cdot T\right)};$$

$$K_2 = 10^{\left(5,9884 \cdot \frac{2073}{T} - 2,091210^{-2} \cdot T\right)};$$

$$K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

Температура, °C	20	40	60	80
K_1	$7,82 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Значения C_{H^+} и pH определены на основе решения системы уравнений 4.8, согласно представлениям теории электролитической диссоциации:

$$C_{HF} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{F^-}}{K_{HF}},$$

$$C_{HNO_3} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{NO_3^-}}{K_{HNO_3}},$$

$$C_{H_3PO_4} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{H_2PO_4^-}}{K_1},$$

$$C_{H_2PO_4^-} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HPO_4^{2-}}}{K_2},$$

$$C_{HPO_4^-} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{PO_4^{3-}}}{K_3},$$

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot P_{общ.}}{C_{H^+}^3 + K_1 \cdot C_{H^+}^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot C_{H^+} + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3},$$

4.8

где C_{H^+} - концентрация водородных ионов; $P_{общ.}$ - общая концентрация фосфорной кислоты; K_1, K_2, K_3 - константа диссоциации фосфорной кислоты по первой, второй и третьей ступеням.

Уравнения (4.8) относительно C_{H^+} запишем в виде:

$$pH = -\lg(C_{H^+}). \quad 4.9$$

Полученное уравнение позволит рассчитать концентрацию ионов водорода в зависимости от степени нейтрализации кислоты и температуры при взаимодействии с апатитом.

Таким образом, могут быть определены все факторы для расчета скорости разложения апатита. С учетом полученных зависимостей скорость разложения апатита может быть вычислена в любой момент времени. Эту зависимость называют дифференциальной формой кинетического уравнения. Для практических расчетов более удобной является интегральная форма кинетического уравнения, связывающая время растворения и степень растворения:

$$\tau = \int_0^x \frac{dx}{K(T) \cdot S(x) \cdot C_{H^+}(T, x)} \quad (4.10)$$

или при постоянной температуре:

$$\tau = \frac{l}{K(T)} \int_0^x \frac{dx}{S(x) \cdot C_{H^+}(T, x)}. \quad (4.11)$$

Решение уравнения 4.10 для апатита в зависимости от размера его частиц приведено на рис. 4.6. Время полного растворения частиц размером 0,01 см составляет ~2 часа; 0,02 см ~ 4 часа; 0,0855 см ~ 16 часов.

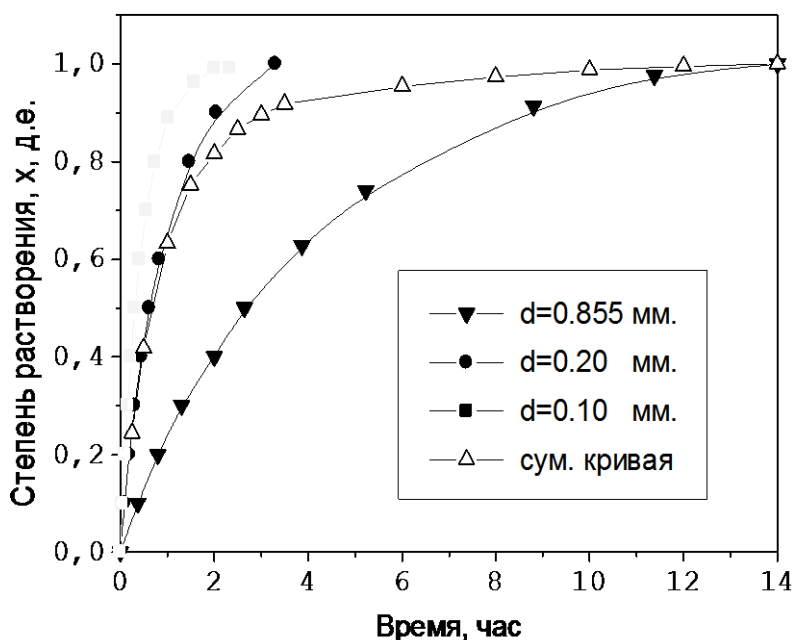


Рис. 4.6 Зависимость скорости растворения от размера частиц апатита. Условия: концентрация кислоты - 3,31 моль/л, температура - 40°C, объем кислоты - 200 мл

Суммарная кривая зависимости степени растворения от времени для апатита, состоящего из трех фракций частиц, представлена на рис. 4.6.

Кривая, характеризующая общую скорость растворения единицы массы апатита, получена суммированием кинетических кривых всех трех фракций с учетом их процентного содержания в исходном апатите.

