

Thermometry, enthalpimetry

ZERSETZUNG VON PHOSPHOR-ROHRSTOFFEN DURCH SÄUREN

M. Olszak-Humienik und J. Mozejko

TECHNICAL UNIVERSITY OF SZCZECIN DEPARTMENT OF CHEMICAL
ENGINEERING AND PHYSICAL CHEMISTRY SZCZECIN, POLAND

(Eingegangen am 27. März, 1991)

On the basis of the thermokinetic curves of the phosphor deposits with acids the dependence of the conversion degree upon the time, the enthalpy and the reaction rate constant were determined.

Keywords: kinetics

Zersetzung von Phosphor-Rohstoffen durch Säuren

Obwohl die Zersetzung von Phosphor-Rohstoffen mittels Schwefelsäure-Lösungen seit Jahren in der Industrie angewandt wird erfordern die physikalisch-chemischen Grundlagen dieses Prozesses noch eine Erklärung.

Diese Zersetzung stellt eine typische Heterophasen-Reaktion mit Selbsthemmung dar, die durch Kristallisation von Calciumsulphat an Rohstoff-Körnern verursacht wird.

Das Auflösen von natürlichen Phosphaten durch anorganische Säuren hängt von vielen Faktoren ab: Zerkleinerung, Temperatur, Säure-Konzentration, Phasenverhältnis der Reagenten, chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie Geschwindigkeit des Mischens. Diese Faktoren haben Einfluß auf den Verlauf der Diffusion von Calcium- und Wasserstoff-Ionen sowie auf die

chemische Reaktion von Säure mit den Erz-Molekülen, die über die resultierende Prozess-Geschwindigkeit entscheidet. Die hohe Kompliziertheit der Extraktion von Erzen und ihre Vielfalt lassen es nicht zu, alle Reaktionsmechanismen im jetzigen Stadium aufzuklären.

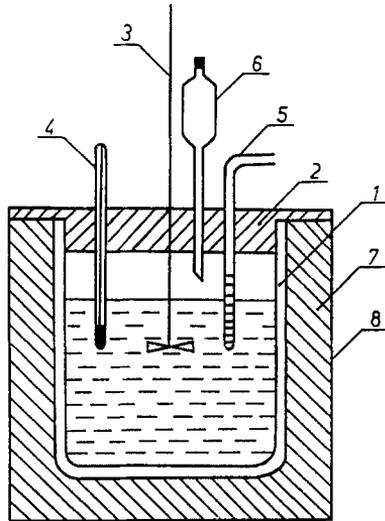


Abb. 1 Apparatschema 1. Dewargefäß 2. Wärmeschutzdeckel 3. Rührwerk
4. Thermometer 5. Tauchsieder 6. Dosierapparat 7. Wärmeschutz
8. Kalorimetergehäuse

Das Ziel der durchgeführten Arbeiten war die Aufklärung der Kinetik der Zersetzungsreaktionen von Phosphor-Rohstoffen mit Säuren an Hand der in kalorimetrischen Untersuchungen erhaltenen thermokinetischen Kurven.

Der Verlauf der Zersetzungsreaktion ist mit der Freisetzung der Wärmeenergie verbunden. Die Menge der Wärme hängt von dem Umwandlungsgrad α ab:

$$\Delta H_r(t) = \Delta H_{\infty} \cdot \alpha(t) \quad (1)$$

$\Delta H_r(t)$ – Menge der bei einem bestimmten Umwandlungsgrad nach dem Ablauf einer Zeit t freigesetzten Wärmeenergie

ΔH_{∞} – Enthalpie der Reaktion

Der kalorische Effect der Reaktion verursacht eine zeitliche Veränderung der Systemtemperatur $\Delta T(t)$, die wie folgt vom Umwandlungsgrad α abhängig ist:

$$\alpha(t) = f[\Delta T(t)] \quad (2)$$

Die Reaktionswärme entspricht der Gleichung:

$$\Delta H_r(t) = \int_{T_0}^T C(T) dT \quad (3)$$

$C(T)$ – Wärmekapazität des Systems
 daraus ergibt sich:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_r(t)}{\Delta H_\infty} = \frac{1}{\Delta H_\infty} \int_{T_0}^T G(T) dT \quad (4)$$

