

Kinetika izluživanja kalcija iz dolomita

KUI – 13/2011
Prispjelo 8. lipnja 2010.
Prihvaćeno 2. svibnja 2011.

S. Hoda,^{a*} Sh. Rashani,^b M. Shaqiri,^c M. Sadiku,^d i A. Azizi^e

^{a,b,d,e} Fakulteti i Xehetarisë dhe Metalurgjisë, Departamenti i Teknologjisë p. p. Mitrovicë

^{a,c} Kolegji për Studime “UBT” rr. Emshiri p. n. 10 000 Prishtinë

Magnezijev oksid dobiva se preradom magnezitne rude, a tijekom procesa potrebno je smanjiti udjel primjesa koje kvare vatrostalne značajke konačnog proizvoda. S obzirom na to da se ležišta magnezita sve više eksploatiraju te su u velikoj mjeri i iscrpljena, povećava se potreba za proizvodnjom magnezijeva oksida na bazi drugih minerala magnezija, posebice dolomita, koji je široko rasprostranjen, lako se eksploatira i u većini slučajeva sadrži malo primjesa. U ovom radu istražena je kinetika izluživanja kalcija iz dolomita otopinom magnezijeva nitrata. Istražen je utjecaj: temperature, masenog udjela magnezijeva nitrata u otopini, veličine čestica dolomita i vremena izluživanja na svojstva dobivena proizvoda. Tijek izluživanja opisan je primjenom odgovarajućih kinetičkih jednadžbi. Određeni su pripadni koeficijenti brzine reakcije, njihova ovisnost o temperaturi te energija aktivacije prema Arrheniusu.

Ključne riječi: *Dolomit, magnezit, onečišćivači, magnezijev nitrat, izluživanje, okoliš*

Uvod

Magnezijev oksid ima široku primjenu u industriji, a upotrebljava se pri proizvodnji umjetnih gnojiva, kao punilo pri proizvodnji gume, plastičnih masa i papira, za proizvodnju magnezija, te oblikovanih i neoblikovanih visokovatortalnih materijala na osnovi magnezijeva oksida. S obzirom na to da se ležišta magnezita sve više eksploatiraju, u velikoj su mjeri već iscrpljena. Stoga se povećava potreba za proizvodnjom magnezijeva oksida na bazi drugih minerala magnezija, od kojih je svakako vrlo zanimljiv dolomit koji je široko rasprostranjen i vrlo se lako eksploatira te u većini slučajeva sadrži male količine primjesa drugih minerala.

Postupak dobivanja magnezijeva oksida iz dolomita pomoću otopine magnezijeva nitrata sastoji se od sljedećih operacija:

1. Usitnjavanje i klasiranje dolomita
2. Dekarbonatizacija dolomita žarenjem prema reakciji:
 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaO} + 2 \text{CO}_2$
3. Hidratacija kalcijeva oksida i izluživanje kalcija prema reakcijama:
 $\text{MgO} \cdot \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$
 $\text{MgO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
4. Filtriranje suspenzije i ispiranje filter-kolača.

Cilj istraživanja opisanih u ovome radu bio je određivanje optimalnih uvjeta provedbe reakcije izluživanja kalcija iz dolomita. Na taj je način moguće pripremiti kvalitetan proizvod, visokovatortalni magnezijev oksid, MgO, naravno uz uvjet da su i prethodne tehnološke operacije korektno izvedene.

Eksperimentalni dio

Uzorkovanje

Za istraživanja kinetike izluživanja kalcija iz dolomita otopinom magnezijeva nitrata, kao polazni materijal upotrijebljen je dolomitni kamen iz ležišta “Beli kamen” u Strezovicima. U laboratoriju je uzorak dolomitnog kamena (50 kg) drobljen pa zatim prosijan na klase veličine čestica $d = 0,25 - 0,5 \text{ mm}$, $0,5 - 1 \text{ mm}$ i $1 - 2 \text{ mm}$. Prašina s prosijanog materijala uklonjena je pranjem destiliranom vodom nakon čega je uzorak osušen na sobnoj temperaturi.

