

"Working up phosphate from ashes"
ForskEL projekt nr. 2008-1-0111
Rapport vedrørende første projektbidrag fra Aqueous Solutions Aps:

*Modellering af systemer indeholdende
 $H_2O - (K^+, Na^+, H^+, Ca^{2+}) - (Cl^-, HSO_4^-,$
 $SO_4^{2-}, OH^-, CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_3PO_4,$
 $H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-})$*

Søborg, 16. Juli 2008
Kaj Thomsen, kaj@phasediagram.dk
Aqueous Solutions Aps
CVR nummer 31 28 02 30

Introduktion

I dette projekt udarbejdes en termodynamisk model til beskrivelse af ligevægtsforhold i systemer bestående af H_2O , $-(\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}) - (\text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{CO}_2, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-})$ som hovedkomponenter. Andre komponenter som senere vil blive modelleret i dette projekt er fluoridioner, aluminiumioner, jern(iii) ioner, kobberioner og cadmiumioner.

Denne første del af projektet blev gennemført i tre stadier. I det første trin blev modelparametre bestemt for systemer bestående af H_2O , $-(\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) - (\text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-)$. I andet trin blev komponenterne CO_2 , HCO_3^- , og CO_3^{2-} tilføjet og i det tredje trin blev H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} og PO_4^{3-} tilføjet.

De nye modelparametre bestemt i dette arbejde erstatter tidligere parametre, der kun delvist dækkede systemet. Den tidligere model blev beskrevet i min phd afhandling¹ og i en artikel af Christensen og Thomsen². Den tidligere model var baseret på en begrænset datamængde og kunne for eksempel ikke anvendes ved høje pH.

Bestemmelse af parametre i modellen foregår ved at eksperimentelle data fundet i litteraturen sammenlignes med modelberegningerne. Modellen indeholder et antal parametre, der gradvist forbedres ved at minimere forskellen mellem eksperimentelle og beregnede data. Denne proces fortsætter indtil der er tilstrækkelig god overensstemmelse mellem eksperimentelle data og model. De eksperimentelle data findes i IVC-SEP's databank for elektrolytopløsninger. Denne databank blev stillet til rådighed for projektet i kraft af Kommunekemis medlemskab af IVC-SEPs konsortium.

De eksperimentelle data var målt ved temperaturer fra opløsningernes frysepunkt og op til 200 °C. De fleste data gælder dog temperaturer under opløsningernes kogepunkt ved atmosfæretryk. Modellens gyldighedsinterval vil derfor være fra opløsningernes frysepunkt og op til 100 - 120 °C.

Termodynamisk model

Den termodynamiske model anvendt i dette arbejde er Extended UNIQUAC modellen, er tidligere beskrevet i litteraturen^{1, 2, 3, 4, 5}. Modellen er en aktivitetskoefficientmodel og består af følgende tre led:

1. Et Debye-Hückel led, som beskriver de elektrostatiske interaktioner mellem ioner i opløsningen
2. Et UNIQUAC led, som beskriver interaktionerne mellem ioner og vand, samt ikke-elektrostatiske interaktioner mellem ioner
3. Et Soave-Redlich-Kwong led, der beskriver en gasfases afvigelse fra idealitet. Dette sidste led er kun relevant når der optræder en gasfase i ligevægt med saltopløsningen.

Extended UNIQUAC modellens præstation er for nylig blevet sammenlignet med præstationerne af de to mest kendte og mest anvendte modeller for saltopløsninger⁶. Disse to modeller er OLI MSE modellen fra OLI systems og eNRTL modellen fra AspenTech. Rapportens konklusion er at Extended UNIQUAC modellen og OLI modellen begge kan reproducere faseforholdene i diverse testopløsninger med sammenlignelig præcision, mens eNRTL modellen halter en del bagefter. Det var Extended UNIQUAC modellen med de "gamle" parametre der blev sammenlignet. Det forventes at de nye parametre bestemt i dette projekt ville klare sig endnu bedre i sammenligning.

¹ K. Thomsen, Aqueous Electrolytes, model parameters and process simulation, Ph.D. Thesis, IVC-SEP, Technical University of Denmark (1997)

² Søren Gregers Christensen and Kaj Thomsen, Modeling of Vapor-Liquid-Solid Equilibria in Acidic Aqueous Solutions, Ind. Eng. Chem. Res. 42(2003)4260-4268

³ K. Thomsen P. Rasmussen, and R. Gani, Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of electrolyte systems, J. Chem. Eng. Science, 51(1996)3675-83

⁴ K. Thomsen and P. Rasmussen, Modeling of Vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems, Chemical Engineering Science, 54(1999)1787-1802

⁵ Kaj Thomsen, Modeling Electrolyte Solutions with the extended universal quasichemical (UNIQUAC) model, Pure and Applied Chemistry, 77(2005)531-542

⁶ Yi Lin, Antoon ten Kate, Miranda Mooijer, Javier Delgado, Philip Loldrup Fosbøl, Kaj Thomsen, Comparison of activity coefficient models for electrolyte systems. To be submitted for publication in AIChE Journal.

Systemet H_2O , - (K^+ , Na^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) - (Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , OH^- , NO_3^-)

Dette system kan betegnes som kernen i modellen. Magnesiumionen og nitrationen er egentlig ikke med i projektet, men blev alligevel medtaget med henblik på muligheden for en senere udvidelse af modellen. Der findes mange eksperimentelle data i litteraturen med disse to ioner. Anvendelsen af disse data bidrog til at gøre kernen i modellen så korrekt som muligt. Til bestemmelse af parametrene for dette kernesystem anvendtes 27368 eksperimentelle data i temperaturområdet fra opløsningernes frysepunkt til 200°C . De anvendte data bestod af fase- og vægtsdata for fast stof – væske og damp – væske ligevægte. Desuden anvendtes et stort antal data for aktivitetskoefficienter, varmekapaciteter og blandingsvarmer.

Et eksempel på en beregning af et fasesdiagram i dette system vises i Figure 1. Sammen med det beregnede fasesdiagram vises nogle af de eksperimentelle data, der blev brugt til at bestemme parametre i modellen. Dette fasesdiagram har temperaturen på førsteaksen og saltfraktion på andenaksen. Saltfraktionen er i dette tilfælde mol Na_2SO_4 per total mol salt, mol $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Det ses at der overalt i diagrammet er god overensstemmelse mellem eksperimentelle og beregnede data.

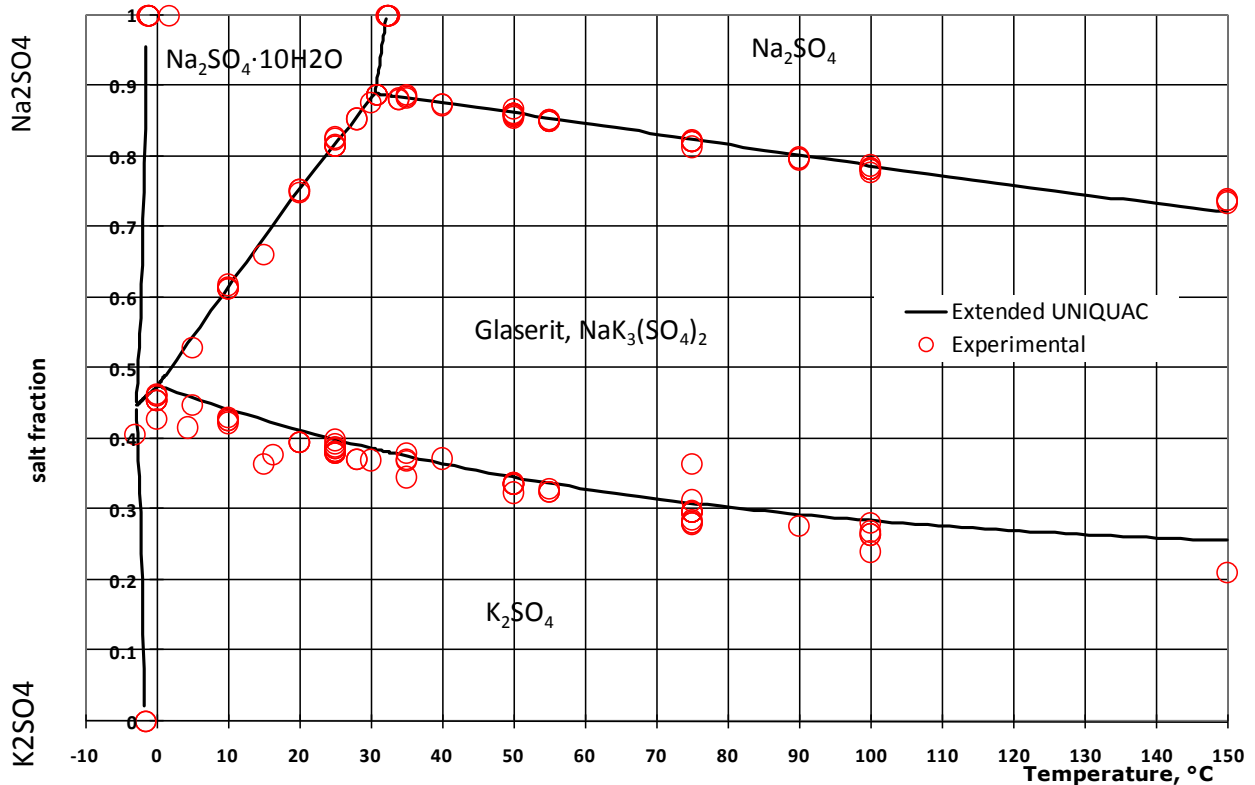


Figure 1: Fasesdiagram for K_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O systemet fra det eutektiske punkt til 150°C . Eksperimentelle data er markeret med cirkler.

Mens Figure 1 giver information om hvilke forskellige faste faser der optræder ved de forskellige temperaturer i det pågældende system, kan man ikke aflæse koncentrationer i fasediagrammet. Saltforholdet er angivet, men vandindholdet kan ikke aflæses. For at danne sig det fulde overblik over systemet kan man se på en række isotermer, der svarer til vertikale snit i Figure 1. Et eksempel på en sådan opløselighedsisoterm er vist på Figure 2, hvor en opløselighedsisoterm for 75 °C er afbildet. På figuren ses eksperimentelle data afbildet sammen med den beregnede opløselighedskurve. Der ses igen en god overensstemmelse mellem eksperimentelle og beregnede data til trods for en vis spredning i de eksperimentelle data. Som det ses fra Figure 1, må denne opløselighedsisoterm bestå af tre dele: en, der svarer til opløsninger mættede med Na_2SO_4 , en anden der svarer til opløsninger mættede med $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ og en tredje, der svarer til opløsninger mættede med K_2SO_4 . De tre grene på opløselighedskurven er markerede på Figure 2. Det gøres opmærksom på at opløselighedsisotermer let kan beregnes ved hjælp af det medfølgende software (IVCKKEM7.DLL).

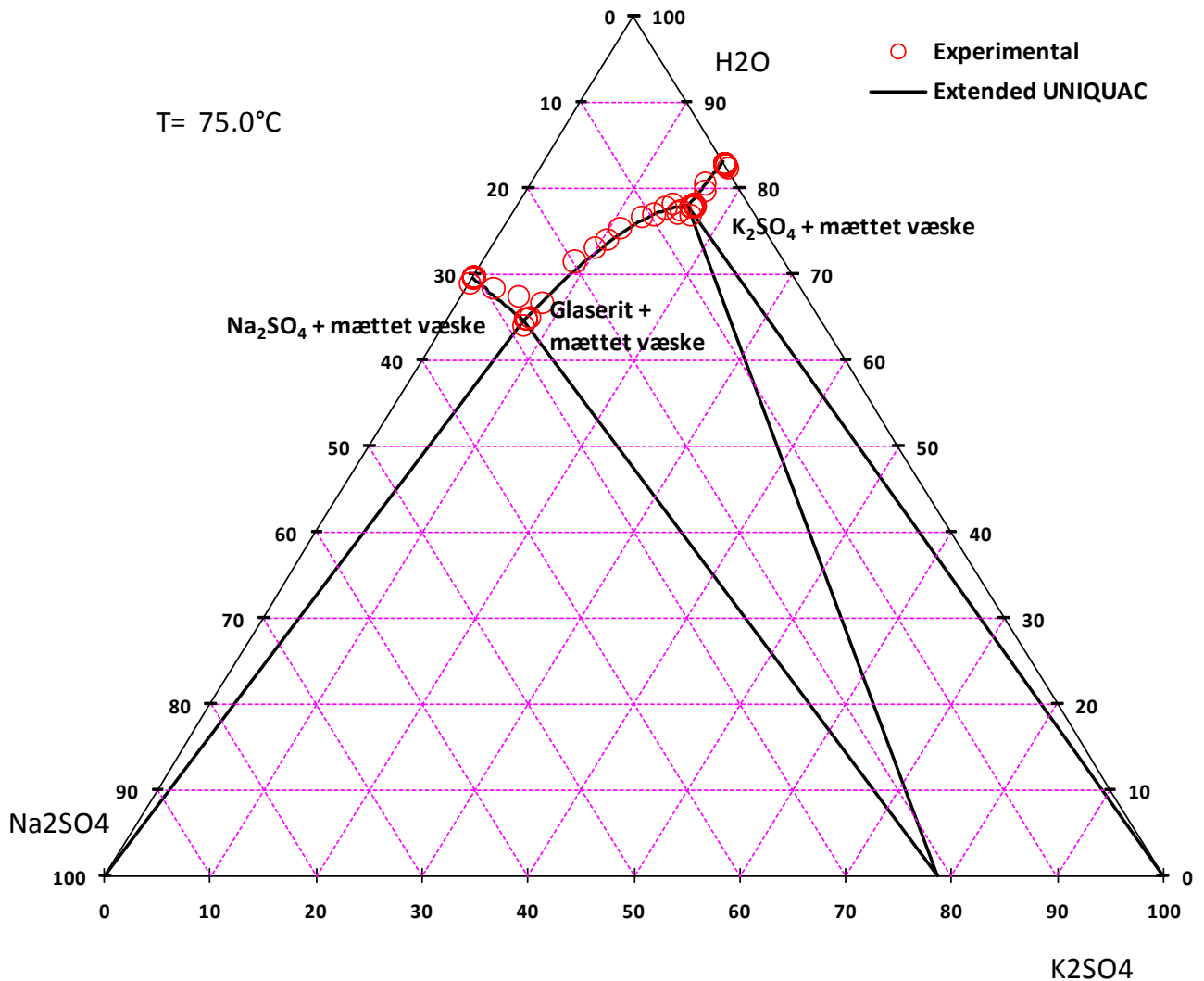


Figure 2: Opløselighedsisoterm ved 75 °C for systemet $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$. Eksperimentelle data er markeret med cirkler.

Tilføjelse af CO_2 , HCO_3^- , og CO_3^{2-}

I andet trin blev carbonat tilføjet til systemet. 6013 eksperimentelle data blev anvendt til at bestemme interaktionsparametrene mellem de forskellige ioner og de tre carbonat specier. Som et eksempel på en beregning i dette system vises i Figure 3 et fasediagram for systemet $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ i temperaturintervallet fra -10 til 120 °C.

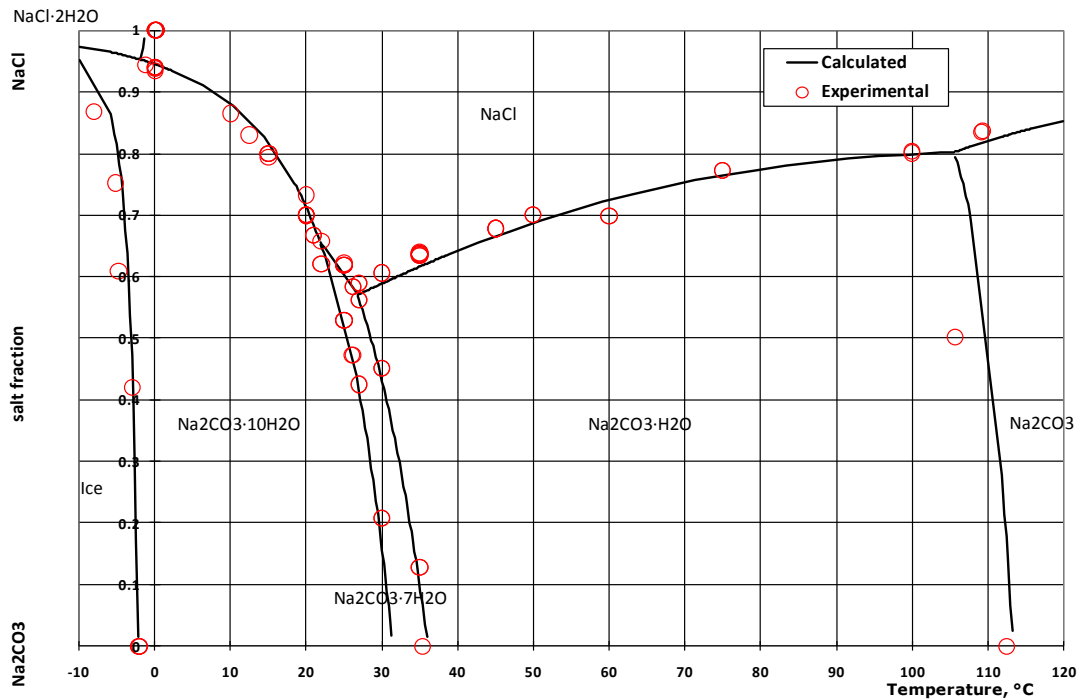


Figure 3: Fasediagram for $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ systemet fra -10 til 120 °C. Eksperimentelle data er markeret med cirkler.

En isoterm for dette system beregnet ved 25 °C er vist i Figure 4. De to figurer, Figure 3 og Figure 4 viser at der også for carbonatsystemerne er en glimrende overensstemmelse mellem eksperimentelle og beregnede data.