Bei geringen Temperaturgradienten kann die Wärmekapazität des Systems als konstant angenommen werden, so daß die Formel (4) wie folgt vereinfacht wird:

$$\alpha(t) = \frac{\bar{C}\Delta T(t)}{\Delta H_\infty} \quad (5)$$

\bar{C} – durchschnittliche Wärmekapazität des Systems

Die Geschwindigkeit der Reaktion wird wie folgt definiert:

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\bar{C}}{\Delta H_\infty} \cdot \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} \quad (6)$$

Die Kenntnis der thermokinetischen Abhängigkeit $\Delta T=f(t)$ für die einzelnen Einsatzstoffe ermöglicht eine Ermittlung des Umwandlungsgrades $\alpha=f(t)$ und der Reaktionsgeschwindigkeit R in einer beliebigen Etappe der Reaktion.

Experimenteller Teil

Die Untersuchung der Zersetzungskinetik der Phosphaterze wurde in einem quasi-adiabatischen Kalorimeter mit Vakuummantel, Type Dewar Gefäß (dargestellt in Zeichnung 1) durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilber-Thermometer mit der Genauigkeit 0.02 grad gemessen.

Die Konstanten des Kalorimeter-Systems sind mit Hilfe der Lösungswärme des Natriumhydroxides ermittelt worden.

In den Experimenten wurden Phosphaterze mit Körnung von 0–0.12 mm und eine Lösung aus Schwefelsäure (3% H_2SO_4) und Phosphorsäure (39% H_3PO_4) verwendet. Diese Lösung entspricht der Zusammensetzung der in der Industrie verwendeter Extraktions-Phosphorsäure.

Die Zusammensetzung der Erze ist in Tabelle 1 dargestellt.

In das Kalorimeter wurden 700 g der Säurelösung und eine stöchiometrische (bezogen auf die Schwefelsäure) Menge des Phosphaterzes bei einer Temperatur von 25°C gegeben. Änderungen der Temperatur wurden innerhalb von 24 Stun-

den registriert. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die feste und flüssige Phase getrennt. Um den Umwandlungsgrad festzustellen wurde in der flüssigen Phase der Gehalt an H_2SO_4 und H_3PO_4 analysiert. Dieses erfolgte durch eine zweistufige potentiometrische Titration mit 0.2 n Natriumhydroxid-Lösung.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Phosphor - Rohstoffe

Rohstoffe	Gehalt in Massen / %	
	CaO	P ₂ O ₅
Florida – Phosphorit	46.25	30.41
Marokko – Phosphorit	48.61	32.26
Kola – Apatit	48.41	35.17

Tabelle 2 Untersuchungsergebnisse der Zersetzung Phosphor-Rohstoffe

Rohstoffe	Δ / °C	α / %	Q/m / cal·g ⁻¹	ΔH / cal·g ⁻¹
Marokko-Phosphorit	4.80	90.9	104.05	114.47
Florida-Phosphorit	5.17	93.99	106.66	113.47
Apatit	5.20	94.5	111.85	118.36

Ergebnisse und Diskussion

Der Umwandlungsgrad der Phosphaterze wurde nach der Formel (7) berechnet:

$$\alpha = \frac{A(N - P \cdot X)}{1.388(A \cdot X + 1)} \quad (7)$$

A – Verhältnis der Säuren (H_3PO_4/H_2SO_4) resultierend aus der Stöchiometrie der Reaktion

N – Menge an H_2SO_4 in der Ausgangslösung, umgerechnet auf 100 g Phosphaterz

P – Menge an H_3PO_4 in der Ausgangslösung, umgerechnet auf 100 g Phosphaterz

X – Massenverhältnis [H_2SO_4]:[H_3PO_4] in der Lösung nach Ablauf der Reaktion

B — P_2O_5 -Gehalt im Phosphaterz.

Der kalorimetrische Effekt der Reaktion innerhalb von 2 Stunden wurde aus der Formel (8) ermittelt:

$$\Delta H_r = \frac{(k + m \cdot \bar{C}_p) \Delta T}{m_f} \quad (8)$$

k – kalorimetrische Konstante

m – Masse der Reagenten

C_p – spezifische Wärme der reagierten Masse

Die Enthalpie der Zersetzung wurde wie folgt berechnet:

$$\Delta H_\infty = \frac{\Delta H_r^{2h}}{\alpha^{2h}} \quad (9)$$

Die Ergebnisse der Zersetzung von verschiedenen Phosphaterzen mit Schwefel- und Phosphorsäure bei einer Ausgangstemperatur von 25°C wurden als thermokinetische Kurven in Abbildung 2 dargestellt.