Analiza uzorka

Kemijski sastav rude dolomita određen je volumetrijskom i gravimetrijskom metodom u skladu s protokolom JUS B. D8. 225, i prikazan je u tablici 1.

Tablica 1 – Kemijski sastav rude dolomita

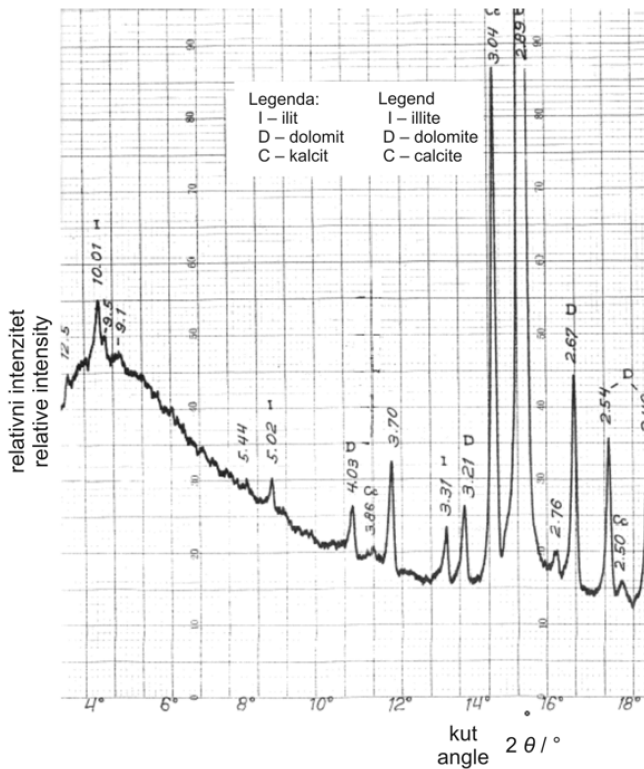
Table 1 – Chemical composition of dolomite ore

Gubitak žarenjem / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
48,20	0,52	0,22	0,12	30,02	20,92

Rendgenskom difrakcijskom analizom (difraktometar Philips PW 1051 s goniometrom PW 1050, Njemačka) identificirani su minerali dolomit i kalcit, dok se u tragovima pojavljuje i mineral ilit (slika 1).

Kemijski sastav dolomitnog vapna dobivenog dekarbonatizacijom rude dolomita žarenjem tri sata na temperaturi 1223 K, prikazan je u tablici 2.

* Autor za dopisivanje: dr. Selver Hoda, L.e Universitetit nr 2, Prishtinë, e-pošta: selverhoda@hotmail.com, tel.: ++381 512-433, ++377 45 808-808



Slika 1 – Rendgenski difraktogram rude dolomita
Fig. 1 – X-ray diffractogram of dolomite ore

Tablica 2 – Kemijski sastav dolomitnog vapna
Table 2 – Chemical composition of dolomite lime

Gubitak žarenjem / % Ignition loss / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
–	1,00	0,44	0,23	57,95	40,38

Radi određivanja optimalne temperature dobivanja dolomitnog vapna visoke aktivnosti, frakcija veličine čestica $d = 0,5 - 1$ mm žarena je na temperaturama 1223 K, 1273 K i 1323 K, u trajanju od 3 h. Relativna aktivnost dobivenog dolomitnog vapna ocijenjena je na temelju brzine hidratacije, odnosno temperature suspenzije dobivene miješanjem 50 ml destilirane vode s po 10 g pojedinih uzoraka, nakon 1, 2, 3, 4 i 5 min (početne temperature vode i pojedinih uzoraka iznosile su 293 K). Na taj je način za daljnja istraživanja odabrana temperatura žarenja dolomita od 1223 K u trajanju od 3 h.