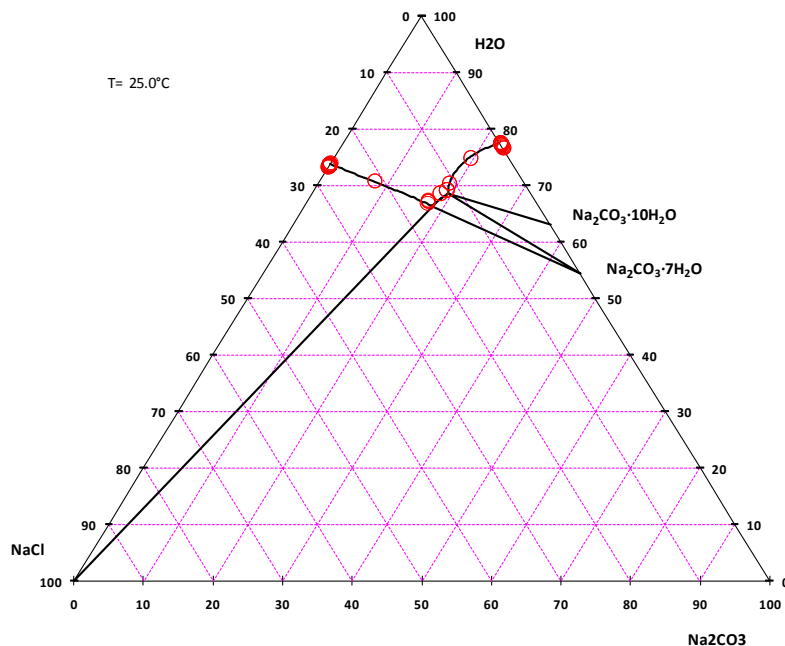


Figure 4: Opløselighedsisoterm ved 25 °C i systemet $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Eksperimentelle data er markeret med cirkler.

Tilføjelse af H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} og PO_4^{3-}

Parametre for fosfat blev bestemt til sidst. Der var 3894 eksperimentelle datapunkter til rådighed for bestemmelse af parametrene i fosfatsystemet. Der dannes et stort antal forskellige faste faser i dette system. Alene i $\text{NaOH} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ systemet kan der udfældes 22 forskellige faste faser. For at illustrere resultatet af parameterestimeringen blev det fundet fordelagtigt at udtrykke alle koncentrationer i $\text{NaOH} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ systemet som mængder af de tre oxider, Na_2O , P_2O_5 og H_2O . Tilsvarende blev alle koncentrationer i det tilsvarende system med kalium udtrykt som mængder af de tre oxider K_2O , P_2O_5 og H_2O og i calciumsystemet CaO , P_2O_5 og H_2O . Denne omskrivning af koncentrationer kan illustreres ved at omskrive angivelsen af nogle fosfater:

- Fosforsyre $2\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$
- Fosforsyre hemihydrat: $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$
- Trinatriumfosfat: $2\text{Na}_3\text{PO}_4 = 3\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$
- Dinatriumfosfat dodecahydrat: $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 25\text{H}_2\text{O}$

Omskrivningen foregår ved at man tæller atomerne i saltet og derved bestemmer hvor meget af hvert oxid det svarer til. På denne måde kan alle de faste faser i $\text{NaOH} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ systemet udtrykkes som mængder af oxider. De faste faser i Na_2O , P_2O_5 , H_2O systemet er udtrykt i vægtprocenter indplaceret i diagrammet i Figure 5. Det ses at for eksempel hydraterne af mononatriumfosfat (NaH_2PO_4) ligger på den rette linie der forbinder mononatriumfosfat og vand.

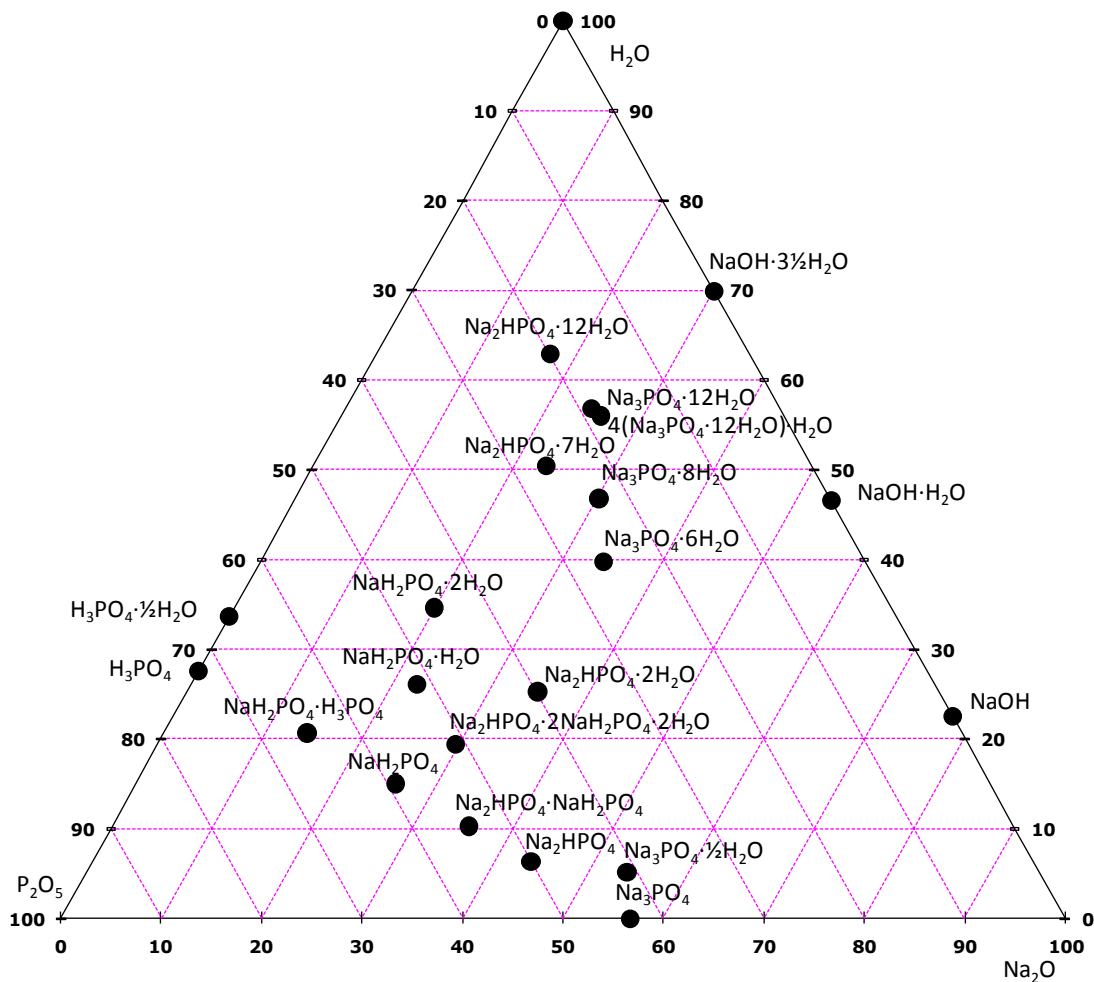


Figure 5: De faste faser i $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ systemet udtrykt ved mængden af de tre oxider P_2O_5 , Na_2O og H_2O . De faste faser er placeret i dette trekantsdiagram svarende til deres vægtprocent af de tre oxider. Som eksempel består trinatriumfosfat hexahydrat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) af ca 26 vægt % P_2O_5 , 34 vægt % Na_2O og 40 vægt % H_2O .

De forskellige faste faser nævnt ovenfor optræder ved varierende temperaturer og $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ blandingsforhold. I Figure 6 vises et diagram for opløselighed i $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved 0°C som funktion af Na_2O fraktionen på molbasis. Som ordinat anvendes mol vand per (mol Na_2O + mol P_2O_5). Punkter der ligger meget højt på opløselighedskurven er punkter som kræver meget vand for at opløses, altså relativt tungt opløselige salte. Det ses at ved 0°C er dinatriumfosfat dodecahydrat klart det tungest opløselige salt i dette system.

I Figure 6 er de afgrænsende bindelinier (tie lines) indtegnet. Dette er de stiplede linier, der altså viser yderpunkterne for udfældelse af hver af de faste faser. For dinatriumfosfat dodecahydrat starter de stiplede linier i det punkt der svarer til fast $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (koordinaterne $2/3, 8/3$ i diagrammet) og ender på opløselighedskurven. Hele den spids der dannes af opløselighedskurven fra ca $x = 0.5$ til $x = 0.75$ svarer således til opløseligheden af $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

I Figure 6 er der tre lodrette linier der markerer sammensætningen af de tre salte mononatriumfosfat, dinatriumfosfat og trinatriumfosfat. Det ses at pH kurven, der har akse til højre foretager spring (omslag) i netop de sammensætninger der svarer til disse tre salte.

I de efterfølgende figurer (Figure 7 til Figure 11) er tilsvarende opløselighedsisotermer ved andre temperaturer afbildet.

De tilsvarende diagrammer for $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ systemet er vist i figurerne Figure 12 til Figure 17.

I alle diagrammerne er de eksperimentelle data, der blev brugt til parameterestimeringen, markeret sammen med de beregnede opløselighedskurver.

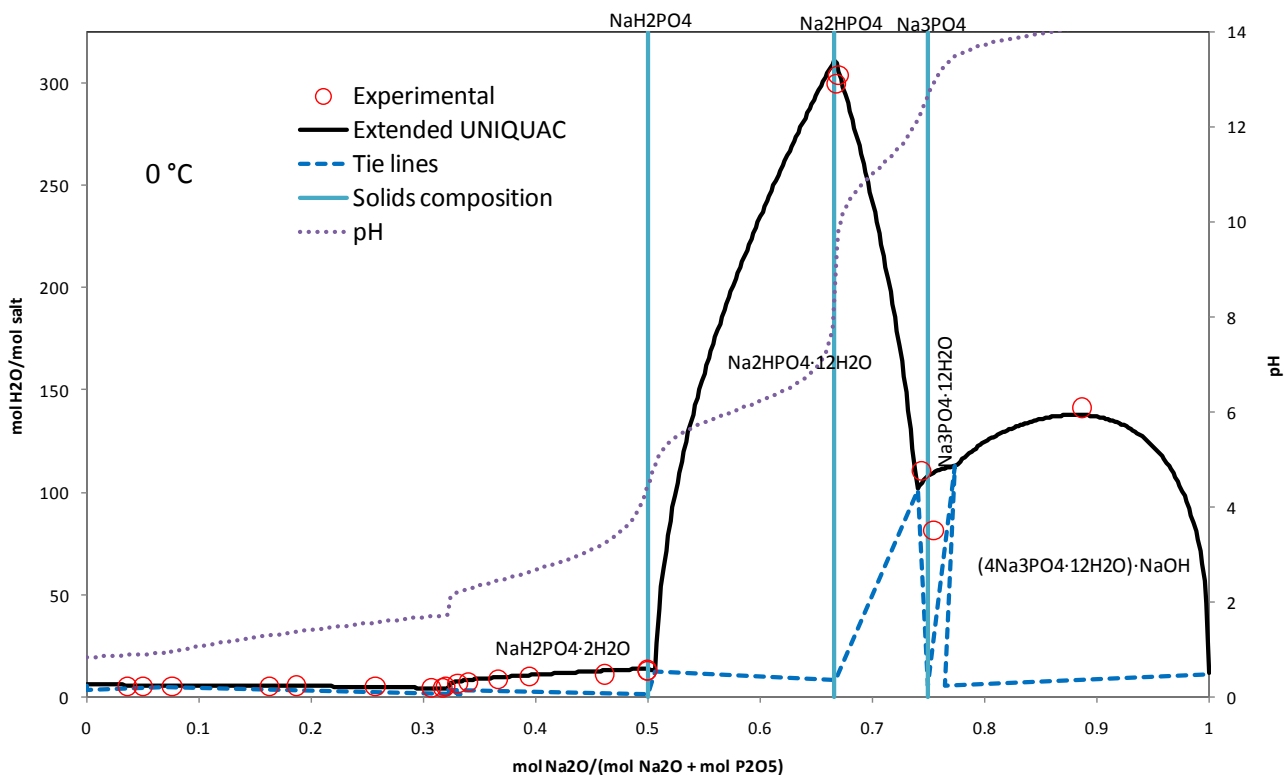


Figure 6: Opløselighedsisoterm for $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved 0°C

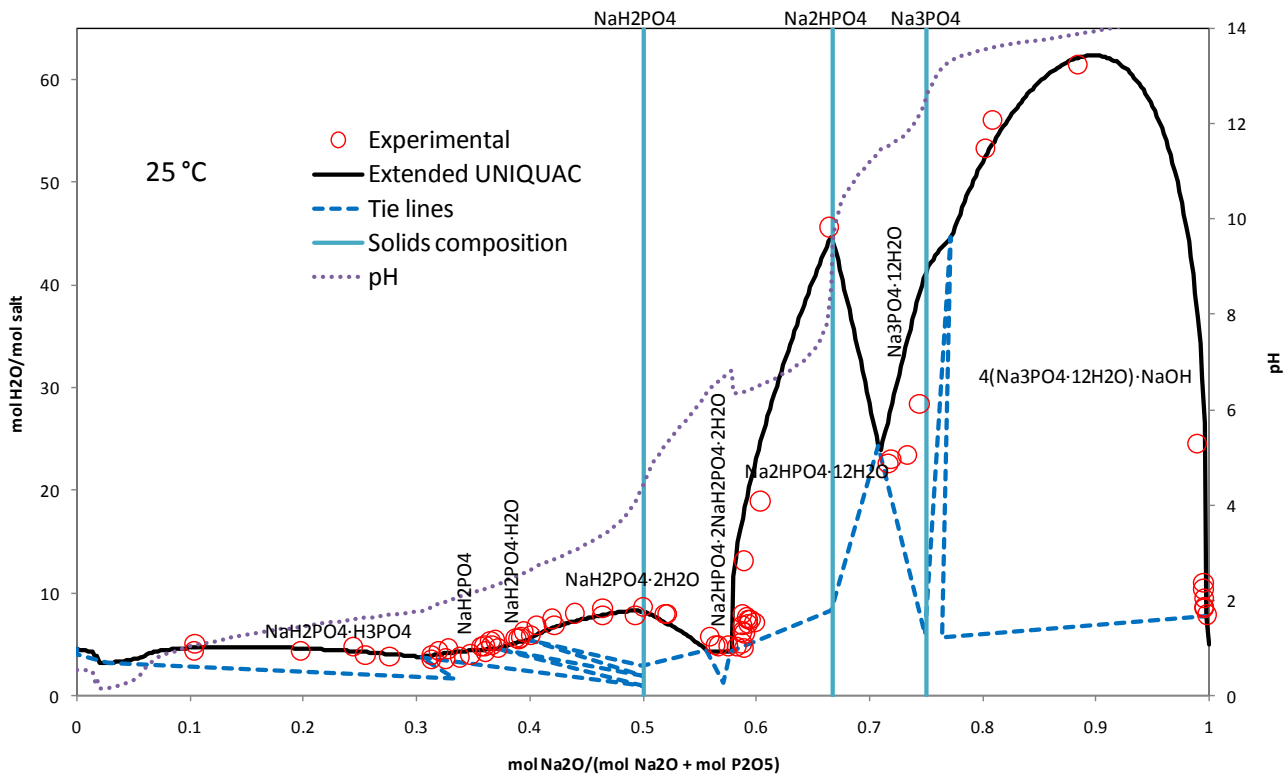


Figure 7: Opløselighedsisoterm for $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved $25\text{ }^\circ\text{C}$

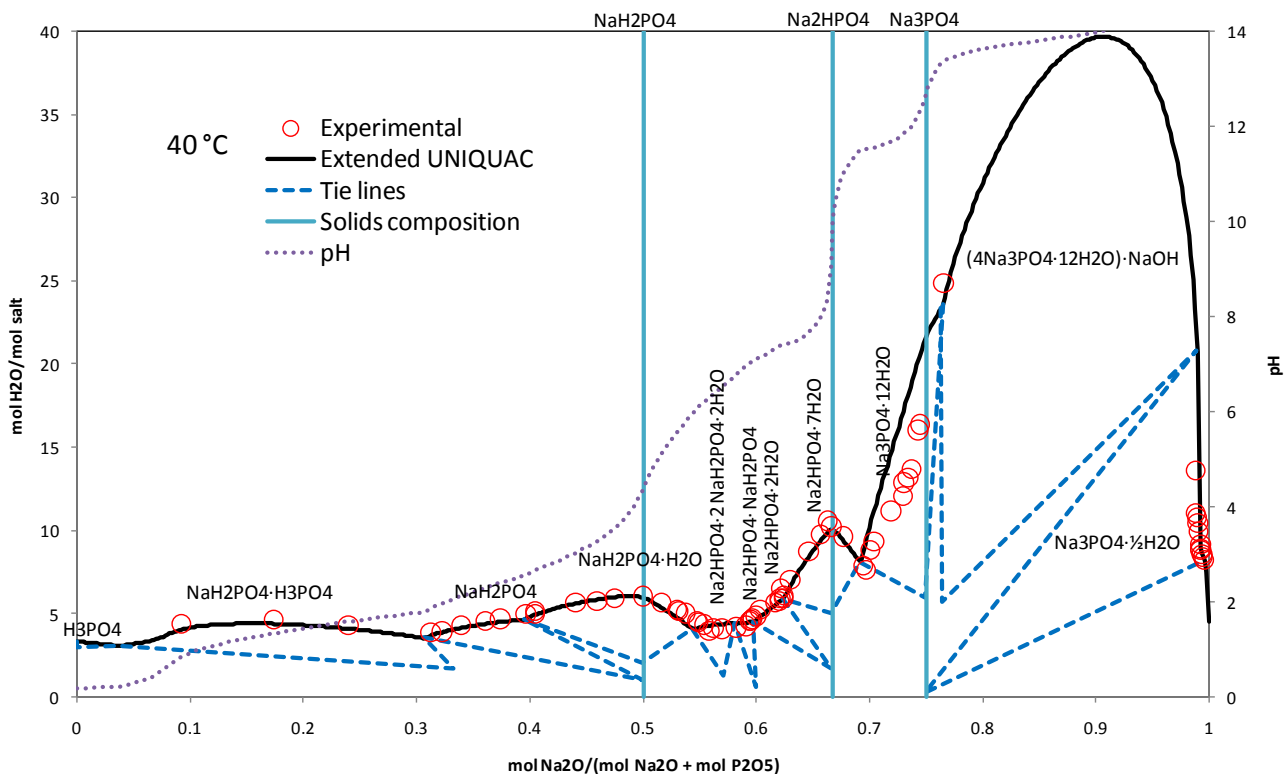


Figure 8: Opløselighedsisoterm for $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved $40\text{ }^\circ\text{C}$