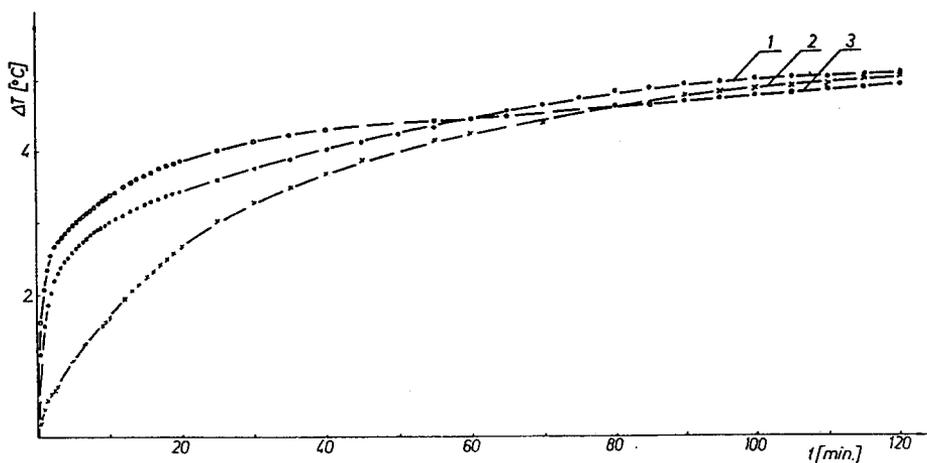


Abb. 2 Thermokinetischen Zersetzungskurven von Phosphor-Rohstoffen.

1: Florida-Phosphorit; 2: Kola-Apatit; 3: Marokko-Phosphorit;

Die Analyse der zeitlichen Veränderungen der Temperatureffekte zeigt deutliche Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Phosphaterze.

Im Zersetzungsprozess zeigen sich zwei Etappen; die erste ist kurz, mit hoher Geschwindigkeit und die zweite ist langsamer, eine sogenannte "finalisierende". Der Hauptschritt der Zersetzung findet innerhalb der ersten 30 Minuten statt. Die erste Reaktionsetappe ist bei der Extraktion der Apatite mit Säuren bedeutend langsamer als bei Phosphoriten.

Die Temperatureffekte nach 2 Stunden des Zersetzungsprozesses sind für alle Lösungen und Phosphorerze ähnlich und betragen ca 5 grad. Die Umwandlungsgrade sind auch ähnlich und betragen ca 92%. Die ermittelten Werte der Reaktionsenthalpie für verschiedene Rohstoffe bewegten sich in den Grenzen

von 114 bis 118 cal·g⁻¹. Die durch die Versuche ermittelten thermodynamischen Kurven, die eine Funktion $\Delta T = f(t)$ darstellen, wurden nach einer Aufteilung des Prozesses in zwei Etappen und der Korrektur ΔT um den ermittelten Wärmeverlust, durch eine exponentielle Funktion wie folgt beschrieben:

$$\Delta T_s = m \cdot t^n \quad (10)$$

ΔT_s – korrigierter Temperaturanstieg des Reaktionssystems

Die Koeffizienten m und n wurden nach der Methode der "kleinster Quadrate" nach Umwandlung in eine Geradengleichung (11) ermittelt

$$\ln \Delta T_s = \ln m + n \ln t \quad (11)$$

Die ermittelten m - und n -Werte für die einzelnen Phosphaterze befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3 Koeffizienten der Gleichung $\Delta T = m \cdot t^n$

Rohstoffe	Minimal-Bereich	m	n
Marokko-Phosphorit	0 – 30	2.4297	0.1912
	30 – 120	3.1078	0.1153
Florida-Phosphorit	0 – 80	1.9252	0.2345
	80 – 120	3.7509	0.0838
Apatit	0 – 30	0.4142	0.6465
	30 – 120	1.5511	0.2701