Svojstva uzorka dolomitnog vapna dobivenog žarenjem (frakcija dolomitne rude veličine čestica $d = 0,5 - 1$ mm), na temperaturi od 1223 K, u trajanju od 3 h su:

- gustoća, $\rho = 3,55$ g cm⁻³
- obujamska masa, $\rho_v = 1,922$ g cm⁻³
- ukupna poroznost, $\varphi_p = 46,003$ %
- nasipna gustoća, $\rho_b = 0,86$ g cm⁻³

Gustoća, obujamska masa i ukupna poroznost uzoraka određeni su živinim porozimetrom, dok je nasipna gustoća određena piknometrom.

Ispitivanjima svjetlosnim mikroskopom utvrđeno je da pri dekarbonatizaciji dolomita na temperaturama do 1273 K ne dolazi do trajne promjene obujma niti do loma čestica. Lom čestica i promjena obujma javljaju se tek iznad 1273 K.

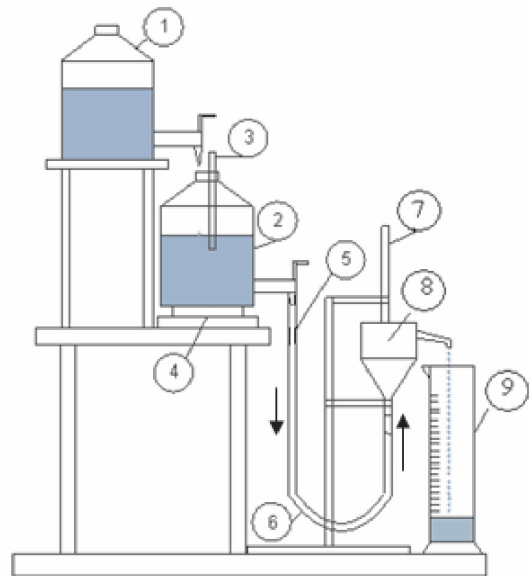
Izluživanje dolomitnog vapna

Ispitan je utjecaj sljedećih čimbenika na proces izluživanja kalcija iz dolomitnog vapna: utjecaj temperature (298 K, 313 K i 328 K), utjecaj otopina različitog masenog udjela magnezijeva nitrata ($w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 10$ %, 15 % i 20 %) i promjer čestica čvrste faze (frakcija veličine čestica, $d = 0,25 - 0,5$ mm, 0,5 – 1 mm i 1 – 2 mm).

U svim ispitivanjima masa uzorka iznosila je 2 g, a pripravljena je žarenjem dolomitne rude na temperaturi 1223 K tijekom 3 h. Izluživanje dolomitnog vapna otopinom magnezijeva nitrata obavljeno uz obujamski protok od 25 ml min⁻¹, a trajanje izluživanja iznosi: 10, 30, 60, 100 i 150 min.

Aparatura i tijek izvođenja eksperimenata

Shema aparature za izluživanje dolomitnog vapna² uz stalni protok termostatisane otopine magnezijeva nitrata prikazana je na slici 2.



Slika 2 – Shema aparature za izluživanje kalcija otopinom magnezijeva nitrata: (1) boca s otopinom magnezijeva nitrata, (2) boca s termostatisanom otopinom magnezijeva nitrata, (3) živin termometar za kontrolu temperature otopine Mg(NO₃)₂, (4) magnetska miješalica s grijanjem, (5) sapnica promjera $d = 0,5$ mm, (6) polietilensko crijevo, (7) živin termometar za mjerenje temperature otopine Mg(NO₃)₂, (8) lijevak s nadgradnjom i (9) menzura

Fig. 2 – Schematic view of apparatus for leaching dolomitic lime by magnesium nitrate solution: (1) bottle with a solution of magnesium nitrate, (2) thermostated bottle with a solution of magnesium nitrate, (3) mercury thermometer for Mg(NO₃)₂ temperature control, (4) hot plate magnetic stirrer, (5) nozzle diameter $d = 0.5$ mm, (6) polyethylene hose, (7) mercury thermometer for measuring temperature of Mg(NO₃)₂ solution, (8) superstructure and the funnel with (9) cylinders