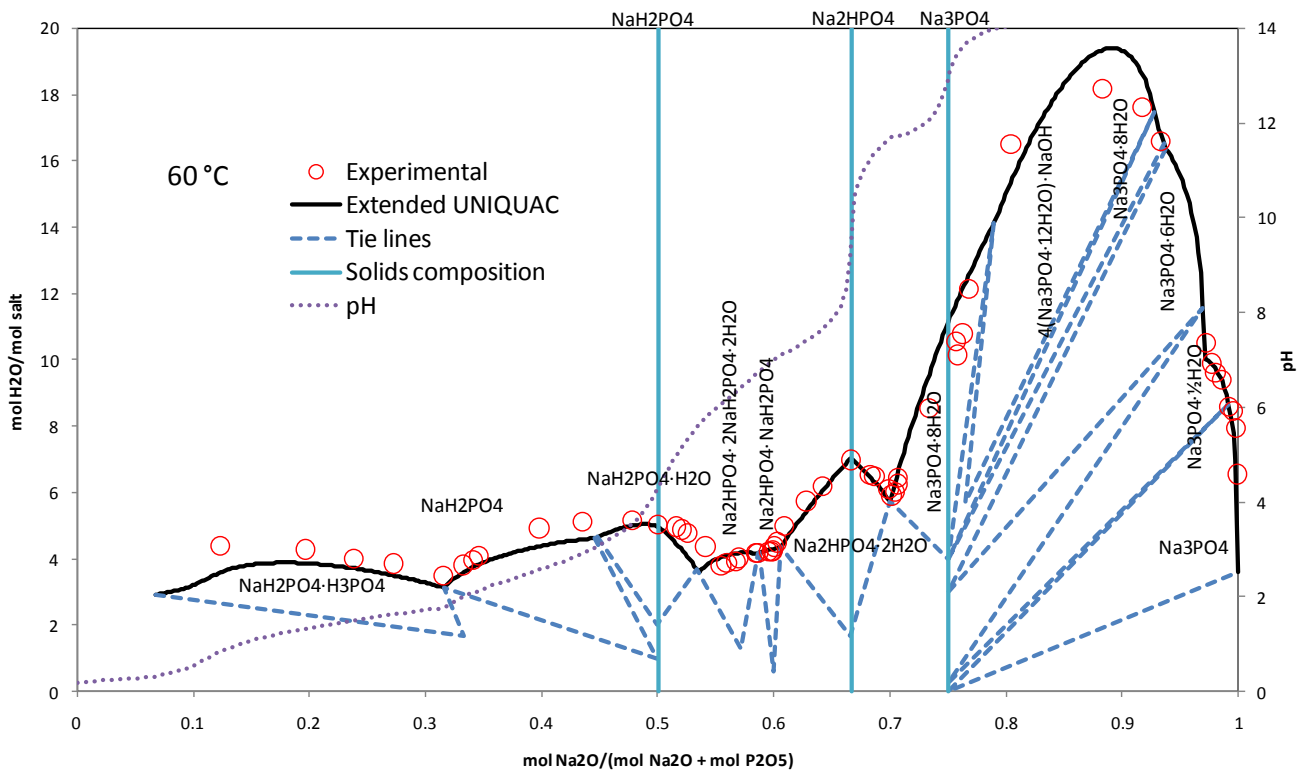


Figure 9: Opløselighedsisoterm for Na₂O - P₂O₅ - H₂O systemet ved 60 °C

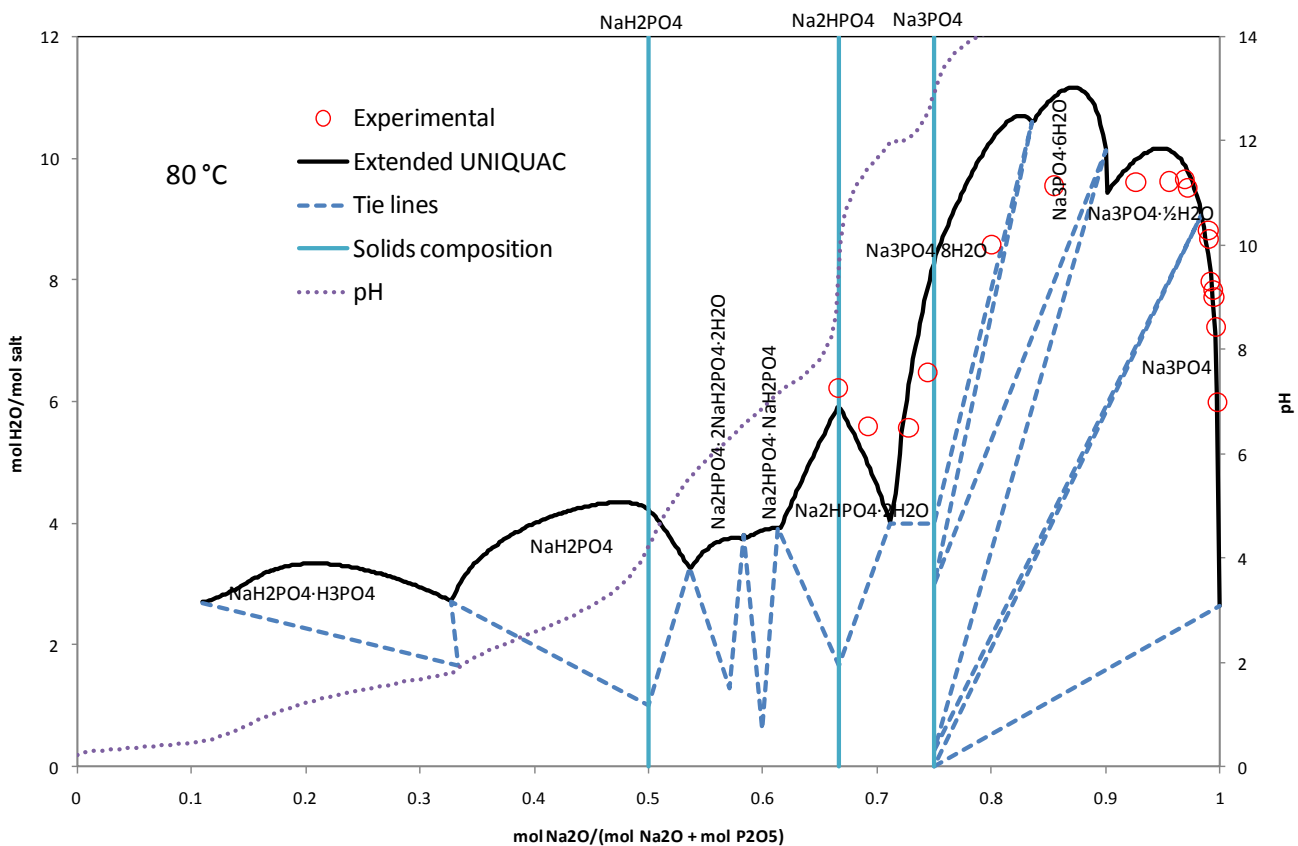


Figure 10: Opløselighedsisoterm for Na₂O - P₂O₅ - H₂O systemet ved 80 °C

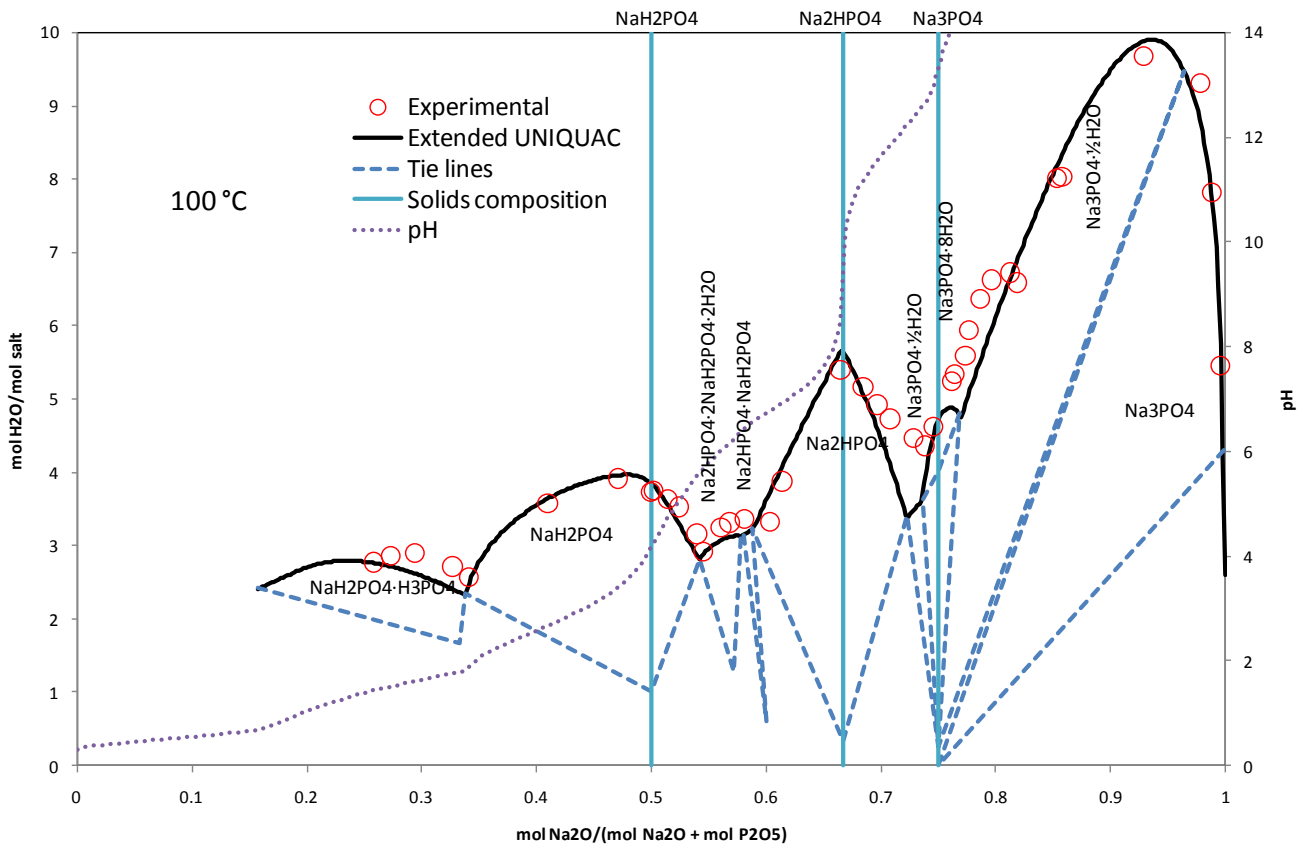


Figure 11: Opløselighedsisoterm for $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved $100\text{ }^\circ\text{C}$

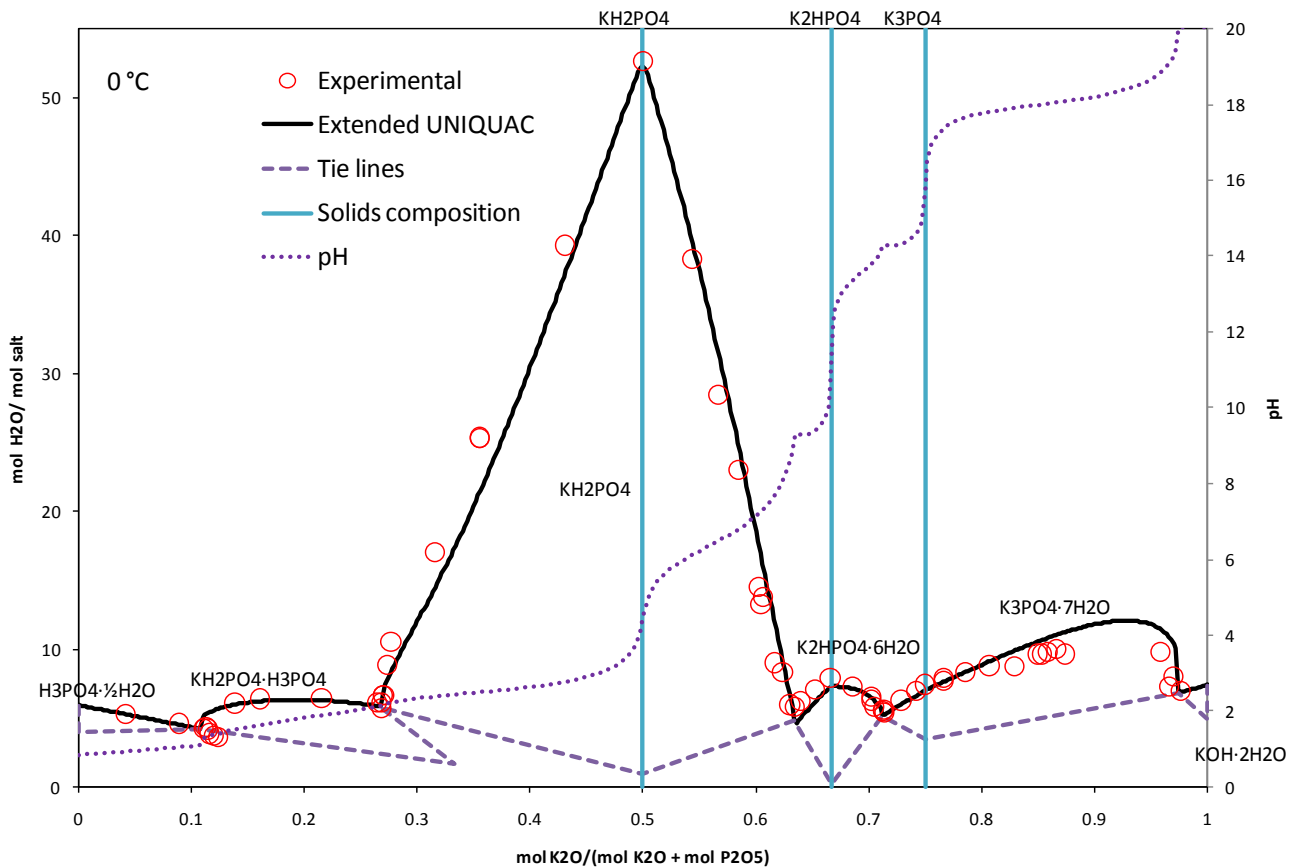


Figure 12: Opløselighedsisoterm for $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved $0\text{ }^\circ\text{C}$

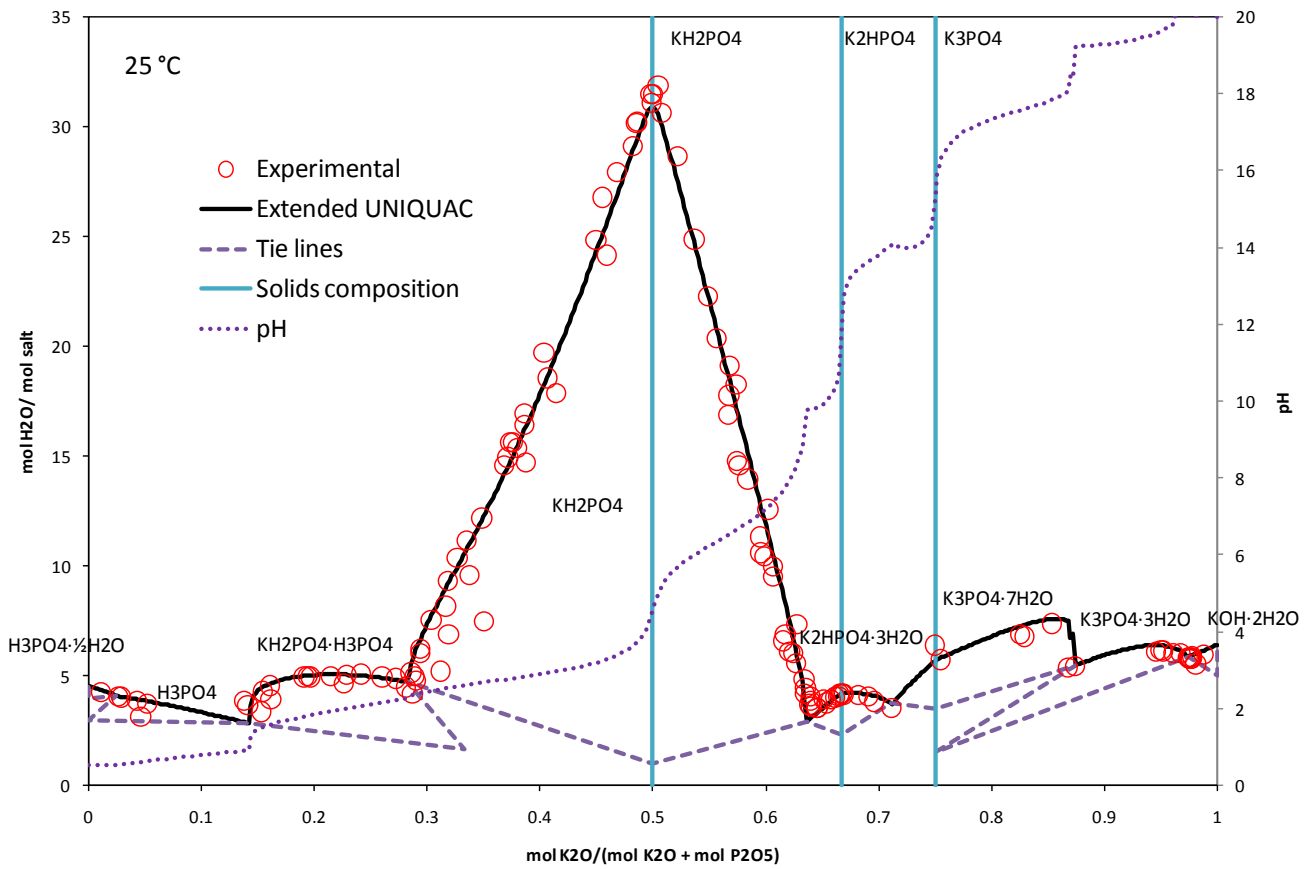


Figure 13: Opløselighedsisoterm for $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ systemet ved 25 °C

