

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт

**«Визначення комплексів карбаміду з кислотами
та солями в технології добрив»**

з дисципліни «Виробництво консервантів, добрив та солей»

для студентів

спеціальностей 7.05130101 та 8.05130101

«Хімічні технології неорганічних речовин»

денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 25.06.15

Харків
НТУ «ХПІ»
2015

Методичні вказівки до лабораторних робіт «Визначення комплексів карбаміду з кислотами та солями в технології добрив» з дисципліни «Виробництво консервантів, добрив та солей» для студентів спеціальностей 7.05130101 та 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» денної та заочної форм навчання / уклад. : Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С. та ін. – Х. : НТУ «ХП», 2015. – 16 с.

Укладачі: Ю.І. Вецнер
А.С. Савенков
І.С. Білогур
Д.М. Дейнека
С.І. Авіна

Рецензент В.І. Булавін

Кафедра хімічної технології неорганічних речовин,
каталізу та екології

ВСТУП

Фосфоровмісні родовища класифікують:

1. За складом породоутворюючої мінеральної маси:

- 1) карбонатні;
- 2) глинисті;
- 3) силіцієві;
- 4) змішаного типу.

2. За властивостями і природою:

- 1) апатити;
- 2) фосфорити;
- 3) кальцитові, глауконітові, сидеритові.

Відомо, що фосфоритні родовища містять фосфоритні руди різних типів, що утворилися в різні геологічні періоди і в різних геотектонічних умовах. Це наклало відбиток на склад мінеральних компонентів фосфоритних руд, а отже, і на співвідношення в них основних хімічних параметрів. Фосфорити являють собою досить складну осадову породу, що складається з комплексу мінералів. Крім фосфату, в них значно поширені інші мінерали. У зв'язку з цим необхідно розглянути всі ймовірні варіанти технологій переробки фосфатної сировини, які б задовольняли сучасним вимогам.

Технічні вимоги, що висуваються до фосфатної сировини, обумовлені технологічними можливостями і економічною доцільністю переробки його у фосфоровмісні добрива. Традиційно природні фосфати переробляють за чотирма головними методами:

1) одержання фосфоритної муки шляхом тонко дисперсного подрібнювання фосфатної сировини;

2) електротермічне відновлення фосфатів вуглецем в присутності

діоксиду кремнію. Вилучення елементного фосфору з наступною його переробкою у фосфорну кислоту та її солі;

3) кислотне розкладання фосфатів. Як кислота для розкладання може бути використана: сірчана, фосфорна, нітратна кислота та їх суміші;

4) термічна обробка фосфатів, наприклад: лужне розкладання при сплавленні та спіканні із солями лужних і лужноземельних металів, гідротермічна переробка в присутності водяної пари.

Вилучення фосфору з природної фосфатної сировини кислотними реагентами та отримання на цій основі добре розчинних мінеральних добрив є важливими прийомами у вирішенні питань технології та підвищення якості останніх. Промислові способи азотно-кислотної переробки фосфатів мають ряд суттєвих недоліків, які обумовлені, головним чином, несприятливим для подальшої переробки співвідношенням $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в розчині, одержується при розкладанні природного фосфату нітратною кислотою. Для зміни цього співвідношення перед амонізацією застосовують у значних кількостях додаткові реагенти: сульфатну кислоту або сульфати, фосфорну кислоту або фосфати, двоокис вуглецю і аміак. Одержуване цими методами складне добриво або зовсім не містить водорозчинної форми P_2O_5 , або містить її недостатньо (40–50 %). Одним із шляхів отримання складних добрив, що містять практично всю фосфорну кислоту у водорозчинній формі, без витрат додаткових реагентів, є заміна аміаку в процесі переробки азотно-кислотної витяжки в тверді добрива карбамідом.

Здатність карбаміду до комплексоутворення за рахунок атомів оксигену та нітрогену пояснюється наявністю у його електронній будові чотирьох пар електронів, що неподілені, які, в свою чергу, забезпечують високі електродонорні властивості. Карбамід утворює кристалічні комплексні з'єднання майже з усіма органічними сполуками, що мають прямий ланцюг та число атомів вуглецю більше шести та неорганічними кислотами і солями. Дані з'єднання називаються з'єднання включення або клатрати. Термін «клатрат» спочатку використовувався тільки для клітинних з'єднань включень. Але у теперішній час він використовується незалежно від форми площини і вказує на відсутність специфічних хімічних зв'язків між хазяїном та гостем.