Выполнение работы. Группа студентов в количестве 2-3 человек получает от преподавателя задание.

Таблица 4.3

Исходные данные для расчета.

№ варианта	Температурный интервал, °С	Концентрация кислоты, моль/л	Объем кислоты, мл	Соотношение Ж:Т	Фракционный состав, количество фракции, %		
					размер частиц, см		
1	20 ... 60	0 ... 1	200	100	0,1 / 20	0,06 / 50	0,02 / 30
2	40 ... 80	1 ... 2	200	50	0,2 / 10	0,12 / 60	0,04 / 30
3	40 ... 80	0 ... 1	200	60	0,3 / 15	0,2 / 55	0,1 / 30
4	20 ... 60	2 ... 3	200	80	0,4 / 20	0,24 / 70	0,08 / 10
5	20 ... 60	0 ... 1	200	90	0,5 / 10	0,3 / 70	0,1 / 20
6	40 ... 80	1 ... 2	200	70	0,6 / 15	0,38 / 75	0,08 / 10
7	20 ... 60	3 ... 4	200	40	0,7 / 10	0,08 / 70	0,03 / 20
8	40 ... 80	3 ... 4	200	110	0,8 / 5	0,02 / 65	0,04 / 30

В группе студент должен рассчитать скорость реакции и построить дифференциальную $\frac{dx}{d\tau} = f(x)$ и интегральную $\tau = f(x)$ кривые, определить время полного растворения для каждой фракции частиц апатита при фиксированных значениях температур и концентрации кислоты. С учетом массы каждой фракции построить интегральную кривую зависимости степени превращения от времени для смеси из двух или трех фракций. Затем, используя данные при других значениях варьируемых параметров, проанализировать их влияние на скорость растворения апатита.

Пример выполнения работы

Исходные данные. Апатитовый концентрат, массой 5 г, имеющий фракционный состав: 0,1 см – 5 мас. %; 0,08 см – 80 мас. %; 0,05 см – мас. 15 %, растворяется в 0,2 дм³ фосфорной кислоты с концентрацией 1 моль/л. Проведите анализ влияния температуры и концентрации фосфорной кислоты на скорость растворения апатита.

Скорость растворения для первой фракции апатита с размером частиц 0,1 см и массой 0,25 г рассчитываем на ЭВМ по формуле 4.3 при температуре 80 °С и концентрации кислоты 1 моль/л. Предварительно для расчета скорости растворения определяем изменение поверхности фракции апатита и концентрацию водородных ионов при различных x . В кинетическое уравнение 4.3, задавая степень растворения апатита в интервале от 0 до 1 с шагом 0,1, подставляем

значения поверхности фракции апатита $S(x)$, концентрации водородных ионов $C_{H^+}(x, T)$ и константы скорости разложения K для принятых x и T . В результате расчета получаем зависимость скорости растворения фракции апатита от степени ее растворения. Однако для дальнейших расчетов необходимо иметь данные о скорости растворения как функции времени. Время растворения фракции, от начальной степени растворения X_n до конечной X_k , определяем, интегрируя зависимость скорости растворения по степени растворения (уравнение 4.10).

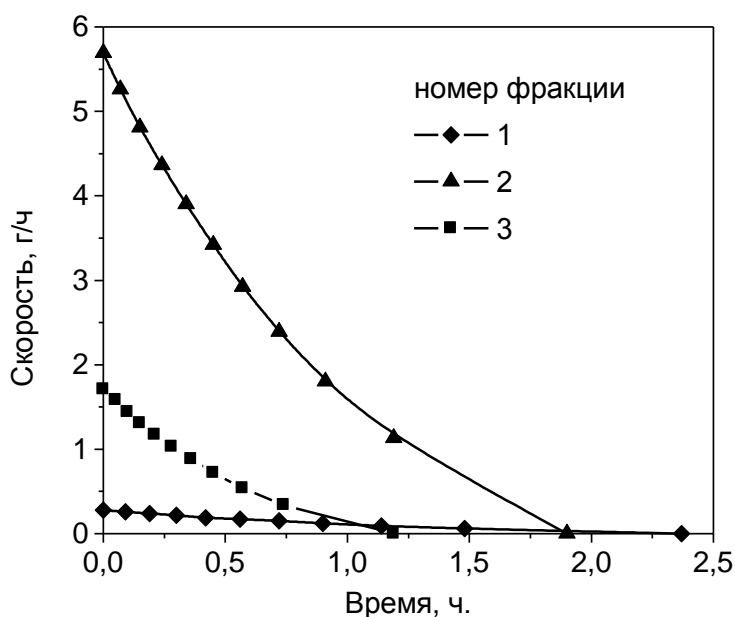


Рис. 4.7 Зависимость скорости растворения фракций апатита с различным размером частиц от времени. Условия: концентрация кислоты - 1 моль/л, температура - 80 °С, объем кислоты - 200 мл.; фракционный состав:
 1) 0,1 см – 5 мас. %;
 2) 0,08 см – 80 мас. %;
 3) 0,05 см – мас. 15 %

