

Laboratoř anorganické technologie**Rozklad přírodních surovin minerálními kyselinami**

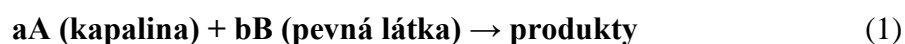
Rozpouštění přírodních materiálů v důsledku probíhající chemické reakce patří mezi základní technologické operace řady průmyslových výrob – setkáváme se s nimi například při prvotním zpracování nerostných surovin, při neutralizaci odpadních kyselých roztoků, při výrobě průmyslových hnojiv nebo při získávání široké škály anorganických solí. Tyto procesy spadají do oblasti heterogenních nekatalyzovaných reakcí uskutečňujících se mezi pevnou látkou a kapalinou (tekutinou). 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 pro první přiblížení zjednodušených modelových představ, umožňujících vyhodnotit základní kinetické parametry dané reakční soustavy.

Teoretické základy*Model nezreagovaného jádra*

Model nezreagovaného jádra 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 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 postupně zmenšuje, až nakonec vymizí.

*Reakční rychlost*

Stechiometrickou rovnicí 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 (2):

$$\frac{dN_A}{a} = \frac{dN_B}{b}, \quad (2)$$

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:

$$\frac{r_{AS}}{a} = \frac{r_{BS}}{b} \quad (3)$$

Rychlost spotřebovávání kapaln  složky A na pevn m povrchu probíhá podle rovnice (4):

$$r_{AS} = -\frac{1}{S_B} \cdot \frac{dN_A}{d\tau} = k_S \cdot c_{AS}^n, \quad (4)$$

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

Rychlost chemick  reakce pro složku A (4) je moŹn  přepsat vyuŹitím vztahů (2) a (3) do následujícího tvaru s pomocí změny l tkov ho množství složky B:

$$r_{AS} = -\frac{1}{S_B} \cdot \frac{a \cdot dN_B}{b \cdot d\tau} \quad (5)$$

Pro rychlostní konstantu  $k_S$  vystupující v rovnici (4) platí teplotn  závislost vyj dřen  podle Arrheniovy rovnice ve tvaru:

$$k_S = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (6)$$

kde  $A$  je předexponenciální faktor,  $E_A$  je zd nliv  aktivační energie reakce,  $T$  je termodynamick  teplota a  $R$  je univerz ln  plynov  konstanta. Dosazením rovnice (6) do vztahu (4) a jeho následnou úpravou získáme vztah:

$$-\frac{dN_B}{d\tau} = \frac{A \cdot b \cdot S_B \cdot c_{AS}^n}{a} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7)$$

Pro stupeň přeměny látky B  $\eta_B$  platí vztah:

$$\eta_B = \frac{m_{B0} - m_B}{m_{B0}} = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}}, \quad (8)$$

kde  $m_{B0}$  je hmotnost látky B na po t tku reakce,  $N_{B0}$  je l tkov  množství látky B na po t tku reakce,  $m_B$  je hmotnost látky B v daném čase  $\tau$ ,  $N_B$  je l tkov  množství látky B v daném čase  $\tau$ . Po vyn solen  obou stran rovnice (8)  lenem  $N_{B0}$  a po zderivování získaného vztahu podle času ( $dt$ ) je moŹn  odvodit vztah mezi  $N_B$  a  $\eta_B$ :

$$N_{B0} \frac{d\eta_B}{d\tau} = -\frac{dN_B}{d\tau} \quad (9)$$

$$S_B = (S_{Bg})_0 \cdot m_{B0} \quad (10)$$

Nahrazením levé strany rovnice (7) pomocí výrazu (9), následnými úpravami za využití vztahů pro měrný povrch pevné fáze B (10), pro výpočet látkového množství a finálním vztažením uvedených derivací k počátku reakce, kde  $\eta_B$  se blíží nule, získáme konečný vztah:

$$\left( \frac{d\eta_B}{d\tau} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \left( \frac{b \cdot c_A^n \cdot A \cdot Mr_B \cdot (S_{Bg})_0}{a} \right) \exp\left( -\frac{E_A}{RT} \right) \quad (11)$$

Po zlogaritmování vztahu (11) získáme lineární závislost (12) mezi logaritmem derivace stupně přeměny látky B na čase v počátku reakce a převrácenou hodnotou termodynamické teploty  $\ln(d\eta_B/d\tau)_{\eta \rightarrow 0} = f(1/T)$ . Z reakčních experimentů a za využití uvedené rovnice (12) je následně možné stanovit hodnotu zdánlivé aktivační energie  $E_A$  pro uvažovaný heterogenní reakční systém.

$$\ln\left( \frac{d\eta_B}{d\tau} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \ln\left( \frac{b \cdot c_A^n \cdot A \cdot Mr_B \cdot (S_{Bg})_0}{a} \right) - \frac{E_A}{RT} \quad (12)$$

Vtažení derivace  $d\eta_B/d\tau$  k počátku reakce ( $\eta_B \rightarrow 0$ ) je účelné z toho důvodu, že ve vztahu budou vystupovat pouze veličiny charakterizující vlastnosti pevné i kapalně fáze, jejichž hodnoty jsou na počátku reakce známé - koncentrace látky A  $c_A$  je v počátku reakce konstantní, stejně tak za konstantní je považována hodnota měrného povrchu pevné fáze.

