

Rozklad přírodních surovin minerálními kyselinami

Rozpouštění přírodních materiálů v důsledku probíhající chemické reakce patří mezi základní technologické operace řady průmyslových výroby. Tento proces spadá do oblasti heterogenních nekatalyzovaných reakcí uskutečňujících se mezi pevnou látkou a kapalinou. Jedním z významných průmyslových příkladů je rozpouštění přírodních fosfátových surovin minerálními kyselinami, které představuje výchozí chemickou operaci při výrobě fosforečných hnojiv. Znalost vlivu jednotlivých dílčích kroků při různých reakčních podmínkách na rychlost reakce má pro navrhování průmyslových zařízení velký význam. Touto problematikou se zabývá reakční kinetika heterogenních nekatalyzovaných soustav, která k popisu průběhu reakce využívá zjednodušených modelových představ, umožňujících vyhodnotit základní kinetické parametry dané soustavy.

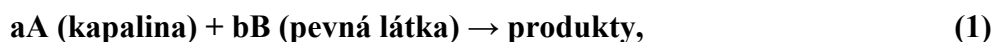
Teoretické základy

Model nezreagovaného jádra

Tento model je vhodný k popisu průběhu reakce neporézní pevné látky s kapalinou. Předpokládá se, že reakce začíná současně na celé ploše vnějšího povrchu částic výchozí látky a reakční rozhraní se postupně posouvá do jejího nitra. Mohou nastat dva případy, prvním případem je, že při reakci vzniká porézní vrstva produktu nebo inertní látky obsažené v původním výchozím materiálu, která ulpívá na dosud nezreagovaném jádře částic. Velikost částic se tak během reakce téměř nemění. Druhým případem je, že vrstva vznikajícího produktu nebo inertu se na povrchu netvoří v důsledku dobré rozpustnosti produktů nebo dochází k odpadávání pevné fáze z povrchu. Nezreagované jádro se pak postupně zmenšuje, až nakonec vymizí.

Reakční rychlost

Stechiometrickou rovnici nevratné heterogenní reakce lze obecně formulovat ve tvaru



kde a , b jsou stechiometrické koeficienty.

V průběhu reakce se podle stechiometrie mění počty molů výchozích látek A i B. Tyto změny je možné popsat vztahem

$$\frac{dN_A}{a} = \frac{dN_B}{b}$$

kde N_A a N_B jsou okamžitá množství molů látky A resp. B. Mezi reakčními rychlostmi vztaženými na jednotlivé výchozí složky platí na základě stechiometrické rovnice (1) následující vztah

$$\frac{r_{AS}}{a} = \frac{r_{BS}}{b}$$

Rychlost spotřebovávání kapalně složky A na povrchu pevné látky B probíhá podle rovnice

$$r_{AS} = -\frac{1}{S_B} \cdot \frac{dN_A}{d\tau} = k_S \cdot c_{AS}^n \left(= -\frac{1}{S_B} \cdot \frac{a \cdot dN_B}{b \cdot d\tau} \right),$$

kde r_{AS} je reakční rychlost látky A vztažená na jednotku vnějšího povrchu pevné látky B, k_S je reakční rychlostní konstanta vztažená na jednotku vnějšího povrchu pevné látky B, c_{AS} je koncentrace kapalně složky A na vnějším povrchu pevné látky B, S_B je plocha reakčního rozhraní, τ je čas a n je řád reakce vzhledem ke kapalně složce A.

Z modelové představy nezreagovaného jádra plyne pro počáteční fázi reakce v případě, že řídicím dějem je chemická reakce, systém je izotermní a koncentrace kyseliny se během reakce nemění, následující vztah:

$$\left(\frac{d\eta_B}{d\tau} \right)_{\eta_B \rightarrow 0} = \frac{3 \cdot b \cdot k_S}{a \cdot \delta_B \cdot R_0} \cdot c_{AS}^n, \quad (2)$$

kde R_0 je výchozí poloměr částice, δ_B je molární hustota látky B a η_B je stupeň přeměny pevné látky B.

Při odvozování uvedeného vztahu byly použity následující rovnice:

$$N_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{\rho_B \cdot V_B}{M_B} = \frac{\rho_B \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{M_B}, \quad \eta_B = \frac{m_{B0} - m_{B\tau}}{m_{B0}} = \frac{\frac{4}{3} \pi R_0^3 - \frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi R_0^3}$$

kde M_B je molární hmotnost látky B, m_B hmotnost látky B, ρ_B je hustota pevné látky B, V_B je objem pevné látky B, m_{B0} je hmotnost pevné látky na počátku reakce, $m_{B\tau}$ je hmotnost pevné látky B v čase τ .

Výše uvedený vztah (2) lze zlogaritmováním linearizovat na tvar:

$$\ln \left(\frac{d\eta_B}{d\tau} \right)_{\eta_B \rightarrow 0} = \ln \frac{3 \cdot b \cdot k_S}{a \cdot \delta_B \cdot R_0} + n \cdot \ln c_{AS} \quad (3)$$

a řešením soustavy rovnic pro různé koncentrace kyseliny můžeme vyhodnotit řád reakce n .