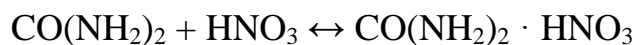
Азотно-кислотний розчин (АКР) являє собою систему, що складається в основному з нітратної, фосфорної кислот і нітрату кальцію. Оскільки всі ці сполуки утворюють з карбамідом комплексні з'єднання, то перед виробництвом комплексних добрив на основі АКР необхідно вивчити утворення цих з'єднань на модельній системі.

Звіт повинен містити:

- 1) мету лабораторної роботи;
- 2) перелік хімічних речовин та розчинів, які необхідні для виконання лабораторної роботи;
- 3) перелік необхідного лабораторного обладнання;
- 4) стислий опис методики експерименту лабораторної роботи, включаючи розрахункові формули;
- 5) одержані результати, зведені у таблицю;
- 6) обґрунтований висновок.

1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СОЛЕЙ

Лабораторна робота 1 Отримання нітрату карбаміду



Обладнання та реактиви:

- карбамід за ГОСТ 2081-92, вищий сорт;
- кислота нітратна, концентрація 57% за ГОСТ 53789-2010;
- стакан хімічний об'ємом 400 см³;
- мірний циліндр об'ємом 100 см³;
- воронка Бюхнера;
- ваги лабораторні аналітичні;
- вода дистильована.

Методика визначення

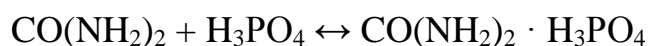
До 50 %-ого розчину карбаміду, підігрітому до (40–45) °С приливають 30 %-ий розчин нітратної кислоти, що має ту ж саму температуру. Отриманий розчин охолодити до 0 °С. При цьому утворюються кристали $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, які необхідно відокремити від розчину за допомогою воронки Бюхнера и промити 3–4 рази холодною дистильованою водою. Висушити отримані кристали при температурі 50 °С.

В одержаному добриві визначити вологу, рН, карбамід та загальний нітроген.

Таблиця 1.1 – Дані для визначення нітрату карбаміду

№ з/п	Маса розчину карбаміду, г	Маса нітратної кислоти, г	Час перемішування, хв	Кількість кристалів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
1				
2				
3				
...				

Лабораторна робота 2 Отримання фосфату карбаміду



Обладнання та реактиви:

- карбамід за ГОСТ 2081-92, вищий сорт;
- кислота ортофосфорна, концентрація 80 % за ГОСТ 6552-80;
- стакан хімічний об'ємом 400 см³;
- мірний циліндр об'ємом 100 см³;
- воронка Бюхнера;
- ваги лабораторні аналітичні;
- вода дистильована.

Методика визначення

До 80 %-ого розчину фосфорної кислоти повільно додати подрібнену кристалічний карбамід. Потім, при постійному перемішуванні, розчинити карбамід шляхом нагріву суміші до 50 °С. Одержаний розчин відфільтрувати за допомогою воронки Бюхнера, не допускаючи його охолодження. Отриманий фільтрат охолодити до 0 °С. При цьому утворюються кристали $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, які необхідно відокремити за допомогою воронки Бюхнера і промити 3–4 рази холодною дистильованою водою. Висушити отримані кристали при температурі 50 °С.

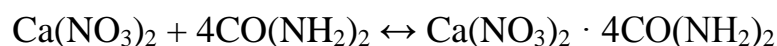
В отриманих добривах визначити вологу, рН, карбамід, загальний нітроген та загальний P_2O_5 .

Таблиця 1.2 – Дані для визначення фосфату карбаміду

№ з/п	Маса розчину карбаміду, г	Маса ортофосфорної кислоти, г	Час перемішування, хв	Кількість кристалів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$
1				
2				
3				
...				

Лабораторна робота 3

Отримання комплексу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



Обладнання та реактиви:

- карбамід за ГОСТ 2081-92, вищий сорт;
- кальцій азотнокислий 4-х водневий, за ГОСТ 4142-77;
- стакан хімічний об'ємом 400 см³;
- мірний циліндр об'ємом 100 см³;
- воронка Бюхнера;
- ваги лабораторні аналітичні;
- вода дистильована.

