

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

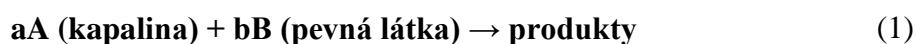
Rozpouštění přírodních materiálů v důsledku probíhající chemické reakce patří mezi základní technologické operace řady průmyslových výrob. Tento proces spadá do oblasti heterogenních nekatalyzovaných reakcí uskutečňujících se mezi pevnou látkou a kapalinou. Jedním z významných průmyslových příkladů je 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*

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 pevn  látky B, k_S je reakční rychlostn  konstanta vztažen  na jednotku vnějšího povrchu pevn  látky B, c_{AS} je koncentrace kapaln  složky A na vnějším povrchu pevn  látky B, S_B je plocha reakčního rozhraní, τ 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 pomoc  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 rychlostn  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 p redexponenci ln  faktor, E_A je zd nliv  aktiva n  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 p em ny látky B η_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  tku reakce, N_{B0} je l tkov  množství látky B na po  tku reakce, m_B je hmotnost látky B v daném čase τ , N_B je l tkov  množství látky B v daném čase τ . Po vyn solen  obou stran rovnice (8)  lenem N_{B0} a po zderivování z sk n ho vztahu podle času (dt) je moŹn  odvodit vztah mezi N_B a η_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 vztahem uvedených derivací k počátku reakce, kde η_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 cm³ umístěná v oběhovém termostatu (Julabo MA-12), 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 mechanickými stopkami, hmotnost vzorku před a na konci reakce je zjištěna na elektronických vahách Mettler AE 200.

Pracovní návod

1. Příprava 4 dm³ 10% kyseliny dusičné zředěním vypočítaného množství koncentrované HNO₃ (64-65 % hm.) destilovanou vodou.
2. Proměření závislosti stupně konverze na čase pro reakci apatitu Kola Super s kyselinou dusičnou za vybraných podmínek
3. Příprava dostatečného množství částečně zreagovaného vzorku frakce apatitu pro stanovení změny velikosti částic při daném stupni přeměny

Pracovní postup – Úkol 2

Reaktor obsahující 500 cm³ kyseliny dusičné 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 na elektronických vahách 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 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 stanoví hmotnost vychladlé frity se zbylým podílem pevné fáze.

Pracovní postup – Úkol 3

Do kádinky o nominálním objemu 3000 ml odměřte 2000 ml 1% kyseliny dusičné a odvažte na elektronických vahách cca 7 g apatitu Kola Super frakce 0,314 – 0,400 mm. Kádinku s kyselinou dusičnou umístěte do držáku, uchyťte a spusťte míchání pomocí skleněného míchadla a elektromotoru IKA frekvencí 500 ot min⁻¹. Reakci připravené navážky

vsypte do kádinky a zapnĚte stopky pro odeĎet doby reakce. Po cca 1 hodinĚ pĚruřte reakci stejnĚm postupem jako v Űkolu 2, zaznamenejte dobu reakce a po vysuřenĚ stanovte stupeň pĚemĚny apatitu. NezreagovanĚ podĚl pevnĚ faze uschovejte pro stanovenĚ velikosti Ďastic a porozity pro Űĉely laboratornĚ práce Ď. 2 tohoto pĚedmĚtu.

ReakĎnĚ podmĚnky:

Koncentrace kyseliny dusiĎnĚ: 1 % _{hm.} HNO₃

ReakĎnĚ teploty: T₁ = 30 °C a T₂ = 40 °C

ReakĎnĚ doba: pro T₁ = 30 °C ⇒ 180 s, 350 s, 500 s, 750 s, 920 s

pro T₂ = 40 °C ⇒ 180 s, 350 s, 500 s, 600 s, 750 s

PevnĚ faze: apatit Kola super (3[Ca₃(PO₄)₂].CaF₂), frakce 0,315–0,400 mm

ZpracovĚnĚ experimentĚlnĚ dat

CĚlem tĚto práce je zĚskat ĎasovĚ zĚvislosti stupnĚ pĚemĚny apatitu pĚi dvou reakĎnĚch teplotĚch.

Parametry zĚvislosti $\eta_B = f(\tau)$, kterĚ mĚ pro poĎateĎnĚ fazi rozkladu tĚmĚř lineĚrnĚ prŮbĚh a prochĚzĚ poĎĚtkem, lze vyhodnotit z experimentĚlnĚ ŰdajŮ s využitĚm lineĚrnĚ regrese.

Derivaci zĚskanĚ lineĚrnĚ funkce poskytne veliĎinu $\left(\frac{d\eta_B}{d\tau}\right)_{\eta \rightarrow 0}$, kterĚ je pĚĚmo ŰmĚrnĚ

rychlosti reakce v jejĚm poĎĚtku. PĚi stanovenĚ zdĚnlivĚ aktivaĎnĚ energie vychĚzĚme z rovnice (12). Ze zĚvislosti pĚirozenĚho logaritmu zmĚny stupnĚ pĚemĚny s Ďasem na pĚevrĚcenĚ hodnotĚ termodynamickĚ teploty $\ln(d\eta_B/d\tau) = f(1/T)$ lze vyhodnotit hodnoty zdĚnlivĚ aktivaĎnĚ energie pomocĚ lineĚrnĚ regrese.

Seznam symbolŮ:

a stechiometrickĚ koeficient lĚtky A.

b stechiometrickĚ koeficient lĚtky B

A pĚedexponenciĚlnĚ faktor (mol¹⁻ⁿ m³ⁿ⁻² s⁻¹)

c_A koncentrace kapalnĚ slořky A v objemovĚ fazi (mol m⁻³)

c_{AS} koncentrace kapalnĚ slořky A na vnĚjřĚm povrchu pevnĚ lĚtky B (mol m⁻³)

d operĚtor derivace (-)

E_A zdĚnlivĚ aktivaĎnĚ energie (J mol⁻¹)

k_s rychlostnĚ konstanta reakce vztařenĚ na jednotku plochy vnĚjřĚho povrchu

	pevně l�atky B ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)
m_B	hmotnost pevně l�atky B v čase τ (g)
m_{B0}	hmotnost pevně l�atky na po�atku reakce (g)
M_{rB}	molární hmotnost pevně l�atky B (kg mol^{-1})
n	ř�ad reakce vzhledem ke kapaln� složce A
N_A	okam�it� množství molů l�atky A (mol)
N_B	okam�it� množství molů l�atky B (mol)
r_{AS}, r_{AB}	reakční rychlost slo�ky A, respektive B vzta�en� na jednotku reakčního rozhraní ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
S_B	plocha reakčního rozhraní (m^2)
$(S_{Bg})_0$	měrný povrch pevně fáze vzta�en� na hmotnostn� jednotku ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
η_B	stupeň přeměny pevně l�atky B (-)
T	termodynamick� teplota (K)
τ	�as (s)

Obsah protokolu:

- Stru n  teoretick   vod včetně reakční rovnice a VELMI STRU N Y popis experimentu
- Tabulka naměřených dat
- Grafick  závislosti ($\eta_B = f(\tau)$, $\ln(d\eta_B/d\tau) = f(1/T)$)
- Stanoven  hodnoty zd nliv  aktiva n  energie
- Diskuze závislosti mezi stupněm přeměny a změnou velikosti  astic (př ipadn  porozity) zrn apatitu vlivem chemick  reakce

Ke zpracov n  naměřených dat použijte programy MS Word a MS Excel.