### Popis aparatury

Veškeré experimenty budou provedeny ve vsádkovém izotermním míchaném reaktoru. Reaktor tvoří skleněná kádinka o objemu 800 cm<sup>3</sup> umístěná v oběhovém termostatu (Julabo MA-12), který zajišťuje konstantní teplotu během v průběhu experimentů. V kádince jsou stabilně umístěny narážky z teflonu. Teplota v reaktoru je sledována rtuťovým teploměrem. Míchání reakční směsi je zajištěno axiálně umístěným nerezovým čtyřlopatkovým míchadlem poháněným elektromotorem. Sklon lopatek míchadla je 45°. Doba reakce je sledována

mechanickými stopkami, hmotnost vzorku před a na konci reakce je zjištěna na elektronických analytických vahách.

### Pracovní návod

1. Příprava 4 dm<sup>3</sup> roztoku kyseliny dusičné o zadané koncentraci zředěním vypočítaného množství koncentrované HNO<sub>3</sub> (64-65 % hm.) destilovanou vodou.
2. Proměření závislosti stupně konverze na čase pro reakci dolomitu s kyselinou dusičnou za zadaných podmínek
3. Příprava dostatečného množství částečně zreagovaného vzorku frakce dolomitu pro stanovení změny velikosti částic při daném stupni přeměny

### Pracovní postup – Úkol 2

Reaktor obsahující 500 cm<sup>3</sup> kyseliny dusičné o známé koncentraci je umístěn do termostatu. Po dosažení konstantní teploty roztoku kyseliny je do reaktoru vnesena navážka 0,5 g dané frakce dolomitu. Vážení je prováděno na elektronických vahách s přesností na 0,0001 g. Reakční doba je sledována stopkami. Přerušení 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 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 100 °C po dobu cca 2 h. Nakonec se stanoví hmotnost vychladlé frity se zbylým podílem pevné fáze.

### Pracovní postup – Úkol 3

Do kádinky o nominálním objemu 3000 ml odměřte 2000 ml roztoku kyseliny dusičné a odvažte na elektronických vahách cca 2,5 g dané frakce dolomitu. Kádinku s kyselinou dusičnou umístěte do držáku, uchyťte a spust'te míchání pomocí skleněného míchadla a elektromotoru IKA frekvencí 600 ot min<sup>-1</sup>. Připravenou navážky vsypte do kádinky a zapněte stopky pro odečet doby reakce. Po v předem určené době přerušete reakci stejným postupem

jako v Úkolu 2, zaznamenejte dobu reakce a po vysušení stanovte stupeň přeměny dolomitu. **Nezreagovaný podíl pevné fáze uschovejte pro stanovení velikosti částic a porozity pro účely laboratorní práce č. 2 tohoto předmětu.**

### Reakční podmínky:

Koncentrace kyseliny dusičné:  $100 \text{ mol m}^{-3} \text{ HNO}_3$

Reakční teploty:  $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_3 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Pevná fáze: dolomit Lánov, frakce 0,5 – 0,8 mm

Reakční doba: v závislosti na kombinaci vybraných podmínek reakce

### Zpracování experimentálních dat

Cílem této práce je získat časové závislosti stupně přeměny dolomitu při dvou reakčních teplotách.

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.

Derivaci získané lineární funkce poskytne veličinu  $\left(\frac{d\eta_B}{d\tau}\right)_{\eta \rightarrow 0}$ , která je přímo úměrná rychlosti

reakce v jejím počátku. Při stanovení zdánlivé aktivační energie vycházíme z rovnice (12). Ze závislosti přirozeného logaritmu změny stupně přeměny s časem na převrácené hodnotě termodynamické teploty  $\ln(d\eta_B/d\tau) = f(1/T)$  lze vyhodnotit hodnoty zdánlivé aktivační energie pomocí lineární regrese.

### Seznam symbolů:

a .....stechiometrický koeficient látky A.

b .....stechiometrický koeficient látky B

A .....předexponenciální faktor ( $\text{mol}^{1-n} \text{ m}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$ )

$c_A$  .....koncentrace kapalně složky A v objemové fázi ( $\text{mol m}^{-3}$ )

$c_{AS}$  .....koncentrace kapalně složky A na vnějším povrchu pevné látky B ( $\text{mol m}^{-3}$ )

d .....operátor derivace (-)

$E_A$  .....zdánlivá aktivační energie ( $\text{J mol}^{-1}$ )

$k_S$  .....rychlostní konstanta reakce vztažená na jednotku plochy vnějšího povrchu pevné látky B ( $\text{mol}^{1-n} \text{ m}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$ )

$m_B$  .....hmotnost pevné látky B v čase  $\tau$  (g)

$m_{B0}$ .....	hmotnost pevné látky na počátku reakce (g)
$M_{rB}$ .....	molární hmotnost pevné látky B ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$n$ .....	řád reakce vzhledem ke kapalné složce A
$N_A$ .....	okamžité množství molů látky A (mol)
$N_B$ .....	okamžité množství molů látky B (mol)
$r_{AS}, r_{AB}$	reakční rychlost složky A, respektive B vztažená na jednotku reakčního rozhraní ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$S_B$ .....	plocha reakčního rozhraní ( $\text{m}^2$ )
$(S_{Bg})_0$ .....	měrný povrch pevné fáze vztažený na hmotnostní jednotku ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$\eta_B$ .....	stupeň přeměny pevné látky B ( - )
$T$ .....	termodynamická teplota (K)
$\tau$ .....	čas (s)
$\mu$	

Obsah protokolu:

- Stručný teoretický úvod včetně reakční rovnice a VELMI STRUČNÝ popis experimentu
- Tabulka naměřených dat
- Grafické závislosti ( $\eta_B = f(\tau)$ ,  $\ln(d\eta_B/d\tau) = f(1/T)$ )
- Stanovení hodnoty zdánlivé aktivační energie
- Diskuze závislosti mezi stupněm přeměny a změnou velikosti zrn dolomitu vlivem chemické reakce

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