Методика визначення

14 г кристалічного нитрату кальцію змішати з 56 г кристалічного карбаміду. Потім до одержаної суміші додати 30 мл дистильованої води, з тим, щоб отримати 70 %-ий розчин комплексної солі. Отриманий розчин нагріти до 50 °С при постійному перемішуванні і одразу ж відфільтрувати, не допускаючи його охолодження. Потім фільтрат охолодити до –10 °С. Кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, які випали до осаду, промити 3–4 рази холодною дистильованою водою. Висушити отримані кристали при температурі 50 °С.

В отриманих добривах визначити вологу, рН, карбамід, загальний нітроген і кальцій.

Таблиця 1.3 – Дані для визначення комплексу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

№ з/п	Маса розчину карбаміду, г	Маса $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, г	Час перемішування, хв	Кількість кристалів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1				
2				
3				
...				

2. МЕТОДИ АНАЛІЗУ КОМПЛЕКСНИХ СОЛЕЙ

Лабораторна робота 1

Визначення вмісту гігроскопічної вологи

Обладнання та реактиви:

- ваги лабораторні аналітичні;
- бюкс на 20 г;
- ексикатор.

Методика визначення

Вологу в одержаних добривах визначають методом сушки при температурі 80–100 °С. Наважку добрива близько 10 г, що береться у бюксі на аналітичних вагах, сушать протягом 3 годин при температурі 80–100 °С.

Після охолодження у ексикаторі бюкс з висушеним осадом зважують.

Обробка результатів

Вміст вологи обчислюють за формулою, %

$$X(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100,$$

де m – вага аналізованої речовини, г, m_1 – вага аналізованої речовини після сушки, г.

Таблиця 2.1 – Дані для визначення вмісту гігроскопічної вологи

№ з/п	Маса бюксу, г	Маса наважки до сушки, г	Маса наважки після сушки, г	Вміст вологи, %
1				
2				
3				
...				

Лабораторна робота 2

Визначення загального нітрогену. Формальдегідний метод.

Обладнання та реактиви:

- ваги лабораторні аналітичні;
- конічна колба на 200 см³;
- дистильована вода;
- піпетка на 25 см³;
- фенолфталеїн (індикатор);
- формалін за ГОСТ 1625-89;
- NaOH, розчин концентрації $C(\text{NaOH}) = 0,5\text{н}$

Методика визначення

Проведення аналізу. 1,5 г твердого добрива переносять до конічної колби об'ємом 200 мл, розчиняють у 100 мл дистильованої води. Піпеткою переносять 25 мл розчину до конічної колби об'ємом 200–250 мл, додають 2–3 краплі фенолфталеїну і нейтралізують до появи рожевого окрасу. Потім додають 20–25 мл нейтралізованого розчину формаліну и титрують 0,5н розчином NaOH до слабо рожевого окрасу.

Обробка результатів (N у %)

$$N = \frac{V \cdot K \cdot 0,014 \cdot 100 \cdot 100}{b \cdot (100 - X_b)},$$

де V – об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування холостої проби, мл; K – поправковий коефіцієнт NaOH; b – наважка, г; X_b – вміст вологи, %.

Таблиця 2.2 – Дані для визначення загального нітрогену

№ з/п	Маса наважки, г	Об'єм NaOH, витраченого на титрування холостої проби, мл	Вміст загального нітрогену, %
1			
2			
3			
...			

Лабораторна робота 3
Визначення кальцію

Обладнання та реактиви:

- кислота шавлева за ГОСТ 22180-76;
- кислота оцтова за ГОСТ 18270-72;
- аміачна вода за ГОСТ 9-92;
- кислота сульфатна за ГОСТ 4204-77;
- метиловий оранжевий (індикатор);
- KMnO_4 , розчин концентрації $C(\text{NaOH}) = 0,1\text{н}$
- стакан хімічний на 400 см^3 ;
- мірний циліндр об'ємом 250 см^3 ;
- дистильована вода;
- піпетка на 10 см^3 ;

Методика визначення

У стакан об'ємом 400 мл переносять 10 мл розчину 10%-ого добрива та розбавляють дистильованою водою до 50 мл. Додають 20 мл шавлевої кислоти, 10 мл 10%-ого розчину оцтова кислоти та 5–6 крапель метилового оранжевого. Розчин розбавляють водою до 200–250 мл, нагрівають до $60\text{ }^\circ\text{C}$ та приливають по краплям 10%-ий розчин аміаку до переходу окрасу з рожевої у жовту.