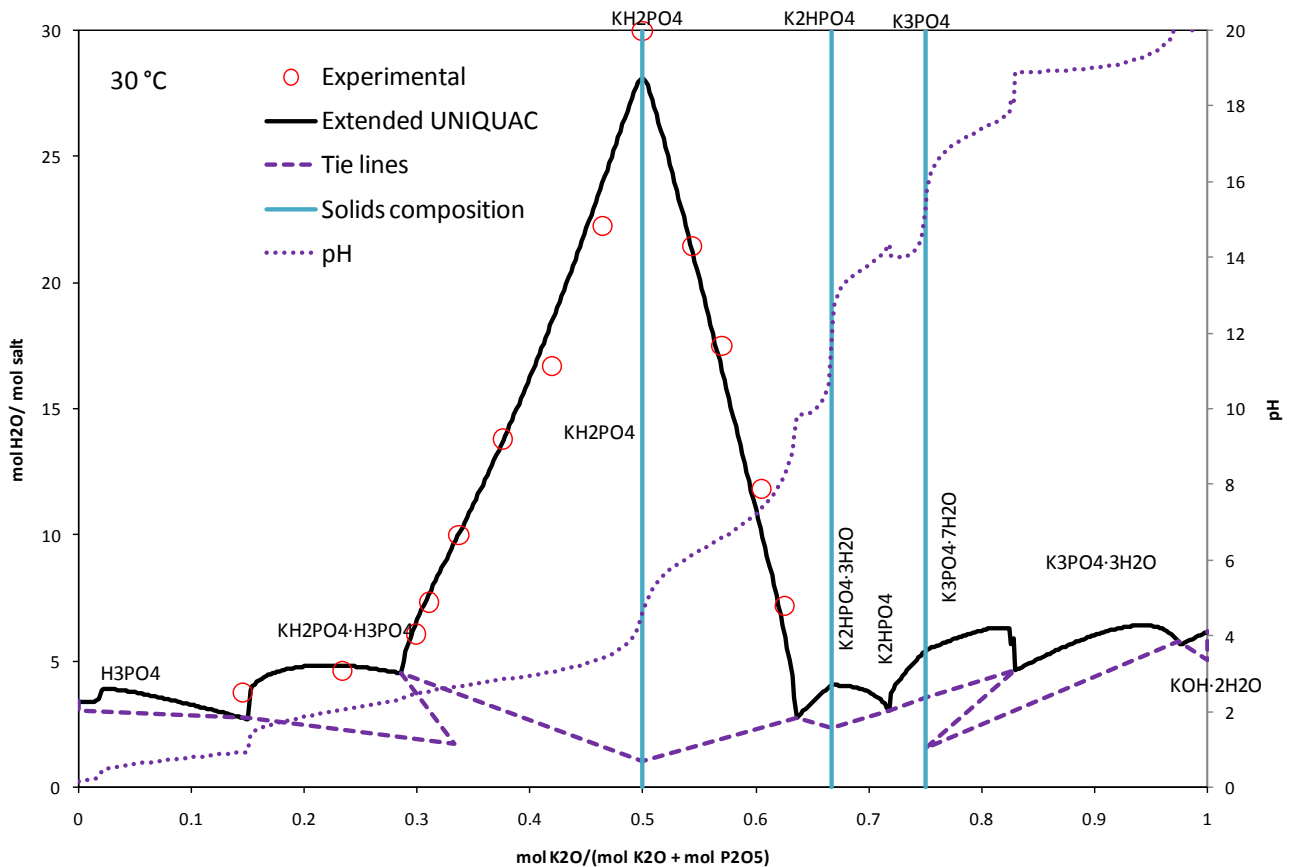


Figure 14: Opløselighedsisoterm for $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ systemet ved 30 °C

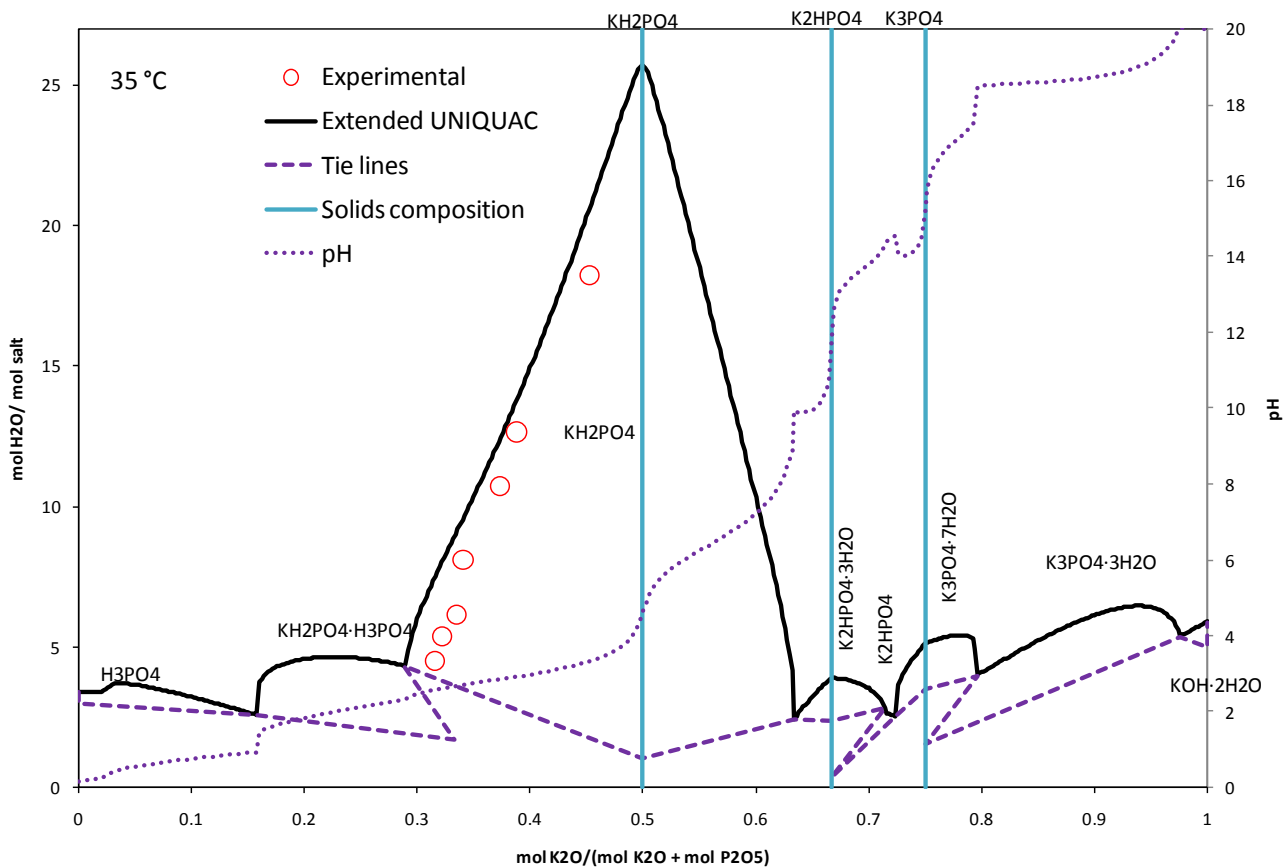


Figure 15: Opløselighedsisoterm for $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ systemet ved 35 °C

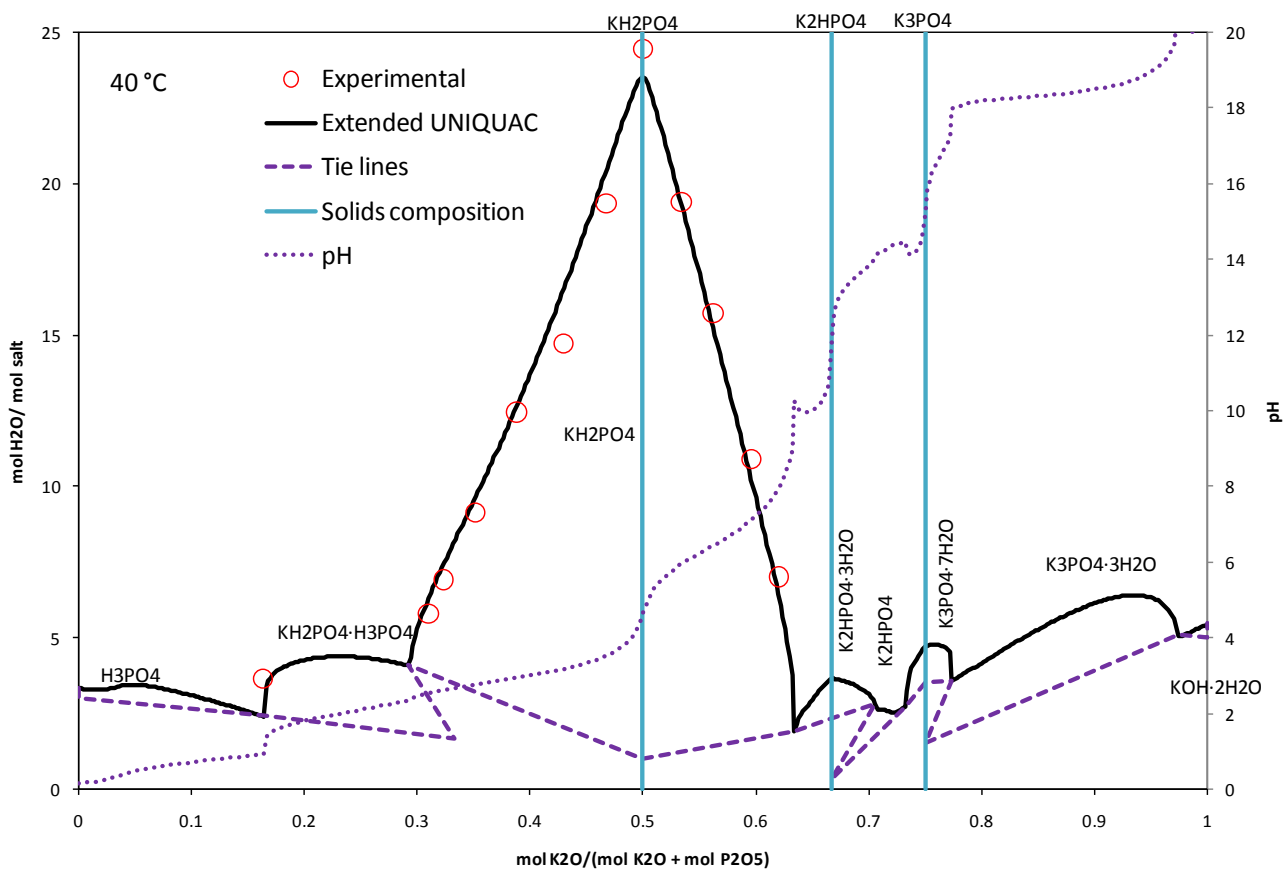


Figure 16: Opløselighedsisoterm for $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ systemet ved 40 °C

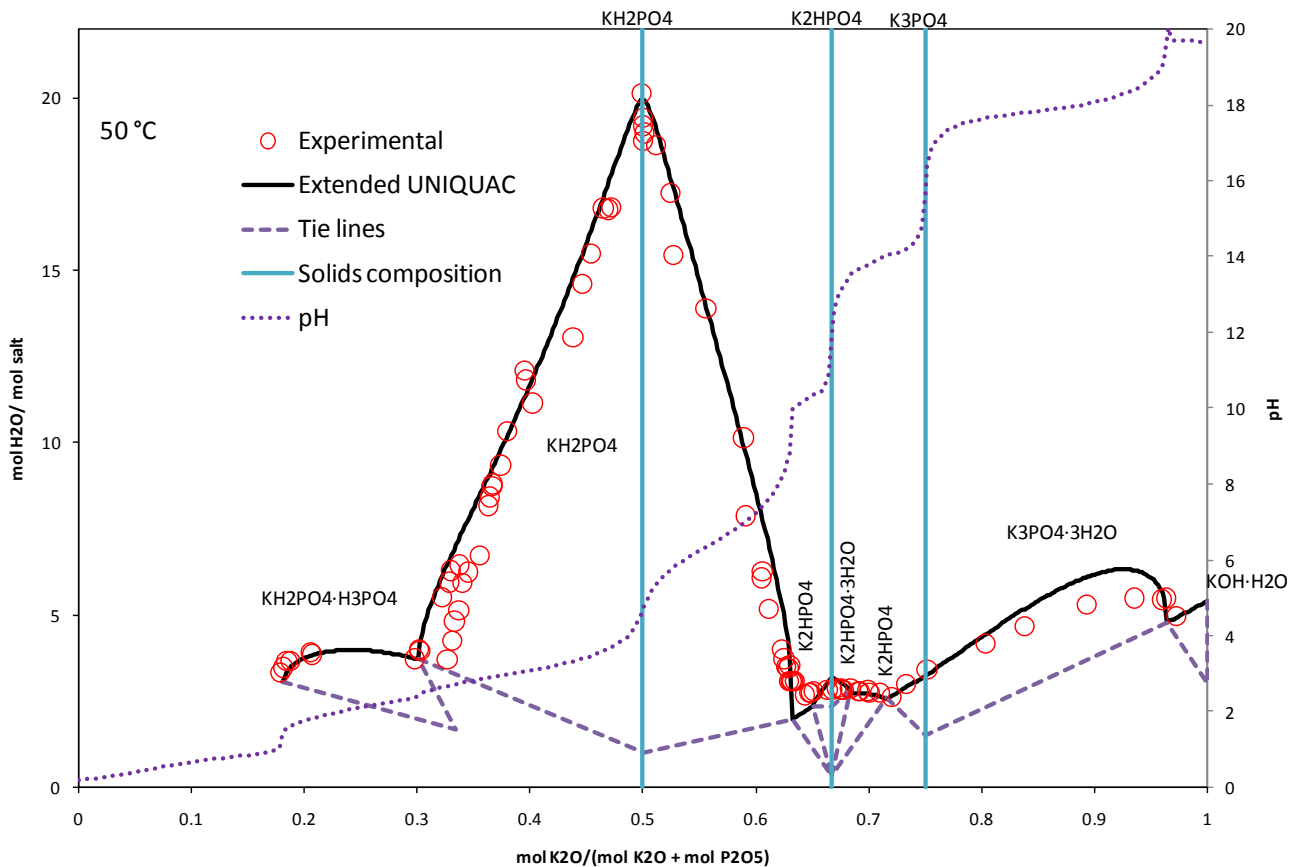


Figure 17: Opløselighedsisoterm for $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ systemet ved $50\text{ }^\circ\text{C}$

For $CaO - P_2O_5 - H_2O$ systemet er det vanskeligere at lave denne type diagrammer da forskellen i opløselighed mellem de sure salte som monocalciumfosfat, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ og basiske salte som tricalciumfosfat, $Ca_3(PO_4)_2$ og til dels dicalciumfosfat dihydrat, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ er ekstremt stor. Disse diagrammer er derfor udformede således at kun de områder af opløselighedsisotermene hvor der var eksperimentelle data til rådighed bliver vist. Ved nogle temperaturer betyder det at diagrammerne er afbildet i flere diagrammer med forskellig skala for at få det hele med.

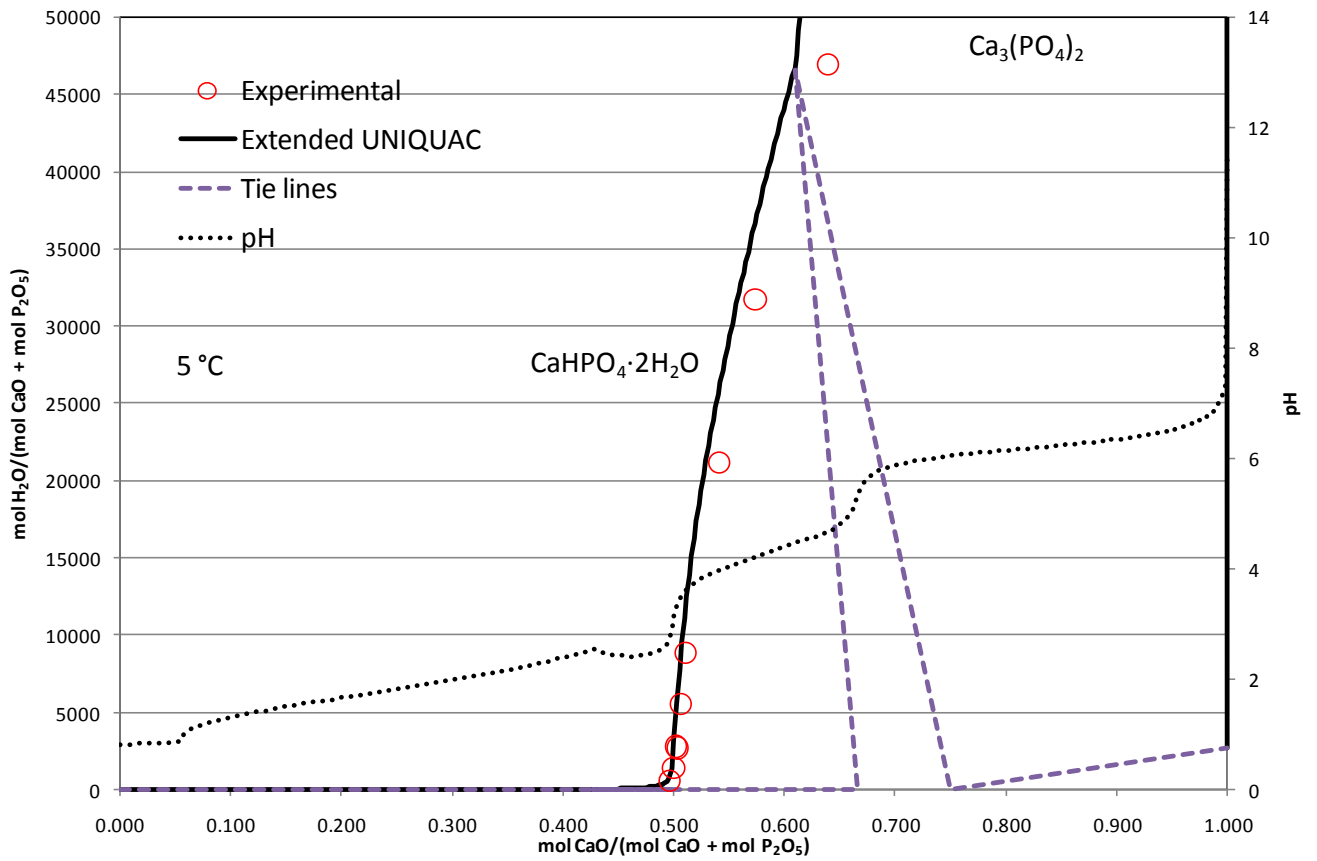


Figure 18: Opfølgelighedsisoterm i P_2O_5 – CaO – H_2O systemet ved $5\text{ }^\circ\text{C}$.