Popis aparatury

Veškeré experimenty se provádí ve vsádkovém izotermním míchaném reaktoru. Reaktor tvoří skleněná kádinka o objemu 800 cm^3 umístěná v termostatu (typ U-10 opatřený termoregulátorem Vertex), který zajišťuje konstantní teplotu během měření. Teplota v reaktoru je sledována rtuťovým teploměrem. Míchání reakční směsi je zajištěno axiálně umístěným skleněným dvoulopatkovým míchadlem poháněným elektromotorem s nastavitelnými otáčkami. Sklon lopatek je 45° a jejich umístění ode dna je přibližně v jedné třetině výšky promíchávaného objemu. Doba reakce je sledována stopkami, hmotnost vzorku před a na konci reakce je zjišťována vážením na elektronických vahách (k dispozici jsou Mettler AE 2000).

Pracovní návod

1. Příprava 5 dm^3 10% a 1% kyseliny trihydrogenfosforečné zředěním vypočítaného množství koncentrované H_3PO_4 (86 % hm.) destilovanou vodou.
2. Proměření závislosti stupně přeměny na čase.

Reaktor obsahující 500 cm^3 kyseliny trihydrogenfosforečné o známé koncentraci je umístěn do termostatu. Po dosažení konstantní teploty kyseliny je do reaktoru vnesena navážka jednoho gramu částic fosfátu definované velikosti. Vážení je prováděno s přesností na 0,0001 g. Reakční doba je sledována stopkami. Přerušování reakce v předem zvoleném okamžiku se provede zastavením míchadla, vyjmutím reaktoru z termostatu, sedimentací částic na dno reaktoru, odlitím kapalné fáze a zředěním zbylé reakční směsi chladnou destilovanou vodou. V tomto okamžiku je odečítán reakční čas. Dekantace destilovanou vodou je provedena ještě dvakrát. Po dostatečném zředění zbytkové kyseliny následuje míchání vzorku v destilované vodě po dobu cca 5 min. Tím dojde k vymytí posledních zbytků kyseliny z pórů částečně zreagovaného vzorku. Následuje oddělení nezreagovaného podílu vzorku od kapalné fáze na skleněné fritě. Sušení vzorku do konstantní hmotnosti probíhá v laboratorní sušárně při teplotě cca 130°C po dobu cca 1,5 h. Nakonec se zjistí hmotnost vychladlé frity se zbytkem vzorku.

Reakční podmínky:

teplota $T = 30^\circ\text{C}$

reakční doba: pro 10% $\text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow$ 200 s, 420 s, 600 s, 750 s, 920 s

pro 1% $\text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow$ 400 s, 600 s, 700 s, 800 s, 1000 s

pevná fáze: apatit Kola super ($[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]\cdot\text{CaF}_2$), frakce 0,200 – 0,250 mm

Zpracování experimentálních dat

Cílem této práce je získat časové závislosti stupně přeměny fosfátu pro dvě koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné. Hodnota stupně přeměny se vypočítá ze vztahu:

$$\eta_B = (m_{B0} - m_{B\tau}) / m_{B0},$$

kde m_{B0} je počáteční hmotnost fosfátu a $m_{B\tau}$ je hmotnost zreagovaného fosfátu.

Parametry závislosti $\eta_B = f(\tau)$, která má pro počáteční fázi rozkladu téměř lineární průběh, a prochází počátkem, lze vyhodnotit z experimentálních údajů s využitím lineární regrese.

Derivace získané lineární funkce poskytne veličinu $\frac{d\eta_B}{d\tau}$, která je přímo úměrná rychlosti

reakce v jejím počátku. Při stanovení řádu reakce vycházíme z rovnice (3). Ze závislosti přirozeného logaritmu změny stupně přeměny s časem na přirozeném logaritmu koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné $\ln(d\eta_B/d\tau) = f(\ln c_A)$ lze vyhodnotit řád reakce pomocí lineární regrese.

Seznam symbolů:

a.....stechiometrický koeficient látky A.

b.....stechiometrický koeficient látky B.

c_{AS} koncentrace kapalné složky A na vnějším povrchu pevné látky B [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]

k_S rychlostní konstanta reakce vztažená na jednotku plochy vnějšího povrchu
pevné látky B [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-n}\cdot\text{m}^{3n-2}\cdot\text{s}^{-1}$]

m_B hmotnost pevné látky B [kg]

m_{B0} hmotnost pevné látky na počátku reakce [g]

$m_{B\tau}$hmotnost pevné látky B v čase τ [g]

M_B molární hmotnost pevné látky B [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]

n řád reakce vzhledem ke kapalné složce A

N_A okamžité množství molů látky A [mol]

N_B okamžité množství molů látky B [mol]

r_{AS} reakční rychlost složky A vztažená na jednotku reakčního rozhraní [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]

R_0 počáteční poloměr pevné částice [m]

S_B plocha reakčního rozhraní [m^2]

V_B objem pevné látky B [m^3]
 δ_B molární hustota pevné látky B [mol.m^{-3}]
 η_B je stupeň přeměny pevné látky B [-]
 ρ_B hustota pevné látky B [kg.m^{-3}]
 τ čas [s]

Obsah protokolu:

- Stručný teoretický úvod včetně reakční rovnice a popis experimentální části
- Tabulka naměřených dat
- Grafické závislosti ($\eta_B = f(\tau)$, $\ln (d\eta_B/d\tau) = f(\ln c_A)$)
- Stanovení řádu reakce

Ke zpracování naměřených dat použijte programy MS Word a MS Excel.