Изменяя пределы интегрирования по степени превращения с шагом Δx , рассчитываем время растворения фракции в выбранном интервале степеней превращения и строим график (рис. 4.9). Суммарная скорость растворения полидисперсного вещества складывается из скоростей растворения каждой фракции с учетом ее массовой доли. Для расчета суммарной скорости растворения вещества, имеющего частицы различного размера, необходимо построить кинетические кривые растворения в координатах масса фракции – время растворения для каждой фракции. Суммарную кривую изменения массы твердой фазы получают, складывая массы всех фракций при одном и том же времени разложения (рис. 4.8). Расчет степени растворения апатита (рис. 4.9) рассчитываем по данным, представленным на (рис. 4.8).

По полученным зависимостям необходимо сделать выводы о влиянии температуры, концентрации, степени нейтрализации фосфорной кислоты и поверхности твердой фазы на скорость гетерогенного процесса растворения апатита.

Таблица 4.3

Расчетные значения для фракции 0,1 см при концентрации фосфорной кислоты
1 моль/л

Степень растворения, %	Скорость, г/см ² /моль/л	Время, час	Масса апатита, г	Масса соли, г	Ch	pH	Общая поверхность фракции, см ²
0,0	0,37	0,00	0,250	0,00	0,058	1,24	4,69
0,1	0,34	0,07	0,225	0,06	0,057	1,24	4,37
0,2	0,31	0,15	0,200	0,12	0,057	1,24	4,04
0,3	0,28	0,23	0,175	0,19	0,056	1,24	3,69
0,4	0,25	0,33	0,150	0,25	0,055	1,24	3,33
0,5	0,22	0,43	0,125	0,31	0,055	1,24	2,95
0,6	0,19	0,56	0,100	0,37	0,054	1,24	2,54
0,7	0,15	0,70	0,075	0,44	0,054	1,24	2,10
0,8	0,12	0,89	0,050	0,50	0,053	1,24	1,60
0,9	0,07	1,16	0,025	0,56	0,053	1,24	1,01
1,0	0,00	1,85	0,000	0,62	0,052	1,24	0,00

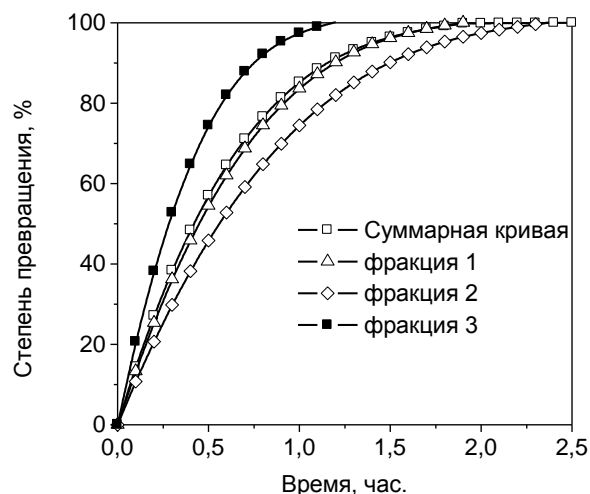
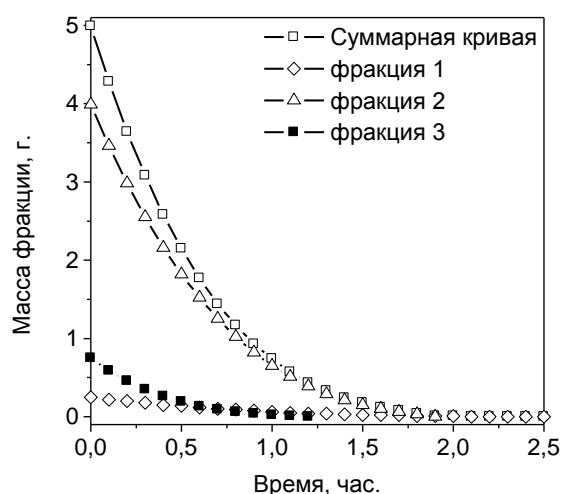


Рис. 4.8 Изменение массы фракций при растворении апатита.