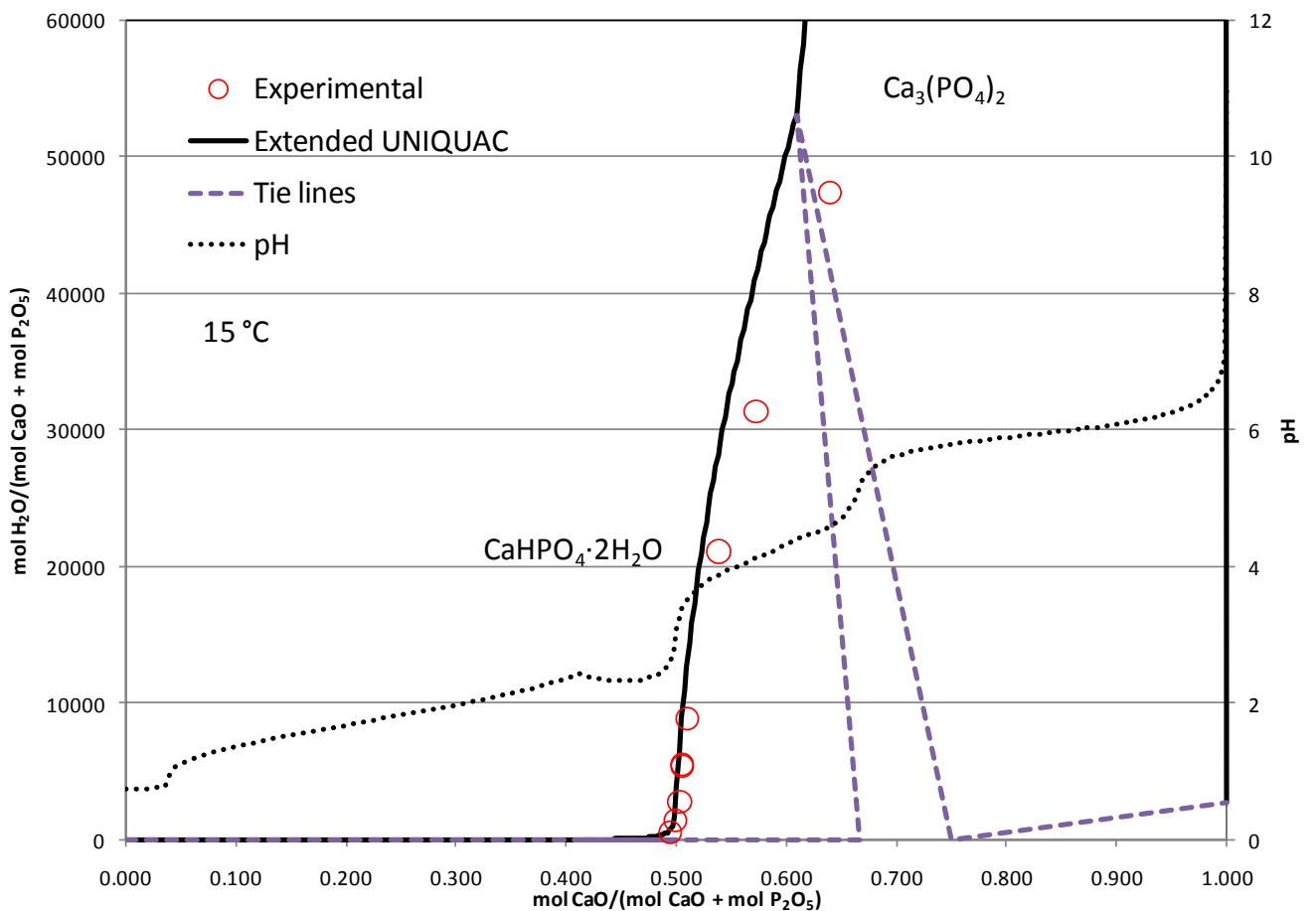


Figure 19: Opfølgelighedsisoterm i P_2O_5 – CaO – H_2O systemet ved $15\text{ }^\circ\text{C}$.

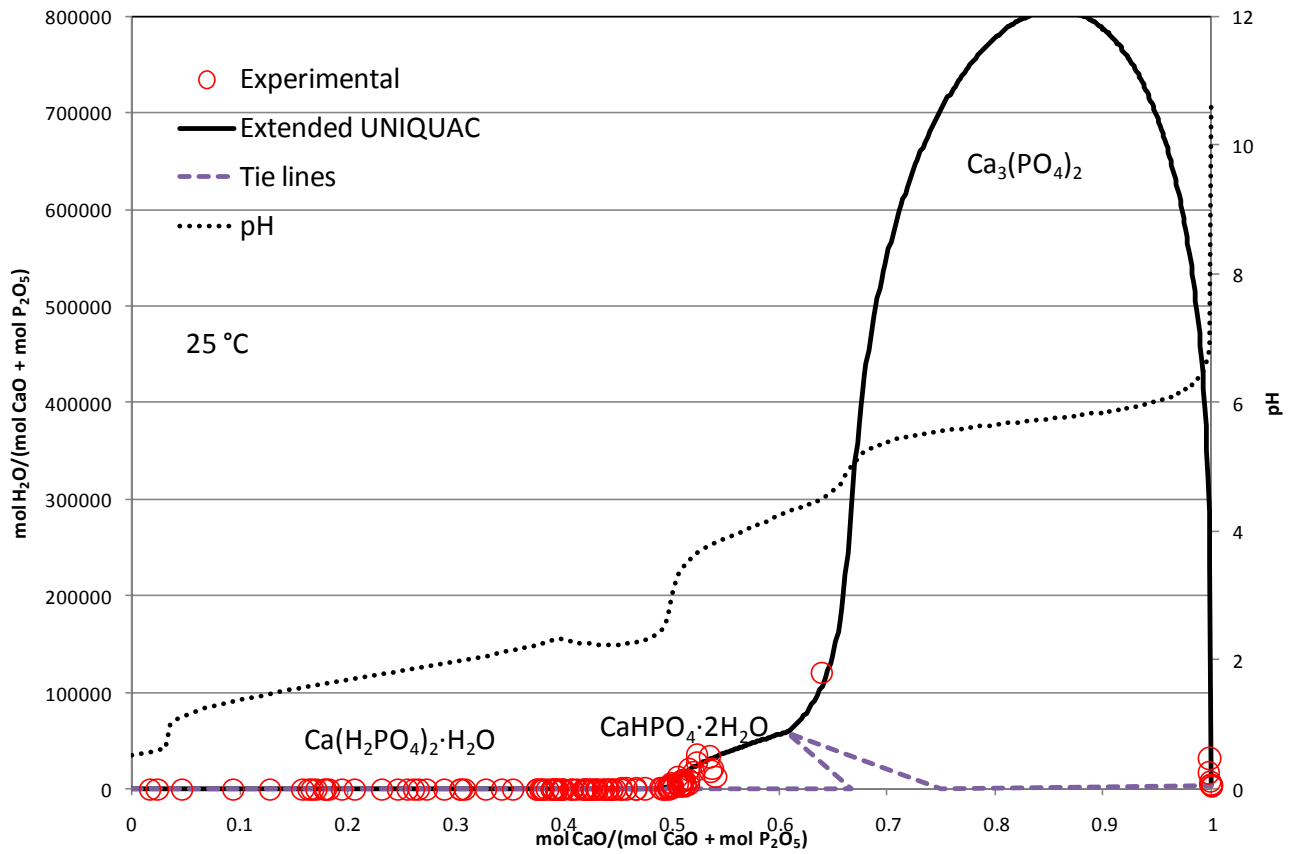


Figure 20: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved 25 °C.

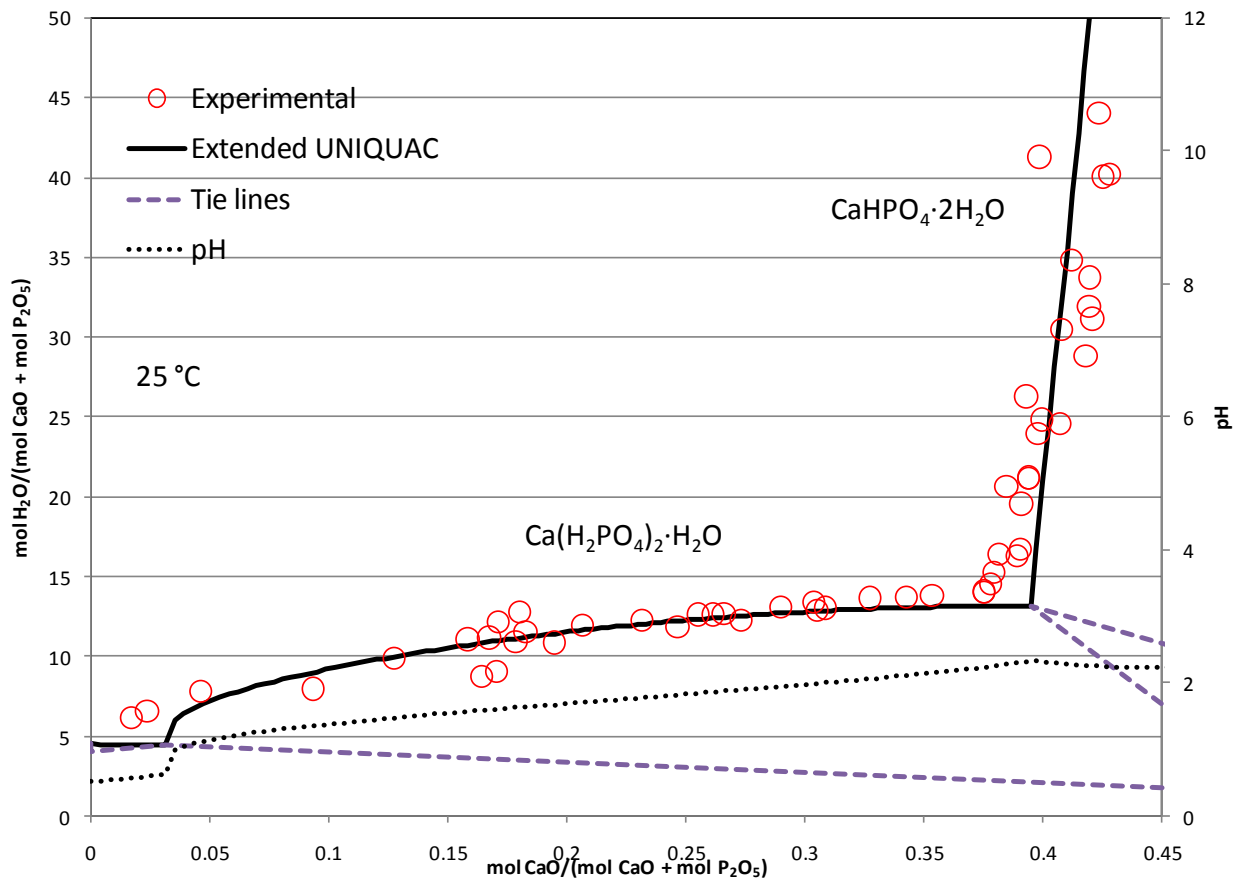


Figure 21: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved 25 °C. Detalje vedrørende intervallet for monocalciumfosfat monohydrat og dicalciumfosfat dihydrat.

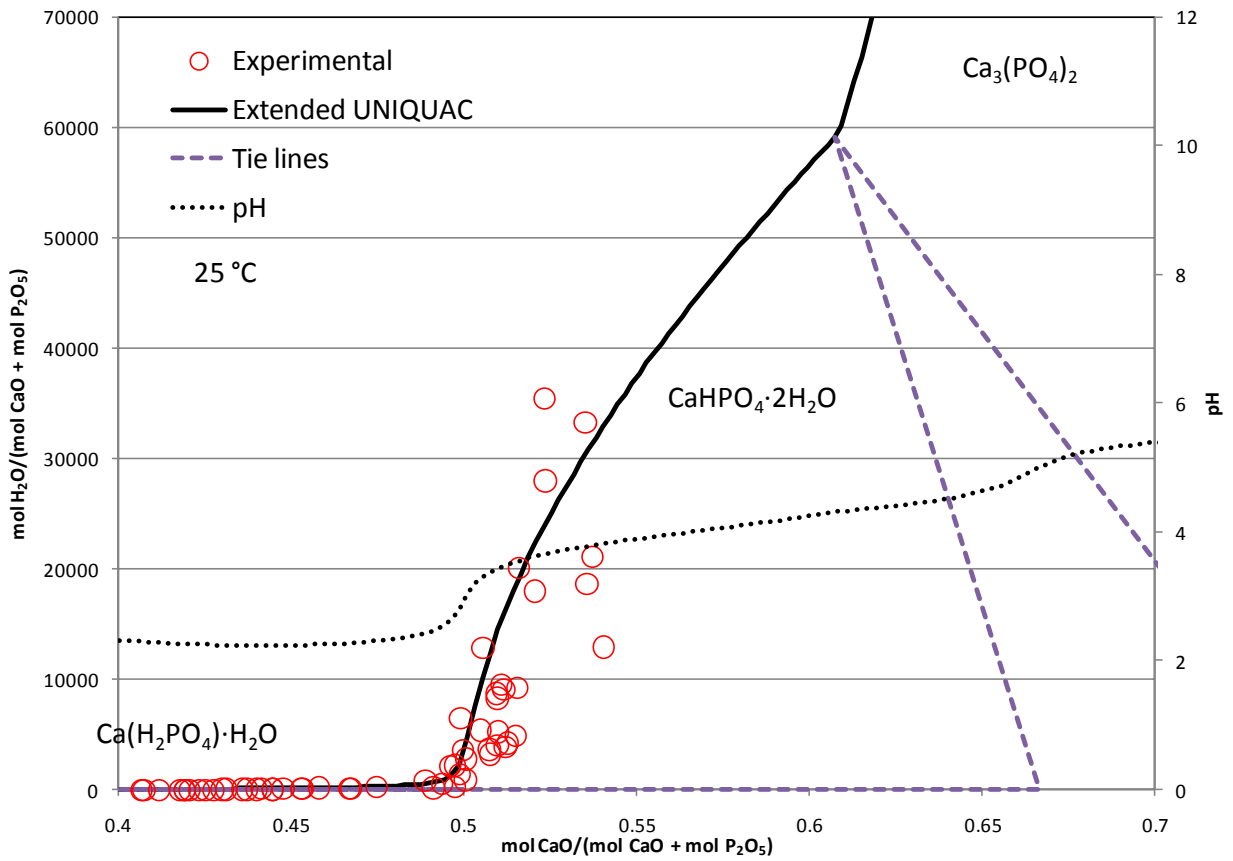


Figure 22: Opløselighedsisoterm i $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved $25\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for dicalciumfosfat dihydrat, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

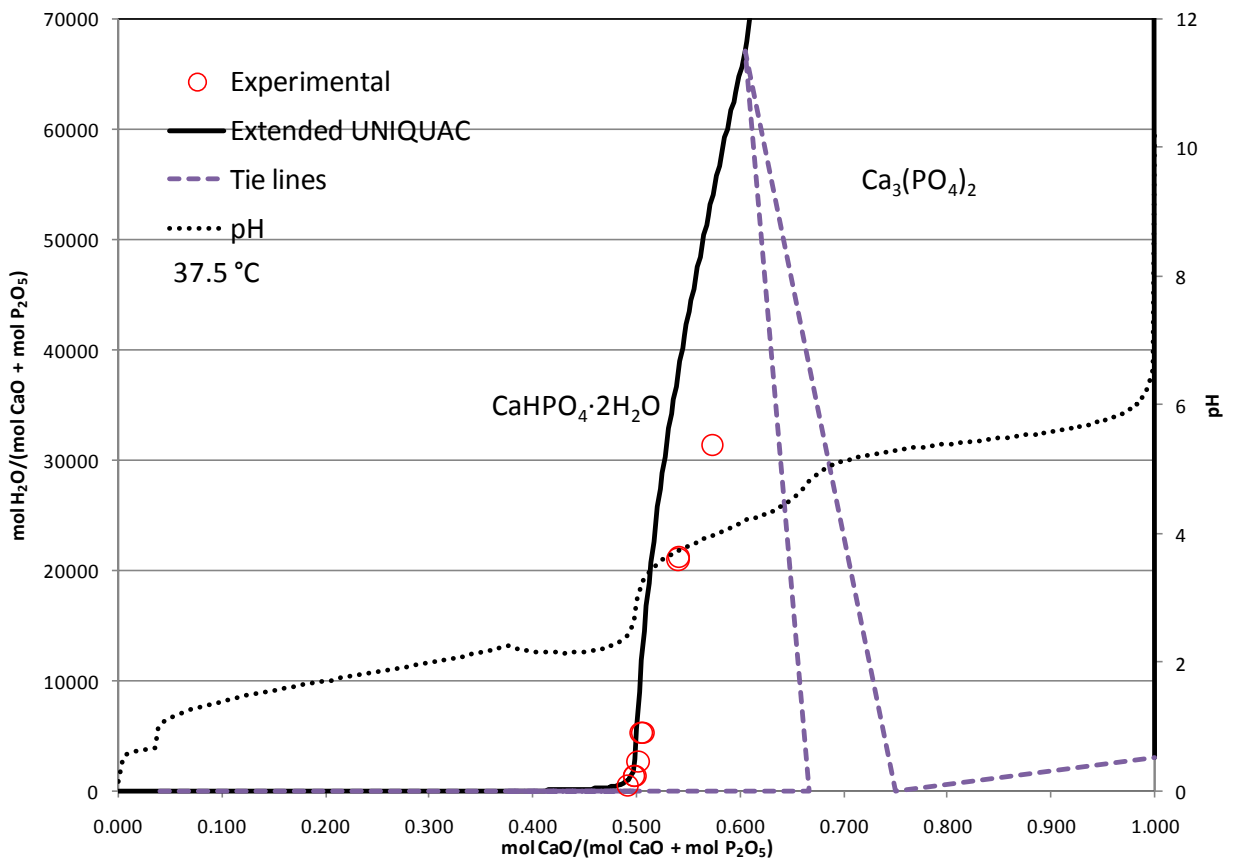


Figure 23: Opløselighedsisoterm i $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ systemet ved $37.5\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for dicalciumfosfat dihydrat, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

