

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 93, 32 - 35 (1999)

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

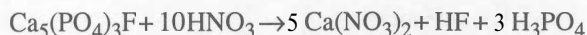
JAROSLAV NÝVLT

Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky,
250 68 Řež u Prahy

Došlo dne 3.II.1998

Úvod

Při výrobě kombinovaných hnojiv je přírodní fosfát (např. Kola-apatit) rozkládán kyselinou dusičnou. Rozklad fosfátu probíhá podle rovnice



Tabulka I

Koncentrace DV, THDV, H_3PO_4 , HNO_3 vypočtené z experimentálních dat²

Roztok	<i>t</i> [°C]	CaO [%]	P ₂ O ₅ [%]	HNO ₃ [%]	H ₃ PO ₄ [%]	Volná H ₂ O	DV [%]	THDV [%]	w _{hyd} —
52-5	vstup	15,5	11,92	3,1	16,46	15,17	45,35	65,27	4,30
	10	11,6	20,0		27,6	15,17	29,3	42,17	2,78
	0	6,5	24,8		34,2	15,17	19,0	27,34	1,80
	-10	4,4	28,0		39,8	15,17	12,9	18,56	1,32
	-20	3,0	30,0		41,4	15,17	8,8	12,66	0,83
	55-5	vstup	16,11	12,14	3,1	16,76	12,30	47,14	67,84
55-5	20	11,6	18,0		24,8	12,30	33,9	48,79	3,97
	10	8,0	24,0		33,2	12,30	23,4	33,67	2,74
	0	5,5	28,0		38,6	12,30	16,1	23,17	1,88
	-10	3,4	31,5		43,4	12,30	9,9	14,25	1,16
	-20	2,4	33,0		45,6	12,30	7,0	10,07	0,82
	57-5	vstup	16,43	12,43	3,1	17,06	10,65	48,08	69,19
57-5	20	11,0	22,0		30,4	10,65	32,2	46,33	4,35
	10	7,8	27,5		38,0	10,65	22,8	32,81	3,08
	0	5,2	32,2		44,4	10,65	15,2	21,87	2,05
	-10	3,0	35,0		48,4	10,65	8,8	12,66	1,19
	-20	2,1	37,0		51,0	10,65	6,1	8,78	0,82

Dusičnan vápenatý se z rozloženého fosfátu částečně odstraňuje vymražením a vzniká roztok kyseliny fosforečné, znečištěné zbývajícím dusičnanem vápenatým, sloučeninami fluoru, přebytečnou kyselinou dusičnou a dalšími nečistotami obsaženými v původním fosfátu. Procesu vymražování byla v minulosti věnována řada prací^{1,2}, zaměřených převážně na získání dat přímo použitelných v technologii, chybí však základní popis fázových rovnováh v uvedeném systému.

Cílem této práce je prezentace fázových rovnováh v systému $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zpracovaných na základě dříve publikovaných experimentálních dat.

Výsledky zpracování dat

Výchozí data byla převzata z práce² (obsah CaO, P₂O₅ a HNO₃ v rozloženém fosfátu) a ze stechiometrických vztahů přepočtena na koncentrace složek potřebné pro vyjádření fázové rovnováhy (tabulka I). Dusičnan vápenatý

(DV) se při uvedených teplotách vylučuje jako tetrahydrát (THDV). K rozkladu byla použita kyselina dusičná o koncentracích 52, 55 a 57 % v přebytku 5 % proti stechiometrii. Roztoky jsou značeny podle původní práce ², tj. jako koncentrace kyseliny dusičné použité k rozkladu -její přebytek proti stechiometrii.

Pro zpracování potřebné hodnoty rozpustnosti THDV ve vodě byly vypočteny z rovnice

$$\log x_1 = 30,95039 - 2567,722 / T - 9,490227 \cdot \log T \quad (1)$$

ježž konstanty byly převzaty z tabulek ³. Pro přepočtení koncentrací byly použity vztahy

$$p_1 = \frac{100 x_1 M_{\text{anh1}}}{\left(1 - \sum_{i=1}^s x_i\right) M_0 + \sum_{i=1}^s x_i M_{\text{anh}i}} \quad (2)$$

$$a_1 = \frac{100 p_1}{100 - \sum_{i=1}^s p_i} \quad (3)$$

$$w_{\text{anh}} = \frac{x_1 M_{\text{anh1}}}{1 - x_1 M_0} \quad (4)$$

$$w_{\text{hyd}} = \frac{w_{\text{anh}} M_{\text{hyd1}}}{M_{\text{anh1}} - w_{\text{anh}} (M_{\text{hyd1}} - M_{\text{anh1}})} \quad (5)$$

$$m_1 = \frac{1000 p_1}{\left(100 - \sum_{i=1}^s p_i\right) M_{\text{anh1}}} \quad (6)$$

Výsledek výpočtu je uveden v tabulce II.