Рис. 4.9 Зависимость степени растворения фракций апатита с различным размером частиц от времени. Условия: концентрация кислоты - 1 моль/л, температура - 80 °С, объем кислоты - 200 мл.; фракционный состав: 1) 0,1 см – 5 мас. %; 2) 0,08 см – 80 мас. %; 3) 0,05 см – мас. 15 %.

Оценка за работу может быть повышена, если:

- при обсуждении результатов используется диаграмма растворимости в системе CaO – P₂O₅ – H₂O;
- выполнен анализ влияния условий на скорость растворения апатита с учетом кристаллизации солей из раствора;
- в выводах указаны технологические способы увеличения скорости растворения единицы массы апатита.

Глава 5. Требования, предъявляемые к оформлению отчета по лабораторному практикуму

Таблица 5.1.

Структура отчета по лабораторному практикуму

№ п/п	Наименование	Примечание
1	2	4
	Титульный лист	Номер не ставится
	Аннотация	Номер не ставится
	Содержание	Здесь и далее номер в правом верхнем углу
	Введение	
1.	Технологическая часть	
1.1.	Физико-химические основы процесса получения комплексных удобрений	
1.2.	Обоснование технологического режима переработки фосфатного сырья с использованием диаграмм растворимости	
1.3.	Характеристика сырья и выпускаемого удобрения	
1.4.	Функциональная или блок-схема производства удобрения	
2.	Экспериментальная часть.	
2.1.	Аналитический контроль производства	
3.	Расчеты технологических процессов	
3.1	Расчеты материальных балансов	
3.2	Расчеты тепловых балансов	
4	Расчет погрешностей измерений	
	Заключение	
	Список использованных источников информации	
	Приложения	

Содержание разделов отчета по лабораторному практикуму

Отчет по лабораторному практикуму открывается **титульным листом**, где указывается полное название ведомства, университета, факультета, кафедры, тема работы, фамилия автора (с указанием курса и группы), преподавателя, место и год написания.

Аннотация. В аннотации (реферате) формулируются тема, цель работы и задание на её выполнение, дается краткое содержание. Описывается последовательность технологических операций получения продукта и суть расчетов материальных и тепловых балансов. Приводится количество страниц, рисунков, таблиц и использованных источников информации.

Содержание. Оглавление с точным названием каждой главы (согласно обязательной структуре отчета по лабораторному практикуму) и указанием начальных страниц.

Введение. Во введении дается характеристика состояния и перспективы развития производства рассматриваемого удобрения, оценивается его значение.

Технологическая часть.

Физико-химические основы процесса получения комплексных удобрений. Теоретические основы ведения процесса должны быть изучены по учебным пособиям, журнальным статьям, патентам и монографиям.

Раздел следует начать с рассмотрения различных способов получения комплексных удобрений (азотно-, серно-, фосфорно-кислотного разложения фосфатного сырья; аммонизации неорганических кислот с последующей переработкой пульпы, тукосмешения, получения жидких комплексных удобрений и т.д.).

Далее необходимо отметить преимущества и недостатки каждой из технологий и на основе этого обосновать выбор технологической схемы получения комплексных удобрений методом разложения природных фосфатов кальция азотной кислотой.

После этого с использованием диаграмм растворимости следует показать влияние отдельных факторов (температура, норма, концентрация азотной кислоты и т.д.) на повышение выхода продуктов реакции и обосновать основные технологические параметры ведения процесса. Теоретические выкладки должны быть проиллюстрированы графиками, таблицами, диаграммами и формулами с обязательными ссылками на первоисточники.

Характеристика сырья и выпускаемого удобрения. В разделе дается подробная характеристика готового продукта, а также физико-химических и механических свойств сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов, применяемых в технологическом процессе. Приводятся действующие в настоящее время ГОСТы или ТУ на сырье и готовую продукцию, отражающие требования, предъявляемые к этим материалам. В отчете указывается номер ГОСТа или ТУ, основное его содержание. Материалы ГОСТов обобщаются в таблице. Пример оформления данных, характеризующих выпускаемую продукцию, приведен в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Характеристика выпускаемой продукции