Розчин кип'ятять 5 хв. після чого залишають на 30–40 хв у теплому місці. Осад відфільтровують через щільний фільтр (синя стрічка), промивають гарячою водою та оксалатом амонію. Фільтр переносять до того ж стакана в якому велося осадження кальцію, проколюють його скляною паличкою та додають гарячої води. Після цього додають 25 мл гарячого 1%-ого розчину сульфатної кислоти, а потім знову гарячу воду. До розчину додають 10 мл 10%-ого розчину сульфатної кислоти, нагрівають до $60\text{ }^\circ\text{C}$ та відтітовують 0,1н розчином KMnO_4 до рожевого окрасу, що не зникає впродовж 10 с, %.

Обробка результатів:

$$\text{CaO} = \frac{V \cdot 0,0028 \cdot 100 \cdot 250}{m \cdot a},$$

де V – об'єм KMnO_4 , що пішов на титрування; m – наважка добрива; a – аліквота, мл; 0,0028 – кількість CaO , що відповідає 1 мл точно 0,1н KMnO_4 .

Таблиця 2.3 – Дані для визначення кальцію

№ з/п	Маса наважки, г	Об'єм KMnO_4 , витраченого на титрування, мл	Вміст кальцію, %
1			
2			
3			
...			

Лабораторна робота 4
Визначення рН

Обладнання та реактиви:

- лабораторний рН-метр (потенціометр);
- дистильована вода.

Методика визначення

При електрометричному визначенні рН застосовують лабораторний рН-метр (потенціометр) зі скляним електродом вимірювання і каломельним або хлорсрібним електродом порівняння. Перед вимірюванням необхідно провести калібровку електродів, що використовуються, за допомогою буферних розчинів з відомим значенням рН. Одержані результати округляють до $0,05 \div 0,1$ одиниці рН залежно від типу застосованого приладу. Після виконання необхідних розрахунків зробіть записи до лабораторного журналу, а також висновок про варіанти застосування добрив по значенню їх водневого показника.

Обробка результатів

Таблиця 2.4 – Дані для визначення рН

№ п/п	Маса наважки, г	Об'єм наважки, мл	рН
1			
2			
3			
...			

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Смирнова Т.В. Методические указания по проведению лабораторных работ по общей и неорганической химии для студентов всех специальностей / Т.В. Смирнова. – СПб. – 2003. – 33 с.

2. Петрук Г.Д. Теоретичні та технологічні основи процесу відновлення фосфоритів природним газом в присутності натрію сульфату / Г.Д. Петрук. – дис. на здобуття вченого ступеня к.т.н. – Вінниця. – 2001. – 156 с.

3. Мельников Л.Ф. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения / Л.Ф. Мельников. – СПб. : Политехн. ун-та. – 2007. – 305 с.

4. Герасимова А.И. Получение и анализ сложных удобрений. Аммофос. Методические указания к выполнению лабораторной работы по дисциплине «Технология минеральных удобрений» / А.И. Герасимова, П.А. Герасимов. – Кемерово. – 2008. – 17 с.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
------------	---

1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СОЛЕЙ.....	6
Лабораторна робота 1	
Отримання нітрату карбаміду.....	6
Лабораторна робота 2	
Отримання фосфату карбамід.....	7
Лабораторна робота 3	
Отримання $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	8
2. МЕТОДИ АНАЛІЗУ КОМПЛЕКСНИХ СОЛЕЙ.....	9
Лабораторна робота 1	
Визначення вмісту гігроскопічної вологи.....	9
Лабораторна робота 2	
Визначення загального нітрогену. Формальдегідний метод.....	10
Лабораторна робота 3	
Визначення кальцію.....	11
Лабораторна робота 4	
Визначення рН.....	13
Список літератури.....	14

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт

«Визначення комплексів карбаміду з кислотами та солями в технології
добрив» з дисципліни

«Виробництво консервантів, добрив та солей» для студентів
спеціальностей 7.05130101 та 8.05130101

«Хімічні технології неорганічних речовин»
денної та заочної форм навчання

Укладачі: ВЕЦНЕР Юлана Ігорівна
САВЕНКОВ Анатолій Сергійович
БІЛОГУР Ірина Сергіївна
ДЕЙНЕКА Дмитро Миколайович
АВІНА Світлана Іванівна

Відповідальний за випуск *О.Я. Лобойко*
Роботу до видання рекомендував *Я.М. Пітак*

Редактор Ю.І. Гуренко

План 2015 р. поз. 228

Підп. до друку Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Наклад 50 прим.
Зам. № Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ „ХП”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ „ХП”. 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