Aus diesen Werten wurde durch die Kombination der Gleichungen (7) und (5) die Abhängigkeit des Umsetzungsgrades des Phosphaterzes von der Dauer der Reaktion ermittelt:

$$\alpha(t) = \frac{C_p}{X_o \cdot \Delta H_\infty} \cdot m \cdot t^n \quad (12)$$

C_p – spezifische Wärme der Reaktionsmasse

X_o – Verhältnis der Phosphorerzmasse zur gesamten Reaktionsmasse

Die Form der Gleichung (12) ermöglicht eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Phosphaterze mit Säuren in Abhängigkeit von der Zeit, wie folgt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\bar{C}_p \cdot n \cdot m}{\Delta H_\infty \cdot X_o} \cdot t^{n-1} \quad (13)$$

Nach Umwandlung der Gleichung:

$$\alpha^p = k \cdot t \quad (14)$$

wurde für die jeweilige Prozessstufe die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion für die einzelnen Phosphaterze berechnet und in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Koeffizienten der Gleichung $\alpha^p = kt$

Rohstoffe	p	k / min^{-1}
Marokko-Phosphorit	5.23	0.00978
Florida-Phosphorit	4.26	0.00728
Apatit	1.55	0.01577

In Zeichnung 3 wurden die Umwandlungsgrade der Phosphaterze als Funktion der Zeit dargestellt.

Obwohl die ermittelten kinetischen Abhängigkeiten nicht vollständig den physischen Verlauf des realen Prozesses beschreiben, so zeigen sie doch in ihrer mathematischen Form gut die verlaufenden Reaktionen.

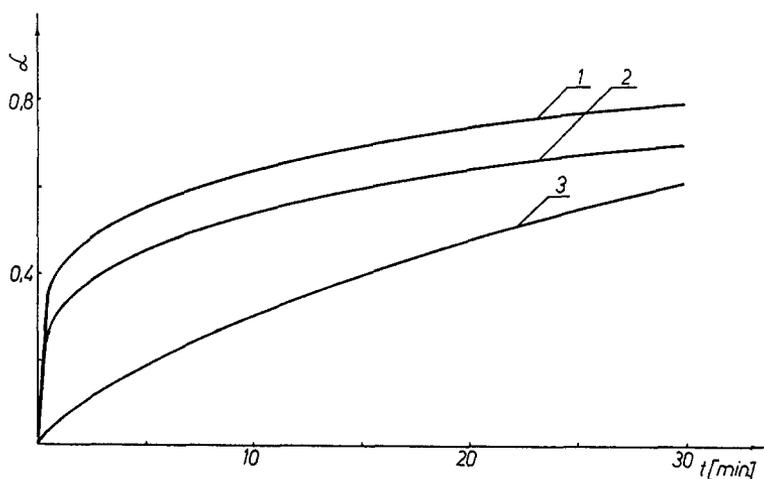


Abb. 3 Die Abhängigkeiten von Zeit der Umwandlungsgeschwindigkeitstufe.

1: Marokko-Phosphorit; 2: Florida-Phosphorit; 3: Kola-Apatit

Diese Abhängigkeiten ermöglichen eine Analyse des chemischen Prozesses und der Reaktivität der einzelnen Rohstoffe, ohne dass der Reaktionsmechanismus vollständig untersucht wurde.

Literatur

- 1 A. V. Slack, Phosphoric Acid, Dekker, New York 1968.
- 2 J. Polaczek, Zastosowanie kalorymetrii do badania reakcji chemicznych w fazie ciekłej, II Kraj. Konf. Kalorymetrii i Analizy Technicznej, Zakopane 1976.
- 3 W. Hemminger and G. Höhne, Calorimetry, Weinheim 1984.
- 4 W. Zielenkiewicz, Zastosowanie metod kalorymetrycznych do wyznaczenia termokinetyki badanych reakcji, Wydawnictwo PAN, 1982.

Zusammenfassung — Auf Grund der bestimmten thermokinetischen Kurven der Zersetzung von Phosphor-Rohstoffen mit Säuren wurde die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades der einzelnen Reagenten von solchen Faktoren wie Zeit, Enthalpie u. konstante Zerlegungsgeschwindigkeit bestimmt.