Наименование показателя	Норма для марок (сортов)		
	1 сорт	2 сорт	3 сорт
1	2	3	4

Пример оформления данных, характеризующих сырье, вспомогательные материалы, полупродукты и энергоресурсы приведен в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Характеристика сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов и энергоресурсов

№ п/п	Наименование сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов, энергоресурсов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Наименование показателей, обязательных для проверки	Нормы регламентируемых показателей с допустимыми отклонениями
1	2	3	4	5

Функциональная или блок-схема. Разрабатываемая и описываемая схема включает в себя все операции, начиная с подготовки сырья и заканчивая выпуском готовой продукции. В функциональной схеме производства в виде блоков последовательно перечисляются все технологические операции с указанием параметров проведения процесса и протекающих реакций. Приводится подробное описание разрабатываемой схемы производства комплексного удобрения.

Аналитический контроль производства. Для получения удобрения заданного состава с необходимыми свойствами необходим строгий контроль за соблюдением норм технологического процесса, составом сырья, полупродуктов, готового продукта, вспомогательных материалов, отходов производства. Контроль сводится к определению концентраций реагирующих веществ, соотношений компонентов, качества готового продукта и т.д.

Раздел должен включать в себя аналитический контроль и лабораторные методы анализа на различных стадиях технологического процесса, а также описание уравнений реакций, протекающих при химическом контроле.

Материал приводится в виде таблицы, в которой указываются: показатели, подлежащие контролю; место и частота отбора проб, метод химического анализа, значение (норма) контролируемого параметра (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Аналитический контроль производства

Наименование стадии процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование контролируемого параметра	Норма и технические показатели	Метод анализа
1	2	3	4

Расчеты технологических процессов.

При оформлении отчета после заголовка формулируется цель выполняемых расчетов, приводятся их краткая последовательность и основные ожидаемые результаты, которые планируется получить в результате их выполнения.

Расчеты материальных балансов процессов.

В разделе необходима обязательная последовательность операций:

1. Составляется схема расчетного узла с указанием всех материальных потоков.
2. Задаются исходные данные, на основании которых производится расчет. Для составления баланса необходимо иметь следующие данные:
 - состав продукта (табл. 5.2; содержание питательных элементов, примесей, влажность и т.д.);
 - сырья, вспомогательных материалов и полупродуктов (табл. 5.3);
 - основные и побочные химические реакции, протекающие на стадии (раздел 1.1. «Физико-химические основы процесса получения комплексных удобрений»);
 - основные технологические параметры процесса (температура, концентрация и плотность растворов, парциальные давления компонентов в газовой фазе и т.д.) для каждой стадии.
3. Материальный баланс основывается на законе сохранения массы, т.е. равенстве количеств материальных веществ, пришедших в аппарат и вышедших из него за один и тот же промежуток времени при условии установившегося режима в аппарате. Объемы газов в материальных расчетах берутся при нормальных условиях, что позволяет быстро пересчитать их в массовые и мольные единицы. По окончании расчета составляется сводная таблица материального баланса (табл. 5.5). Графы 4, 5, 10, 11 (табл. 5.5) заполняются в том случае, когда в технологическом процессе присутствуют компоненты в газообразном агрегатном состоянии.

Таблица 5.5

Материальный баланс процесса

ПРИХОД						РАСХОД					
Компонент	г	мас. %	нсм ³	об. %	моль	Компонент	г	мас. %	нсм ³	об. %	моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ВСЕГО:						ВСЕГО:					

Расчеты тепловых процессов. В начале данного раздела приводятся цель выполняемых расчетов, их краткая последовательность и ожидаемые результаты. Задаются исходные данные. Составляется схема тепловых потоков.

При составлении теплового баланса обычно определяется тепловая нагрузка (количество тепла, которое необходимо подвести в аппарат или отвести от него). Получив эти результаты, рассчитывается расход пара, электроэнергии, охлаждающей воды и т.д. В ряде случаев определяется изменение температуры в аппарате за счет тепловых эффектов протекающих процессов.

Тепловые расчеты выполняются после материальных или совместно с ними. Для составления тепловых балансов необходимы следующие данные:

- величины материальных потоков, полученные в результате составления материального баланса процесса;
- заданные технологические параметры, поддерживаемые на стадии (температура, давление, состав основных компонентов, их теплоемкости, температуры кипения, испарения, кристаллизации и т.д.);
- тепловые эффекты основных и побочных химических реакций, протекающих на всех стадиях технологического процесса;
- тепловые эффекты физических превращений (плавления, кристаллизации, испарения и т.д.);
- потери тепла в окружающую среду.