Takto zjištěné hodnoty koncentrací THDV a H₃PO₄ byly korelovány empirickou rovnicí

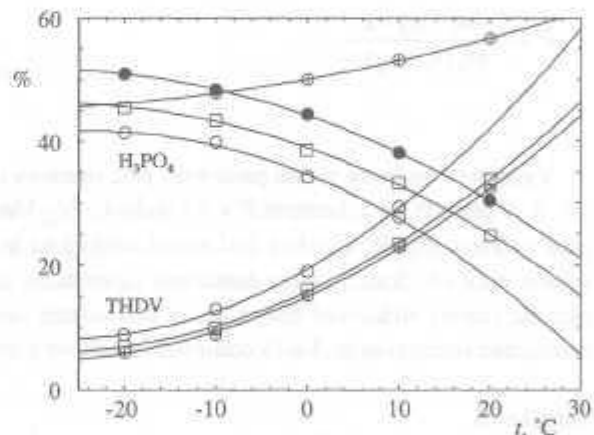
$$y = at^2 + bt + c \quad (7)$$

a jsou znázorněny na obr. 1. Odpovídající konstanty *a*, *b* a *c* jsou uvedeny v tabulce III. Závislost rozpustnosti THDV

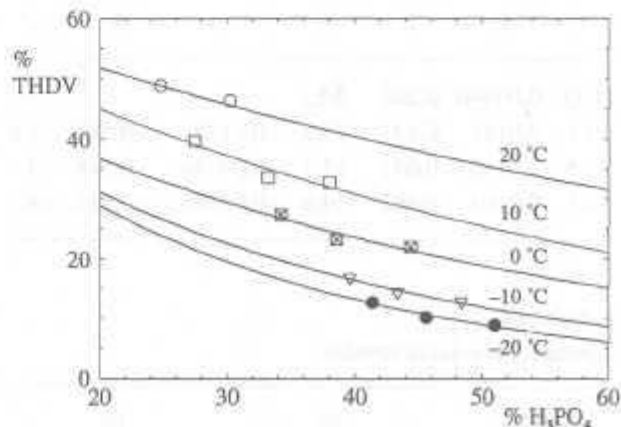
Tabulka II

Rozpustnost dusičnanu vápenatého ve vodě (význam jednotlivých parametrů a jejich rozměry uvedeny v Seznamu symbolů)

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>a</i>	<i>w_{anh}</i>	<i>w_{hyd}</i>	<i>x</i>	<i>m</i>
-20	46,40	86,56	0,8656	2,0096	0,0863	5,2751
-10	47,82	91,65	0,9165	2,2076	0,0914	5,5855
0	50,09	100,35	1,0035	2,5820	0,0992	6,1155
10	53,09	113,16	1,1316	3,2374	0,1105	6,8964
20	56,72	131,05	1,3105	4,4430	0,1258	7,9865
30	60,87	155,56	1,5556	7,0651	0,1459	9,4800



Obr. 1. Koncentrace THDV a H₃PO₄ vypočtené z experimentálních dat jako funkce teploty, 0 H₂O, ○ 52 % HNO₃, □ 55 % HNO₃, ● 57 % HNO₃



Obr. 2. Závislost rozpustnosti THDV na koncentraci H₃PO₄ pro jednotlivé teploty

na koncentraci H_3PO_4 je pak pro jednotlivé teploty znázorněna na obr. 2.

Rozpuštěnost dusičnanu vápenatého za přítomnosti kyseliny fosforečné lze korelovat rovnicí⁴

$$\frac{1}{3} \log \frac{m_1}{m_{10}} = Q_{12} m_2 \quad (8)$$

ve které interakční konstanta Q_{12} je uvedena v tabulce IV.

Výsledky korelace jsou znázorněny na obr. 3.

O chování složek v roztoku lze usuzovat na základě hydratační analýzy⁵. Jako charakteristická veličina je v této analýze definován parametr P a hmotový zlomek blokovávané vody z_0 :

$$P = \frac{1 - w_1 - w_2 - z_0}{M_0 (n_1 + n_2)} \quad (9)$$

Vypočtené hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny na obr. 4. V případě, že je hodnota $P > 0$ a hodnota P/z_2 klesá jako v tomto případě, kyselina fosforečná odebírá nadbytečnou vodu z hydratační sféry dusičnanu vápenatého; jak ukazuje zlomek blokované vody z_0/z_2 , ve sledovaném koncentračním rozmezí nedochází k odnímání hydrátové vody.

Tabulka III

Konstanty rovnice $y = at^2 + bt + c$

Roztok	THDV			H3PO4		
	a	b	c	a	b	c
H ₂ O	0,00340	0,263	50,1			
52-5	0,0155	0,831	19,3	-0,0125	-0,595	34,6
55-5	0,0116	0,673	15,7	-0,00929	-0,518	39,0
57-5	0,0104	0,662	14,9	-0,00886	-0,516	44,2