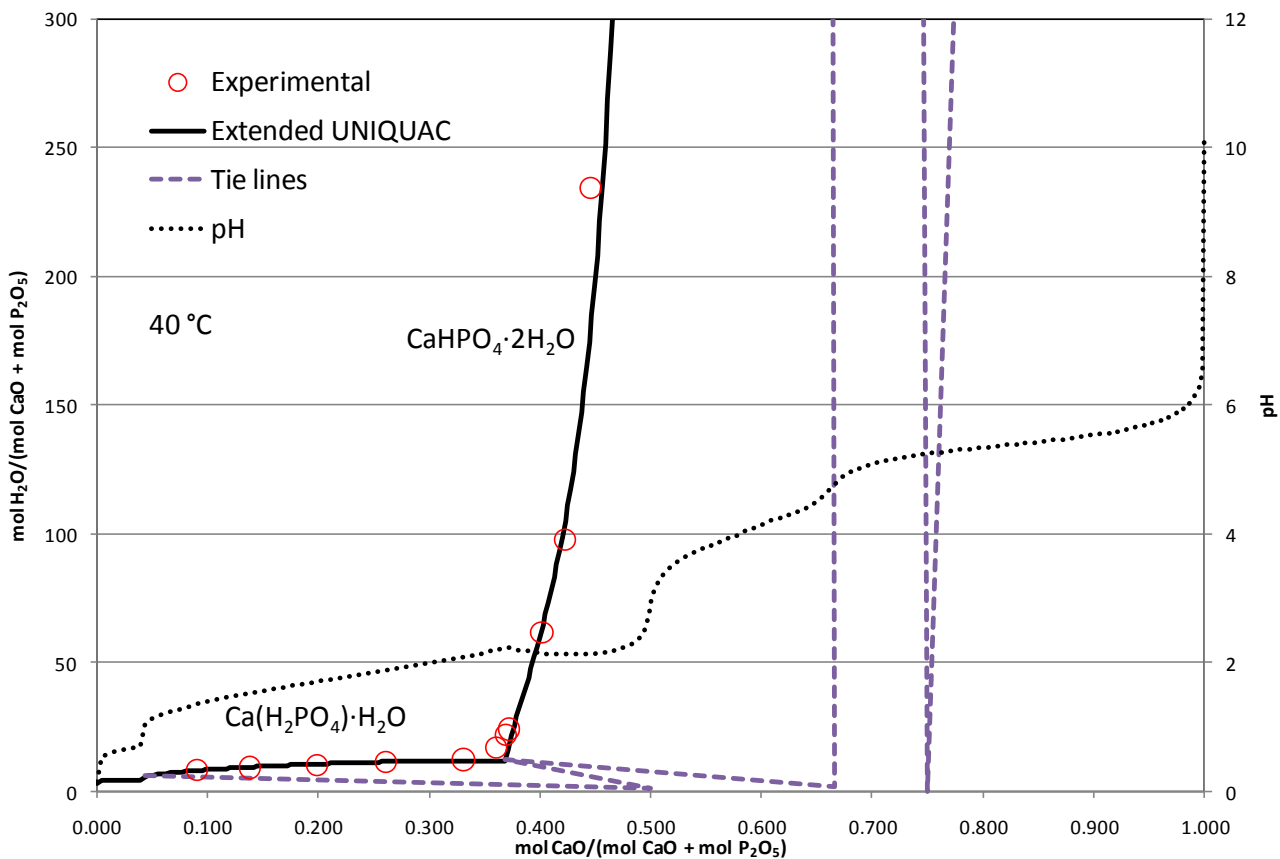


Figure 24: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved $40\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for monocalciumfosfat monohydrat og dicalciumfosfat dihydrat.

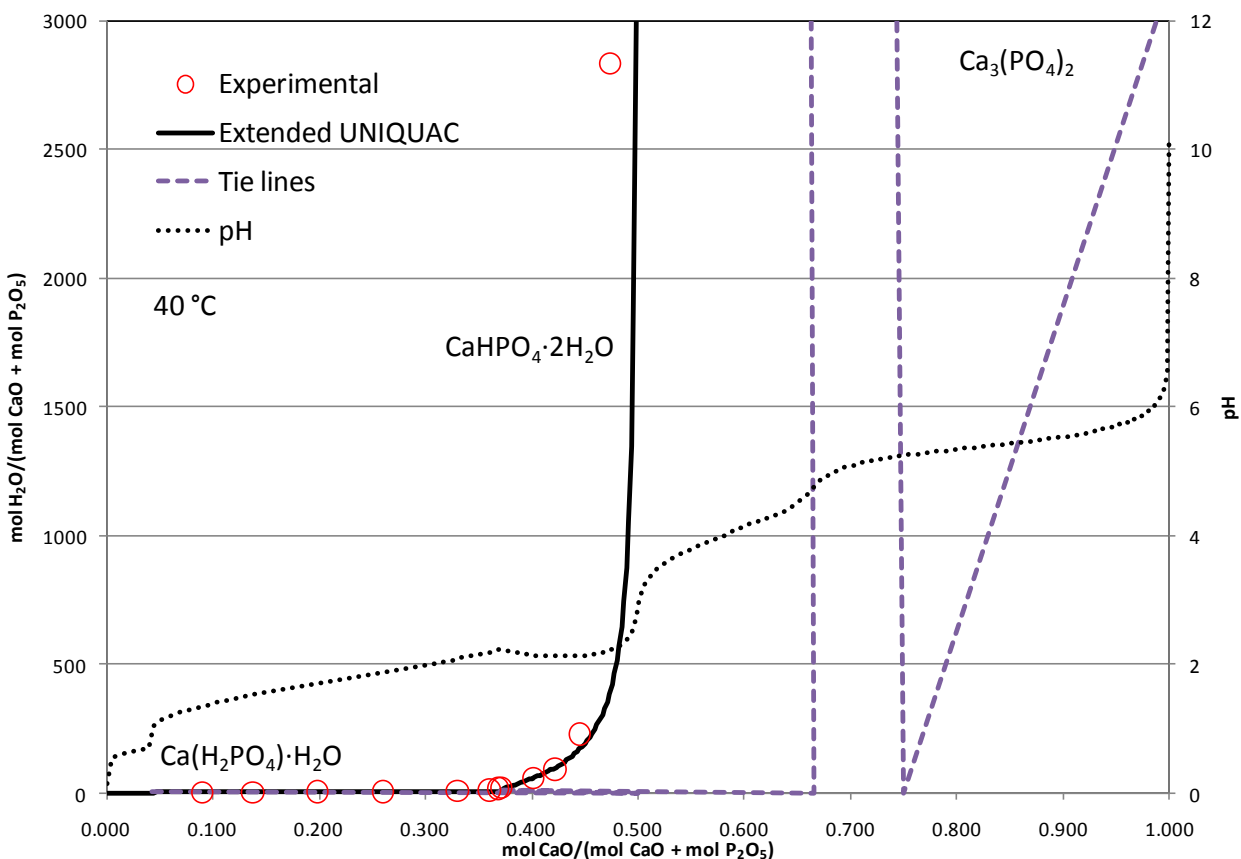


Figure 25: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved $40\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for dicalciumfosfat dihydrat.

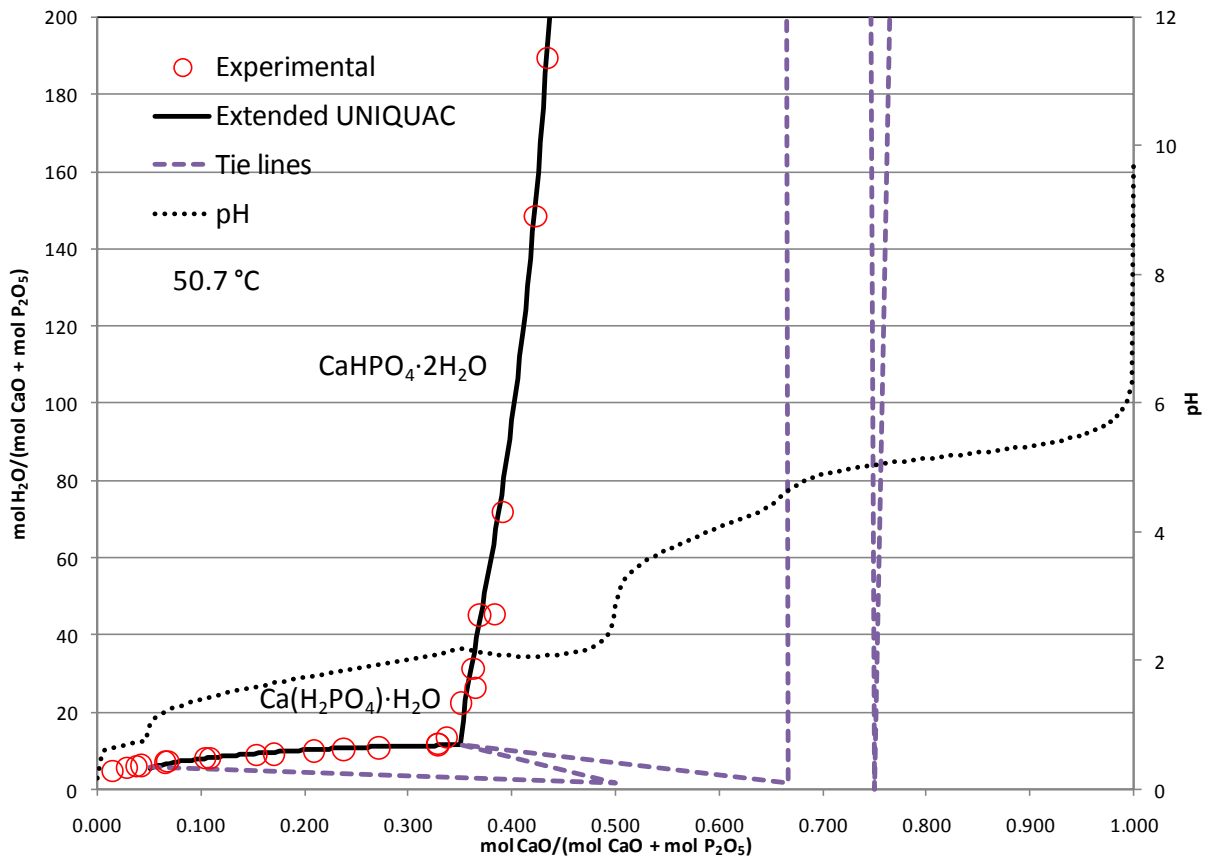


Figure 26: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved $50.7\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for monocalciumfosfat monohydrat og dicalciumfosfat dihydrat.

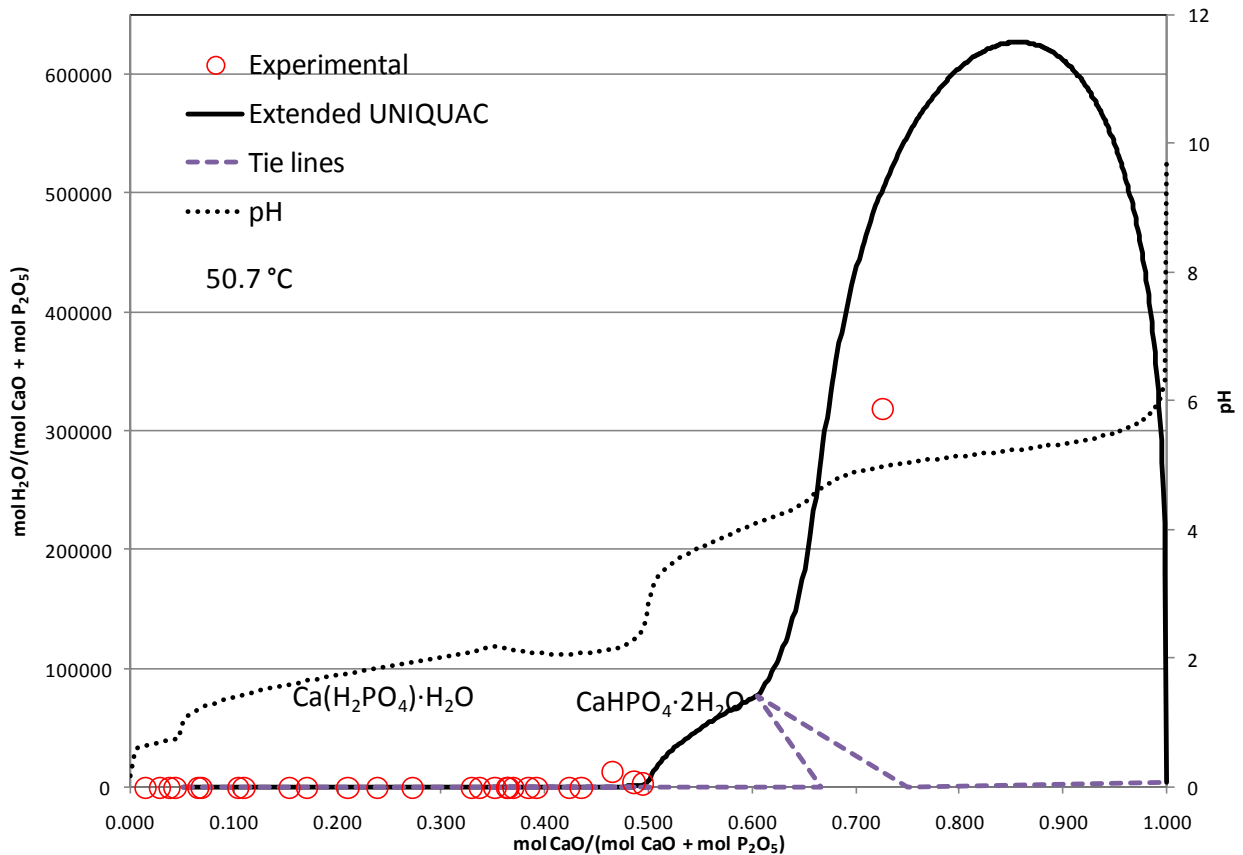


Figure 27: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved $50.7\text{ }^\circ\text{C}$.

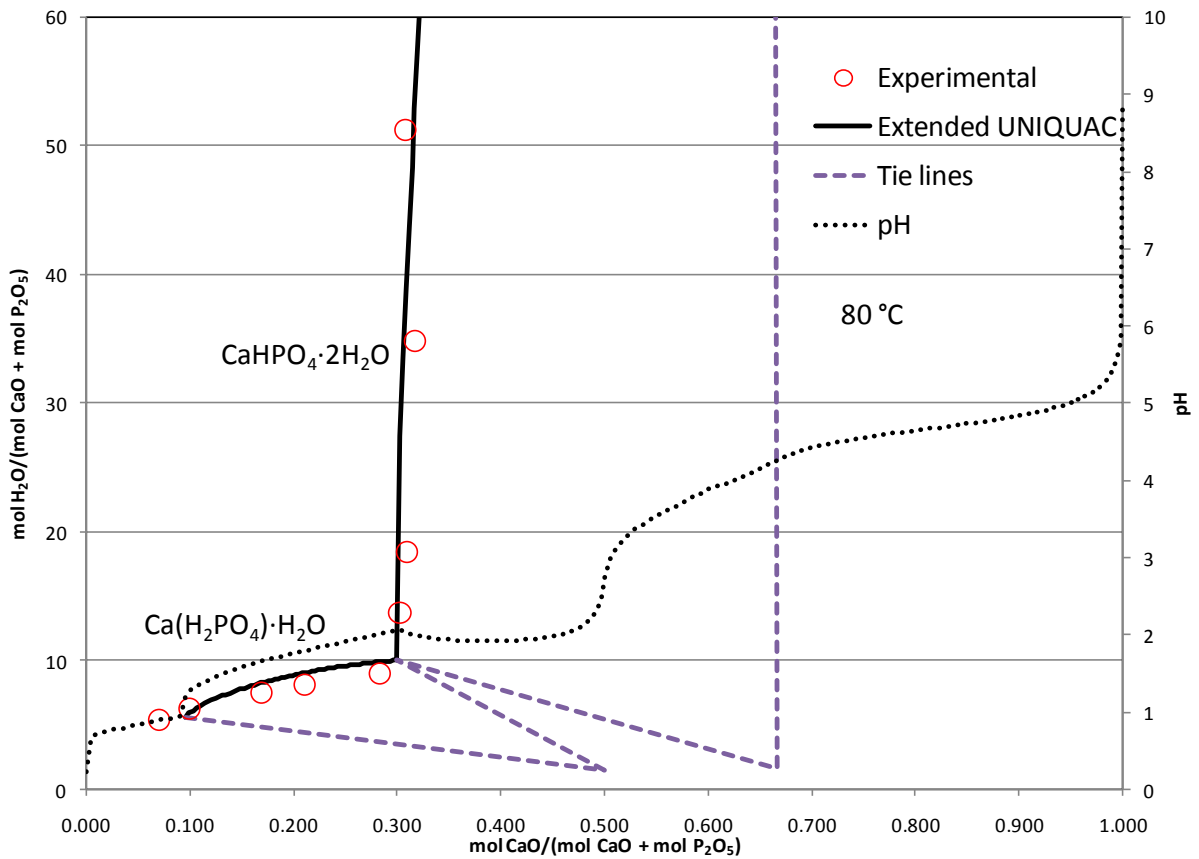


Figure 28: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved $80\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for monocalciumfosfat monohydrat og dicalciumfosfat dihydrat.