Некоторые величины берутся из справочников или других литературных источников. Многие из них зависят от температуры, давления или других факторов. Следует обращать внимание на то, чтобы условия, для которых они приведены в литературе, соответствовали режиму проектируемого объекта. При использовании литературных данных в отчете должно указываться, каким условиям соответствует эта величина, источник, из которого она берется, ее размерность.

При составлении теплового баланса величину тепловыделения за счет химической реакции, описываемой несколькими маршрутами, удобно определить по закону Гесса:

$$Q_x = \sum \Delta H_{fi}(n_i^H - n_i^K),$$

здесь ΔH_{fi} – изменение энтальпии при образовании i -го компонента из простых веществ при 0 °С, кДж/кмоль; n_i^H, n_i^K – начальные и конечные количества i -го компонента, кмоль.

Если же количество прореагировавшего вещества по каждому независимому маршруту известно, тепло химической реакции можно определить по правилу аддитивности:

$$Q_{x.p.} = -\sum \Delta H_{rj} \cdot \Delta n_i,$$

здесь ΔH_{rj} – изменение энтальпии при протекании химической реакции по j -му маршруту, кДж/кмоль; Δn_{ij} – изменение количества ключевого i -го компонента по j -му маршруту, кмоль.

Теплосодержание потока определится как:

$$Q_n = \sum c_{pi} \cdot n_i \cdot t_k,$$

здесь c_{pi} – средняя теплоемкость i -го компонента в температурном интервале $0 - t$, °С, кДж/(кмоль·К); t_k – температура k -го потока, °С; n_i – объем i -го компонента, кмоль.

При этом теплосодержание водяного пара следует определять как:

$$Q_{в.п.} = H_{в.п.}(t_k) \cdot n_{в.п.},$$

здесь $H_{в.п.}(t_k)$ – энтальпия водяного пара при температуре k -го потока, кДж/кмоль.

Из уравнения теплового баланса рассматриваемого процесса:

$$\sum Q_{n. \text{прих.}} + Q_{x.p.} = \sum Q_{n. \text{расх.}} + Q_{m/n},$$

здесь $Q_{m/n}$ – величина теплотерь или теплоподвода (в последнем случае ее следует ставить в левой части уравнения) можно определить неизвестную температуру входного (или выходного) потока, или количество подводимой теплоты. Результаты тепловых расчетов также следует свести в таблицу и оценить сходимость теплового баланса (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Тепловой баланс процесса

ПРИХОД ТЕПЛА			РАСХОД ТЕПЛА		
Статьи прихода	кДж	%	Статьи расхода	кДж	%
1	2	3	4	5	6
ВСЕГО:			ВСЕГО:		

Заключение. В заключении в сжатой форме должны быть изложены основные технико-экономические показатели разрабатываемой технологии, указаны преимущества по сравнению с существующими производствами.

Список использованных источников информации следует оформлять в виде библиографического списка по ГОСТ.

Способы выражения концентраций растворов и формулы пересчета

Основные термины

Наименование	Краткое обозначение, формула	Пояснение
Грамм-атом	г-атом	Атомная масса элемента, выраженная в граммах
Грамм-ион	г-ион	Масса иона как сумма атомных масс всех составляющих его элементов, выраженная в граммах
Моль (грамм-моль)	моль	Молярная масса соединения, выраженная в граммах
Грамм-эквивалент ²	г-экв	Молярная масса эквивалента, выраженная в граммах

Наименование	Обозначение
Растворенное вещество	A
Грамммы растворителя	g_P
Грамммы растворенного вещества	g_A
Миллилитры растворителя	ml_P
Миллилитры растворенного вещества	ml_A
Число молей растворителя	n_P
Число молей растворенного вещества	n_A
Число эквивалентов растворенного вещества	CA
Миллилитры раствора	V
Плотность растворителя	d_P
Плотность растворенного вещества	d_A
Плотность раствора	d_R
Молекулярная масса растворителя	MB_P
Молекулярная масса растворенного вещества	MB_A
Эквивалентная масса растворенного вещества	CB_A

² Для любого соединения общей является химическая формула, но эквивалентное число z , которое для каждого класса находится по-разному. Так, кислоты имеют в своем составе активный водород, способный замещаться в реакциях нейтрализации, следовательно, эквивалентное число z для кислоты равно числу катионов водорода в ее составе, или ее основности. Эквивалент всегда в z раз меньше, чем соответствующая формульная единица, а молярная масса эквивалента всегда в z раз меньше молярной массы этого вещества.