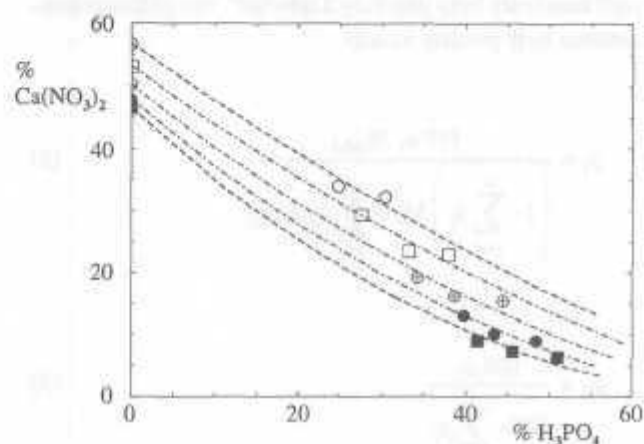
Tabulka IV

Konstanty korelační rovnice

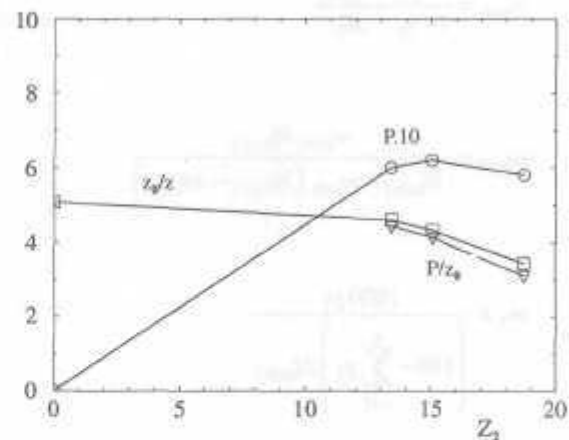
t [°C]	20	10	0	-10	-20
Q_{12}	-0,027572	-0,034775	-0,047505	-0,061514	-0,074730

Závěry

Na základě dříve publikovaných experimentálních dat o složení roztoků vznikajících rozkladem Kola-apatitu kyselinou dusičnou ochlazených na teploty pod teplotu nasycení tetrahydrátem dusičnanu vápenatého byly vypočteny odpovídající fázové rovnováhy. Data byla korelována teoreticky odvozeným vztahem s jednou interakční konstantou Q_{12} , závislou na teplotě. Hodnota této interakční konstanty podle očekávání klesá se stoupající teplotou. Jak ukázala hydratační analýza, kyselina fosforečná odebírá nadbytečnou vodu z hydratační sféry dusičnanu vápenatého, ale ve



Obr. 3. Závislost rozpustnosti DV na koncentraci H_3PO_4 , ○ 20 °C, ● 10 °C, ⊕ 0 °C, • -10 °C, • -20 °C



Obr. 4. Hydratační analýza tříložkového systému

sledovaném koncentračním rozmezí nedochází k odnímání hydrátové vody.

Za podporu této práce děkuji Grantové agentuře České republiky, grant č. 2031045.

Seznam symbolů

a, b, c	konstanty empirické korelační rovnice	
a	koncentrace	g/100 g H ₂ O
M	molární hmotnost	g.mol ⁻¹
m	molalita	mol.kg ⁻¹ H ₂ O
P	hydratační parametr	
P	koncentrace	hmot. %
Q_{12}	konstanta korelační rovnice	-
s	celkový počet složek	-
T	absolutní teplota	K
t	teplota	°C
w_{anh}	koncentrace	kg.kg ⁻¹ H ₂ O
w_{hyd}	koncentrace	kg.kg ⁻¹ volné H ₂ O
Z	koncentrace rozpuštěných látek	
z_0	koncentrace blokované vody	
z_0	zlomek blokované vody, $z_0 = z_0/z$	

Indexy

anh	bezvodá látka
hyd	hydrát
0	voda
1	dusičnan vápenatý
2	kyselina fosforečná

LITERATURA

1. Nývlt I, Míček F., Haas K.: Zh. Prikl. Khim. 55, 1424 (1962).
2. Koloc M., Šebková N., Nývlt J., Míček F.: Chem. Prum. 16, 525 (1966).
3. Broul M., Nývlt J., Söhnel O.: *Tabulky rozpustnosti anorganických látek ve vodě*. Academia, Praha 1979.
4. Nývlt J.: *Rovnováhy tuhá fáze - kapalina*. Academia, Praha 1975.
5. Nývlt J., Eysseltová J.: Collect. Czech Chem. Commun. 59, 1911 (1994).

J. Nývlt (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Phase Equilibria Ca(NO₃)₂-H₃P0₄-H₂O**

Recently published experimental data on the composition of solutions, resulting from the decomposition of the Kola-phosphate by nitric acid and cooled down below the saturation temperature of calcium nitrate tetrahydrate, have been used for the calculation of corresponding phase equilibria.

Ústav anorganické chemie AV ČR

přijme

do svých nových laboratoří v Řeži u Prahy k doktorandskému studiu ve spolupráci v VŠ **absolventy** vysokých škol v oborech:

anorganická chemie

analytická chemie

fyzikální chemie

chemie a technologie anorganických materiálů

Témata PGS studia a školitelé budou k dispozici od ledna 1999 osobně na sekretariátě Ústavu nebo na tel. č. 2094 0158.