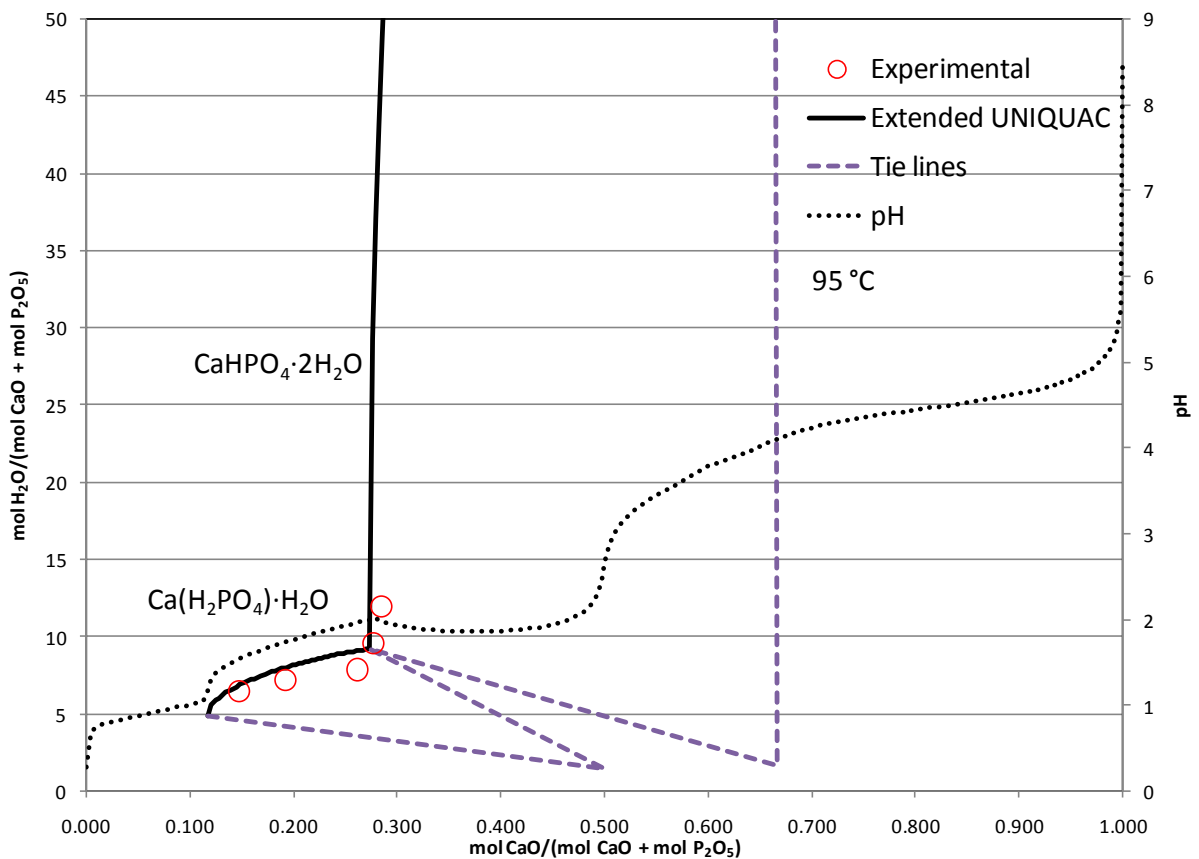


Figure 29: Opløselighedsisoterm i $P_2O_5 - CaO - H_2O$ systemet ved $95\text{ }^\circ\text{C}$. Detalje vedrørende intervallet for monocalciumfosfat monohydrat og dicalciumfosfat dihydrat.

Resultater af parameterestimeringen vises også i form af en række fasediagrammer for følgende binære systemer:

- Fosforsyre – vand systemet ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$), Figure 30. Det ses at opløselighedskurven for fosforsyre er retroflex, det vil sige at man ved temperaturer mellem 23 og 28°C har tre tal for opløseligheden af fosforsyre.
- Mononatriumfosfat – vand systemet ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), Figure 31
- Dinatriumfosfat – vand systemet ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), Figure 32
- Trinatriumfosfat – vand systemet ($\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), Figure 33
- Monokaliumfosfat – vand systemet ($\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), Figure 34
- Dikaliumfosfat – vand systemet ($\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), Figure 35
- Trikaliumfosfat – vand systemet ($\text{K}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), Figure 36

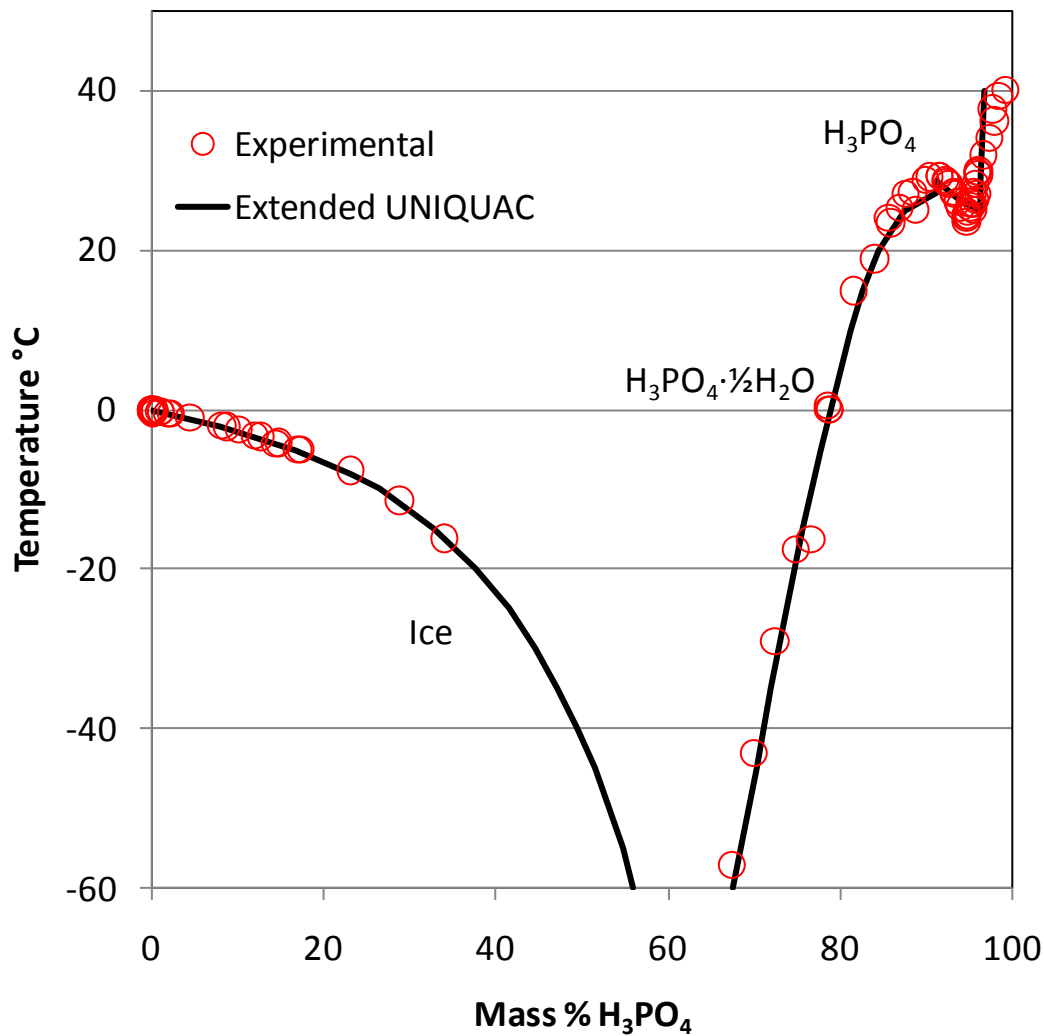


Figure 30: Opløselighedskurve for fosforsyre i temperaturintervallet fra -60 til 40 °C.

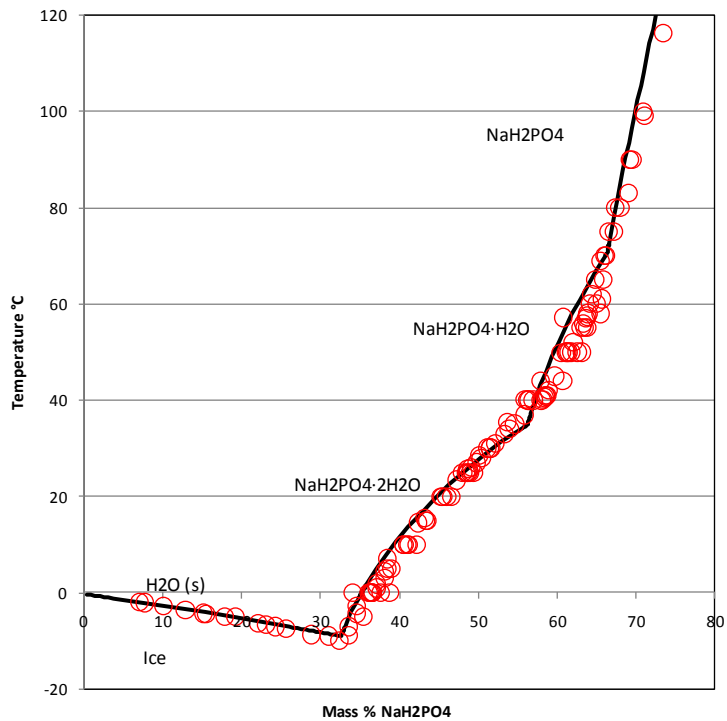


Figure 31: opløseligheden af mononatriumfosfat fra -10 til 120 °C

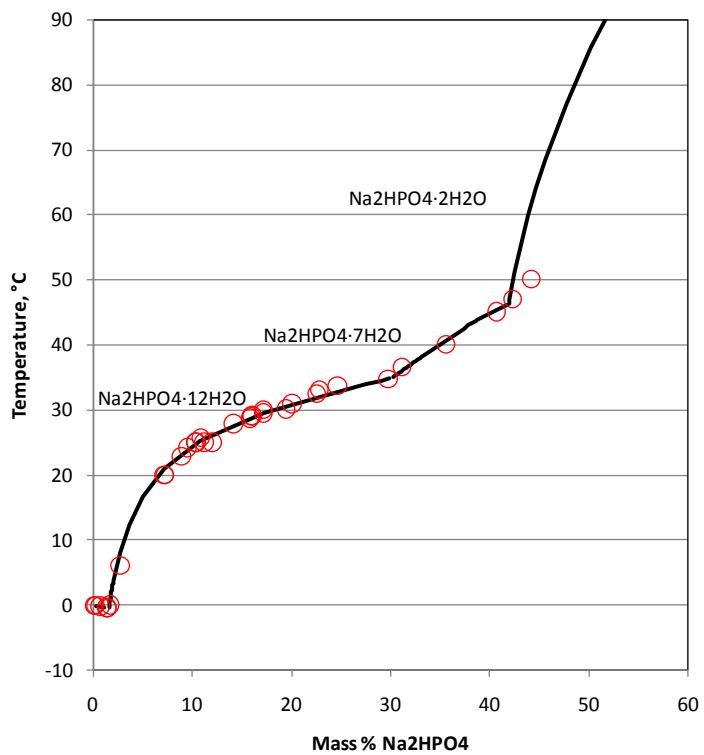


Figure 32: Opløseligheden af dinatriumfosfat ved temperaturer fra -5 til 90 °C

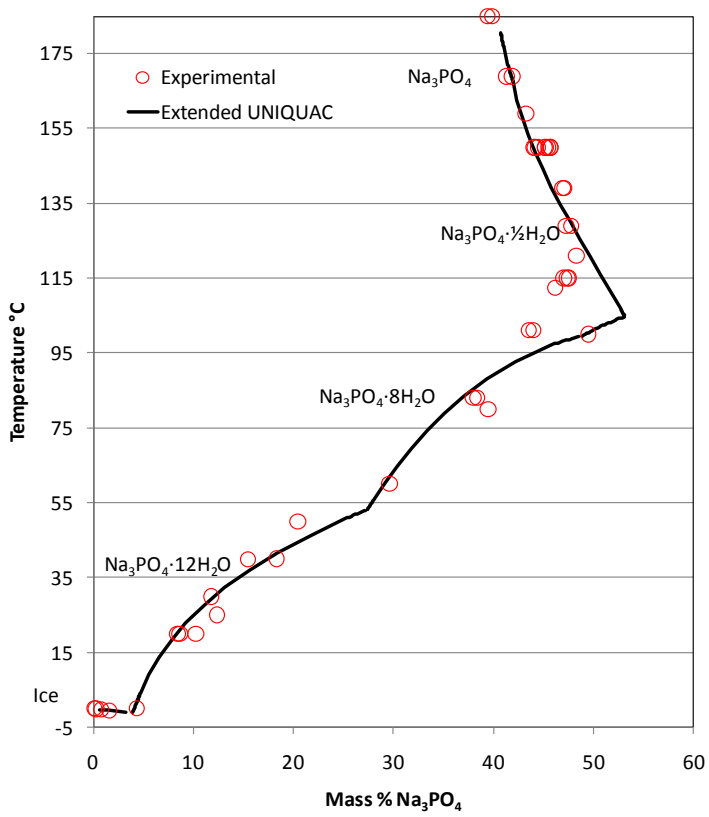


Figure 33: Opløseligheden af trinatriumfosfat fra -5 til 190 °C

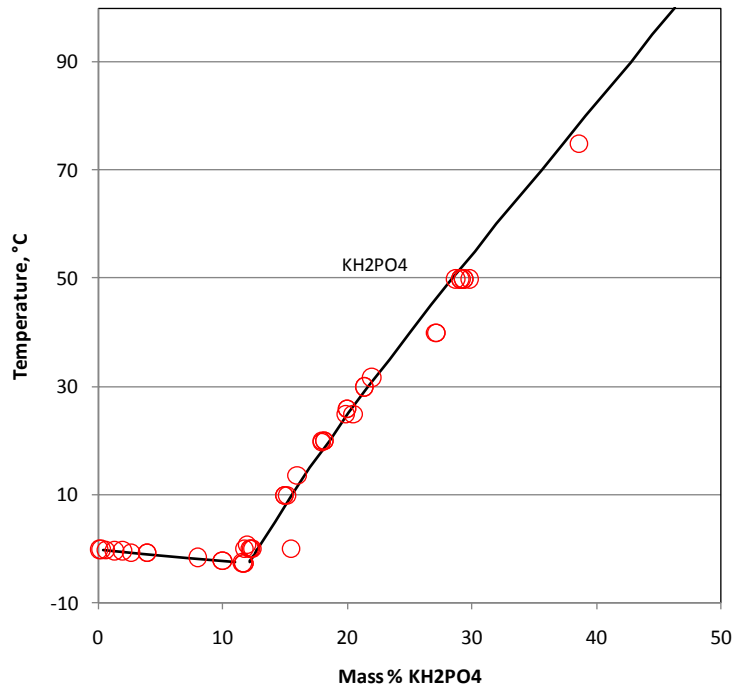


Figure 34: Opløseligheden af monokaliumfosfat fra -10 til 100 °C

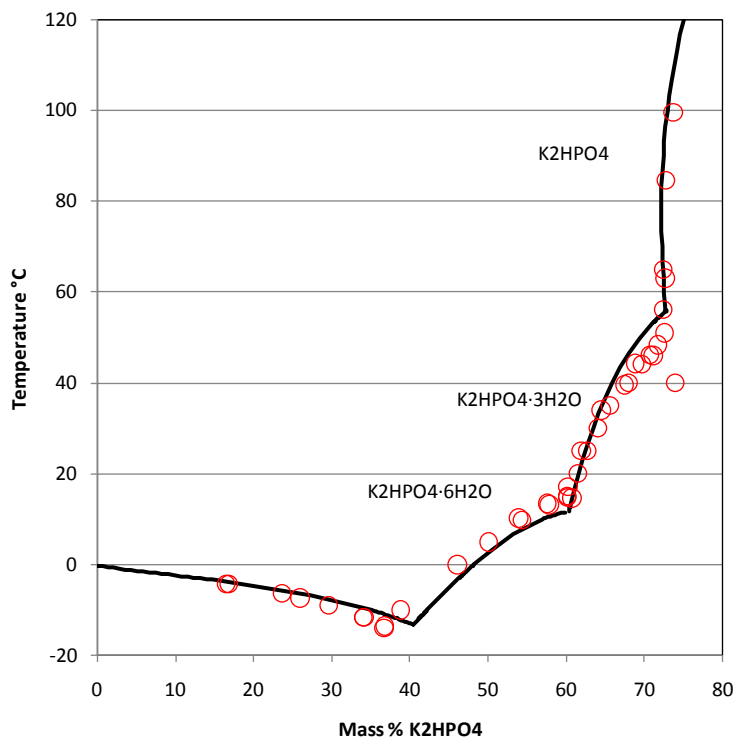


Figure 35: Opløseligheden af dikaliumfosfat ved temperaturer fra -15 til 120 °C

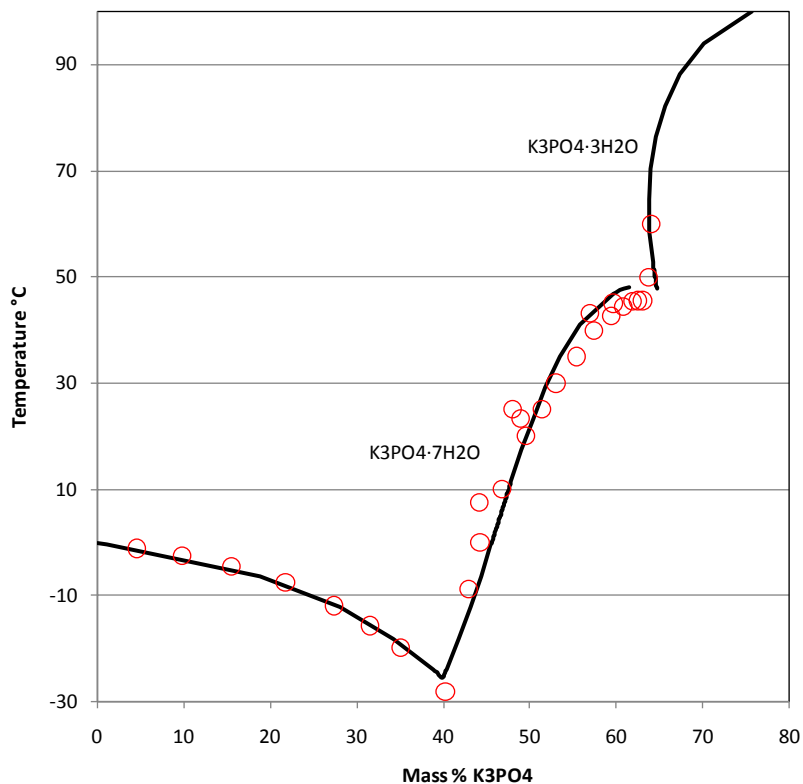


Figure 36: Opløseligheden af trikaliumfosfat i temperaturintervallet fra -30 til 100 °C

I det følgende vises også nogle fasediagrammer for ternære systemer. I systemet Na₂HPO₄ – K₂HPO₄ – H₂O dannes der et dobbeltsalt ved temperaturer under 40 °C. Dette er illustreret i Figure 37 og i Figure 38.