Основные способы выражения концентрации

Наименование	Обозначение	Пояснение
Весовое соотношение, q_A	$q_A = \frac{g_A}{g_P}$	Количество граммов растворенного вещества А на 1 г растворителя
Весовая часть, W_A	$W_A = \frac{g_A}{g_A + g_P}$	Количество граммов растворенного вещества в общем весе смеси
Процент (по массе) %	$\% = \frac{g_A \cdot 100}{g_A + g_P}$	Количество граммов вещества А в 100 г раствора
Объемный процент	$\%(объемн.) = \frac{m \cdot l_A \cdot 100}{V}$	Количество миллилитров растворенного вещества А в 100 мл раствора (только для смесей жидкостей или газов)
Молярное соотношение, MV_A	$MV_A = \frac{n_A \cdot 100 (или 1000)}{n_P}$	Число молей растворенного вещества А, приходящееся на 100 или 1000 молей растворителя
Молярная доля, γ_A	$\gamma_A = \frac{n_A}{n_A + n_P}$	Число молей растворенного вещества А по отношению к общему числу молей веществ в смеси
Молярный, % (мол,)	$\%(мол.) = \frac{n_A \cdot 100}{n_A + n_P}$	Число молей растворенного вещества А в 100 молях раствора
Молярность, M_A (объемная молярность)	$M_A = \frac{n_A \cdot 1000}{V}$	Число молей растворенного вещества А в 1 л раствора
Нормальность, N_A	$N_A = \frac{C_A \cdot 1000}{V}$	Число эквивалентов растворенного вещества А в 1 л раствора
Разбавление, V_A	$V_A = \frac{V}{n_A \cdot 1000}$ или $\frac{V}{C_A \cdot 1000}$	Число литров раствора, содержащих 1 моль или 1 г-экв растворенного вещества. Под разбавлением также понимается число граммов растворителя на 1 г растворенного вещества или число граммов растворителя на 1 моль растворенного вещества
Моляльность, m_A (весовая молярность)	$m_A = \frac{n_A \cdot 1000}{g_P}$	Число молей растворенного вещества А, приходящихся на 1 кг растворителя
Весовая нормальность, x	$x = \frac{C_A \cdot 1000}{g_P}$	Число грамм-эквивалентов растворенного вещества, приходящихся на 1 кг растворителя
y	$x = \frac{g_A \cdot 100}{V}$	Число граммов растворенного вещества А в 100 мл раствора
z	$z = \frac{g_A \cdot 1000}{V}$	Число граммов растворенного вещества А в 1 л раствора

Контрольные задания

Задания для выполнения лабораторного практикума

Исследование процесса разложения фосфатов кальция азотной кислотой может быть проведено:

- с применением кислоты различной концентрации;
- различной нормы кислоты;
- при разных температурах;
- при разной продолжительности процесса.

В каждом случае все другие условия опытов сохраняют постоянными. Например, при исследовании степени разложения фосфатного сырья в зависимости от концентрации азотной кислоты проводят 3-5 опытов при 50 °С продолжительностью каждый 15-20 мин с применением в различных опытах кислоты с содержанием 25, 30, 40, 50 и 55 мас. % HNO_3 . При исследовании степени разложения фосфата во времени опыты проводят при 50 °С с применением 45-50 % HNO_3 (5 % избыток против стехиометрического количества) в течение 10, 30, 60, 90 и 120 мин. По истечении заданного времени осуществляют отбор проб для анализа.

Исходные данные

№ п/п	Концентрация азотной кислоты, мас. %	Избыток азотной кислоты от стехиометрического количества, %	Температура процесса разложения, °С	Продолжительность процесса разложения, мин	Способ корректировки состава АКВ ³
1	20, 30, 40, 50	10	50	60	1
2	40	0, 5, 10, 15, 20	50	60	1
3	45	10	20, 30, 40, 50	60	1
4	40	15	50	5, 15, 30, 45, 60	1
5	45	10	60	60	1, 2, 3
6	20, 30, 40, 50	10	50	20	1
7	40	0, 5, 10, 15, 20	50	20	1
8	45	10	20, 30, 40, 50	20	1
9	40	15	50	5, 15, 30, 45, 60	1
10	40	15	50	90	1, 2, 3

³ Способы корректировки состава АКВ (изменение соотношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$):

1) осаждение кальция в виде сульфата;

2) введение дополнительного количества фосфорной кислоты;

3) осаждение кальция в виде карбоната.