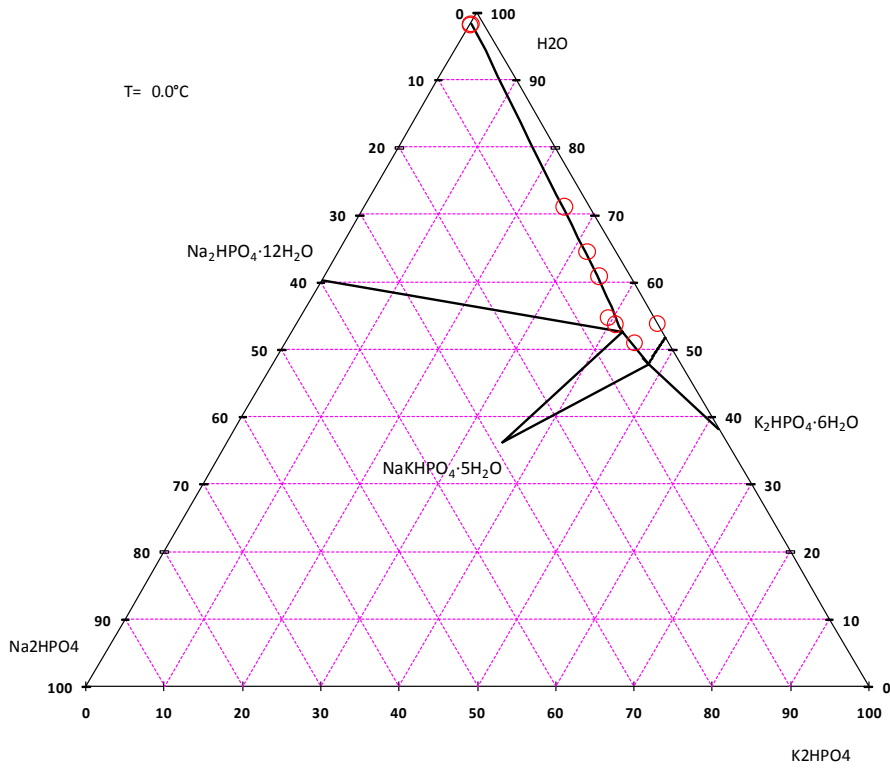


Figure 37: Opløselighedsisoterm ved 0°C for dinatriumfosfat – dikaliumfosfat – vand systemet. Dobbelsaltet $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ er stabilt ved denne temperatur.

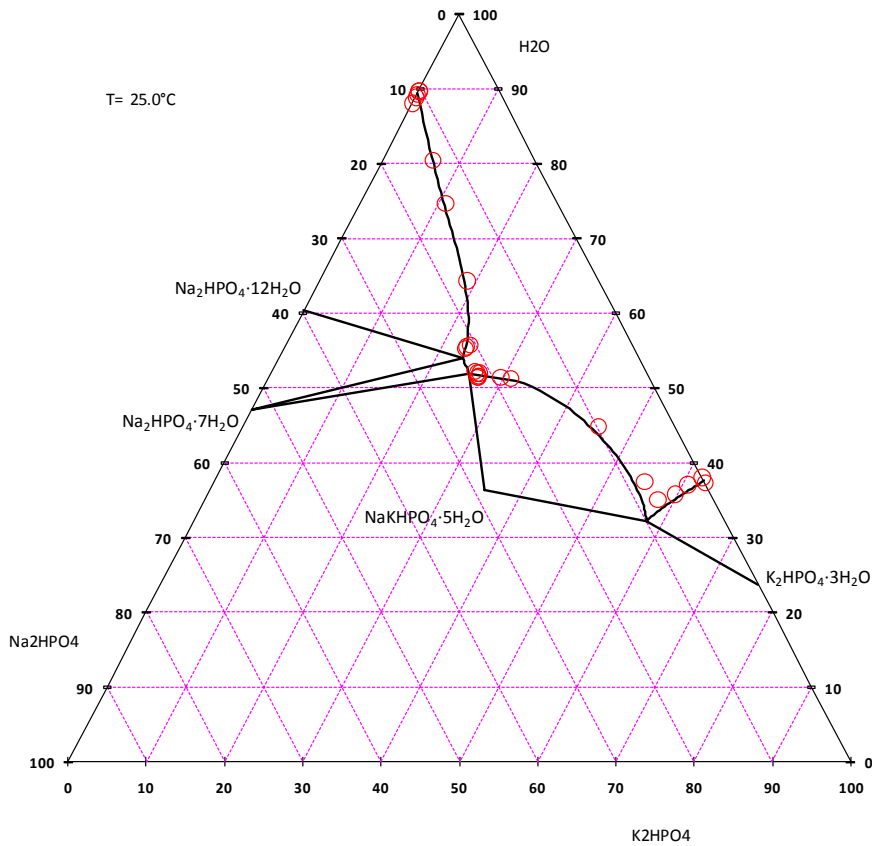


Figure 38 Opløselighedsisoterm ved 25°C for dinatriumfosfat – dikaliumfosfat – vand systemet. Dobbelsaltet $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ er stabilt ved denne temperatur.

Opløseligheden af gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ af hemihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ og af anhydrit, CaSO_4 påvirkes af tilstedeværelsen af fosforsyre. Effekten kommer sandsynligvis på grund af at sulfationer ændres til hydrogensulfationer i dette miljø. Dette er illustreret i Figure 39 der gælder ved 25 °C og i Figure 40 der gælder ved 80 °C.

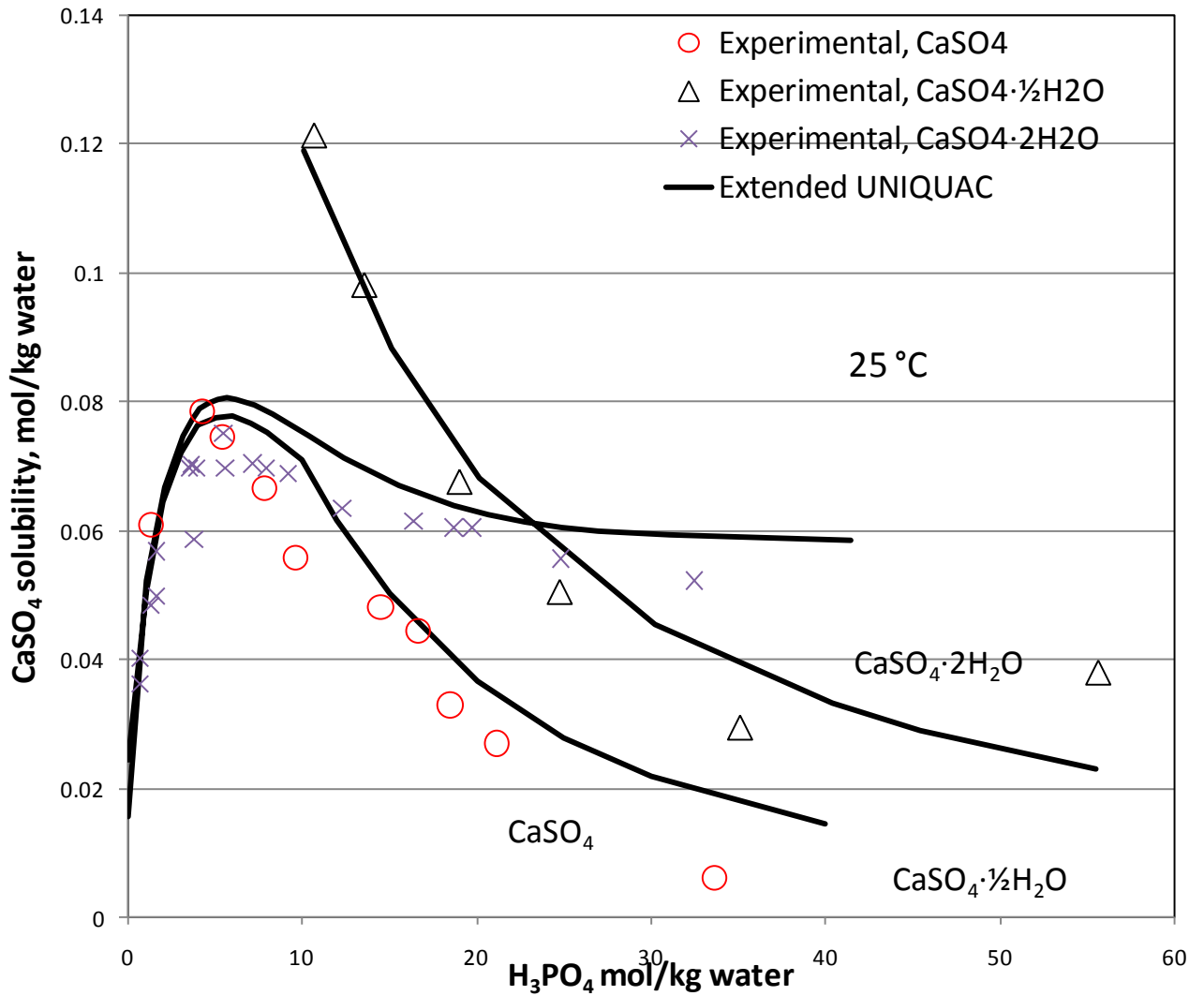


Figure 39: Opløseligheden af gips, hemihydrat og anhydrite ved 25 °C som funktion af den tilsatte mængde fosforsyre.

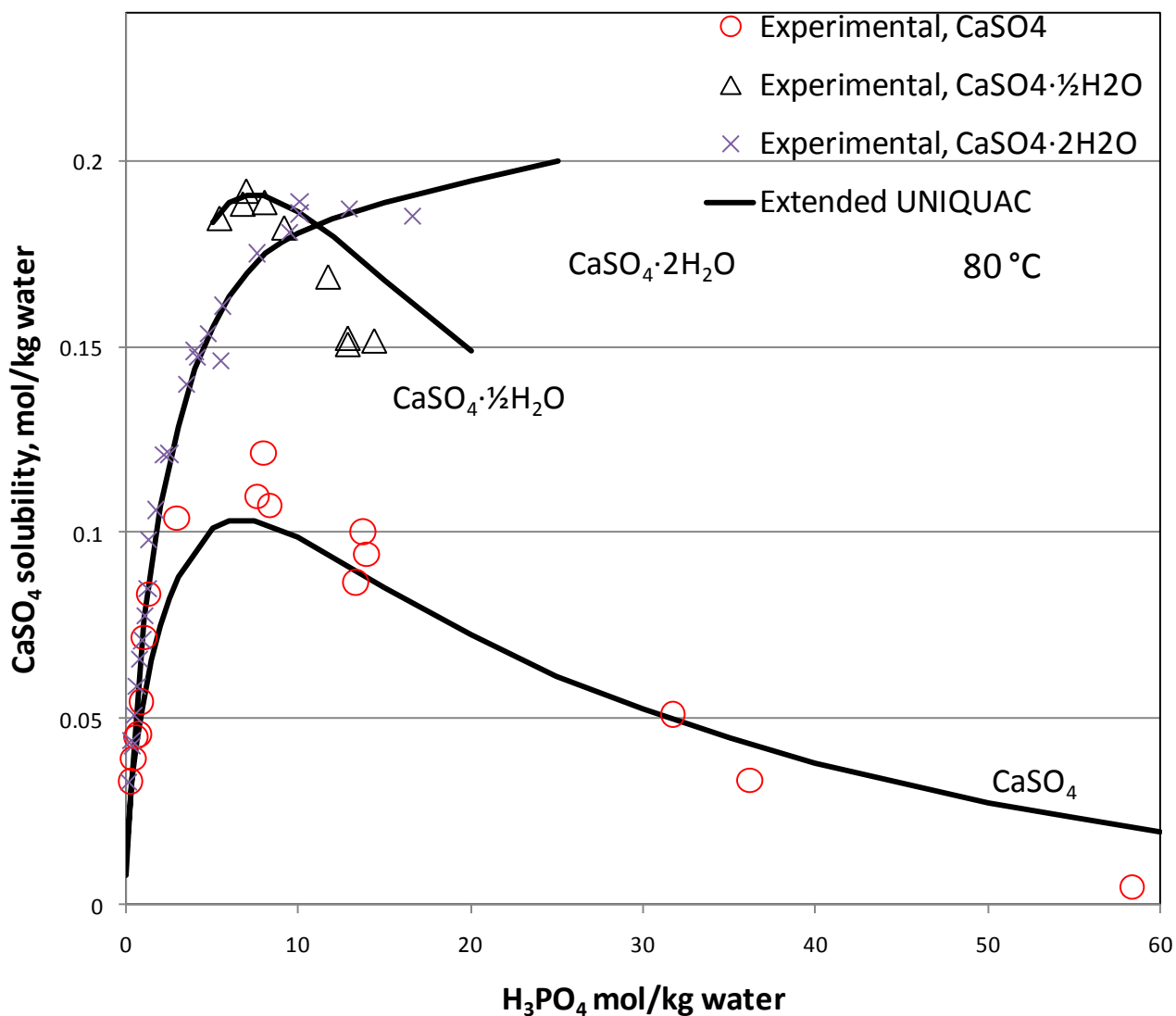


Figure 40: Opløseligheden af gips, hemihydrat og anhydrite ved 80 °C som funktion af den tilsatte mængde fosforsyre.

Beregning af pH

Beregning af pH bliver foretaget i programmet som $-\log_{10}(a_{H^+})$. Overensstemmelsen mellem beregnede og målte pH værdier fremgår af Figure 41. De fleste af de målte værdier gælder pH i de primære standarder der bruges til at definere pH. Disse opløsninger er typisk bufferopløsninger bestående af ganske fortyndede natriumcarbonat-natriumbicarbonatopløsninger eller monokaliumfosfat-dinatriumfosfatopløsninger. Nogle af de målte pH værdier fra Figure 41 gælder koncentrerede fosforsyreopløsninger med pH lavere end nul. Desværre er der ikke mange målte pH værdier for koncentrede opløsninger at finde i litteraturen.

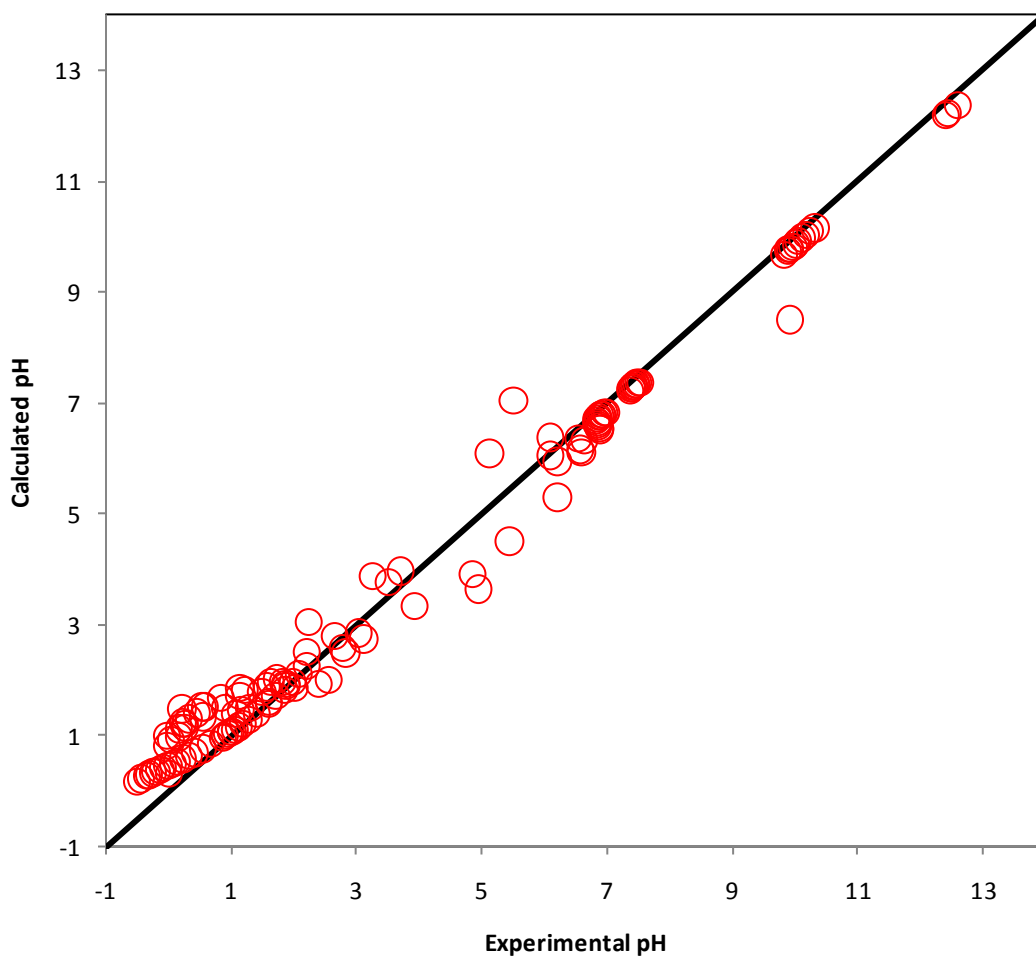


Figure 41: Beregnede pH værdier som function af målte pH værdier. Ved fuld overensstemmelse mellem beregnede og målte værdier vil alle punkter ligge på den indtegnede diagonal.

Konklusion

I dette projekt er modelparametre for en termodynamisk model til beskrivelse af ligevægtsforhold i systemer bestående af H_2O , $-(\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}) - (\text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{CO}_2, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-})$ som hovedkomponenter blevet bestemt. I denne rapport er det vist at modellen med stor nøjagtighed kan reproducere de data der er anvendt til bestemmelse af parametre i modellen. Et stort antal eksperimentelle data blev anvendt i dette arbejde. Modellen anses derfor som værende velegnet til at beskrive faseforhold i opløsninger indeholdende ovenstående ioner. Hvis flere eksperimentelle data dukker op i løbet af dette projekt vil det løbende blive afprøvet om disse data er i overensstemmelse med modellens forudsigelser. Hvis nye data kan anvendes til at forbedre modellen yderligere vil dette blive gjort og en ny version af programmet IVCKEM*.DLL blive genereret.