Расчетные задания

1. Расчетным путем с использованием графического анализа диаграммы $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$ показать, как влияет изменение концентрации и нормы азотной кислоты на степень выделения CaO в виде $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ из азотнокислотной вытяжки. Расчеты оформить в виде материального баланса.

Исходные данные.

Состав апатитового концентрата: 39,4% – P_2O_5 ; 52% – CaO ; 3% – F .

Температура кристаллизации 0 °С.

Концентрация азотной кислоты 45 - 60 %.

Норма азотной кислоты 90 - 120 %.

2. Расчетным путем с использованием графического анализа диаграммы $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$ показать, как влияет изменение концентрации, нормы азотной кислоты и температуры на фазовый состав азотнокислотной вытяжки. Указать на возможность образования твердой фазы, ее химический состав и количество. Расчеты оформить в виде материального баланса.

Исходные данные.

Состав апатитового концентрата: 39,4% – P_2O_5 ; 52% – CaO ; 3% – F .

Температура разложения 40 - 60 °С.

Концентрация азотной кислоты 45 - 60 %.

Норма азотной кислоты 95 - 120 %.

3. Расчетным путем с использованием графического анализа диаграммы $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$ показать, как влияет изменение концентрации и нормы азотной кислоты на степень выделения CaO в виде $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ из азотнокислотной вытяжки. Расчеты оформить в виде материального баланса.

Исходные данные.

Состав апатитового концентрата: 39,4% – P_2O_5 ; 52% – CaO ; 3% – F .

Температура кристаллизации 0 °С.

Концентрация азотной кислоты 45 - 60 %.

Норма азотной кислоты 85 - 120 %.

Количество вводимой NH_4NO_3 5 - 50 % от массы апатита.

Влажность раствора аммиачной селитры 40 - 80 %.

4. Определить расходные нормы и концентрацию азотной кислоты, обеспечивающие максимальный выход тетрагидрата нитрата кальция при охлажде-

нии азотнокислотной вытяжки до температуры 0 °С. Для расчетов рекомендуется использовать диаграмму $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$. Расчеты оформить в виде материального баланса.

Исходные данные.

Состав апатитового концентрата: 39,4% – P_2O_5 ; 52% – CaO ; 3% – F .

Температура кристаллизации 0 °С.

Концентрация азотной кислоты 45 - 60 %.

Норма азотной кислоты 100 - 110 %.

5. Определить расходные нормы при получении карбонатной нитрофоски. Для расчетов рекомендуется использовать диаграмму $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$. Расчеты оформить в виде материального баланса.

Исходные данные.

Состав апатитового концентрата: 39,4% – P_2O_5 ; 52% – CaO ; 3% – F .

Состав $N + P_2O_5 + K_2O$ 36,8 мас. %, в т.ч.:

N – 16,0 %;

P_2O_5 – 10,4 %;

K_2O – 10,4 %.

Концентрация азотной кислоты 48 %.

6. Определить расходные нормы при получении сульфатной нитрофоски. Для расчетов рекомендуется использовать диаграмму $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$. Расчеты оформить в виде материального баланса.

Исходные данные.

Состав апатитового концентрата: 39,4% – P_2O_5 ; 52% – CaO ; 3% – F .

Состав $N + P_2O_5 + K_2O$ 35,4 мас. %, в т.ч.:

N – 11,8 %;

P_2O_5 – 11,8 %;

K_2O – 11,8 %.

Концентрация азотной кислоты 48 %.

Концентрация серной кислоты 98 %.

Список литературы

1. Кононов, А.В. Основы технологии фосфорных и комплексных удобрений / А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с. – ISBN 5-7245-0066-3.
2. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений: учебник для вузов. / М. Е. Позин. – Л. : Химия, 1989. – 352 с. – ISBN 5-7245-0241-0.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик [и др.] ; под общ. ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бордского. – М. : Химия, 1987. – 464 с.
4. Классен, П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П.В. Классен, И.Г. Гришаев. – М.: Химия, 1990. – 304 с. – ISBN 5-7245-0535-5.
5. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: учебник для техникумов / Е.Я Мельников [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 432 с.
6. Дохолова, А.Н. Производство и применение фосфатов аммония / А.Н. Дохолова, В.Ф. Кармышов, Л.В. Сидорина. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
7. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е.Л. Яхонтова [и др.]. – М.: Химия, 1988.– 288 с. – ISBN 5-7245-0289-4.

Учебное издание

Кунин Алексей Владимирович

Смирнов Николай Николаевич

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ
МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ**

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 23.09.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 5,81. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7