Aparatura se sastoji od boce s otopinom magnezijeva nitrata (1) kojom se dopunjava boca s termostatiranom otopinom magnezijeva nitrata (konstantne razine, obujma 2,5 litara) (2). Termostatirana otopina magnezijeva nitrata neprekidno se miješa na magnetskoj miješalici uz istodobno grijanje te se preko sapnica promjera 0,5 mm ispušta kroz nadograđeni lijevak u menzuru (9), pri visinskoj razlici razine u boci (2) i lijevku (8) od 75 cm. U lijevak je ugrađena mrežica s kvadratnim otvorima dimenzija $0,2 \times 0,2$ mm i u njemu se stalno nalazi 190 ml otopine magnezijeva nitrata. Termostatirana magnetska miješalica (4) miješa i održava zadanu temperaturu otopine magnezijeva nitrata (2).

Prije početka eksperimenta boce (1) i (2) (slika 2) napune se otopinom magnezijeva nitrata određenog masenog udjela i povežu se međusobno i s nadograđenim lijevkom te se otopina u boci (2) miješa i termostatira na zadanu temperaturu. Zatim se otopina (2) propušta kroz polietilensko crijevo promjera $d = 0,5$ mm, da bi se punio lijevak s nadgradnjom te preko njega i menzura (9). Otopina protječe kroz lijevak sve dok se ne postigne ustaljeno stanje, tj. zadata temperatura otopine magnezijeva nitrata u lijevku za ispiranje dolomitnog vapna. Pri tome se otopina ispuštena iz boce (2) nadoknađuje do konstantne razine otopinom iz boce (1).

Pri postizanju zadane temperature otopine magnezijeva nitrata u lijevku s nadgradnjom, protok otopine se zaustavi zatvaranjem pipca na boci (2) te se u nadgradnju lijevka – na mrežicu, u vremenu od 10 s pažljivo sipa uzorak dolomitnog vapna u jednom sloju čestica. Eksperiment započinje odmah po uspostavi protoka otopine magnezijeva nitrata (2). Nakon određenog vremena ispiranja protok otopine magnezijeva nitrata se zaustavi zatvaranjem pipca na boci (2) te se uzima uzorak izluženog dolomitnog vapna pomoću polietilenske lopatice i ispire acetonom preko filter-papira na lijevku za filtriranje kako bi se prekinulo izluživanje i otklonili ostaci topljivih soli. Potom se uzorak suši na 378 K u sušioniku, odvoji od filter-papira, žari na 1223 K i usitni za daljnju analizu.

Tijekom cijelog eksperimenta otopina magnezijeva nitrata može slobodno teći između zrna čvrste faze, a da ih pri tome ne odnosi sa sobom, što se moglo primijetiti vizualno i povremenim filtriranjem sadržaja menzure (9). Na taj su način u eksperimentu ostvareni uvjeti izluživanja kao u protočnom reaktoru.

Rezultati i rasprava

Proces izluživanja kalcija iz dolomitnog vapna otopinom magnezijeva nitrata u aparaturi (slika 2) moguće je opisati modelom protočnog reaktora,¹¹ jer se koncentracija reaktanta u kapljevitoj fazi ne mijenja tijekom procesa. Na taj način ispunjen je jedan od glavnih preduvjeta pri izvođenju kinetičkih jednadžbi.

Eksperimentalni rezultati su tumačeni na osnovi:

- ovisnosti brzine izluživanja kalcija o temperaturi, udjelu magnezijeva nitrata u otopini i promjeru čestica čvrste faze,
- primjene kinetičkih jednadžbi na temelju kojih se izračunavaju koeficijenti brzine reakcije,
- određivanja ovisnosti koeficijenta brzine reakcije o temperaturi,
- određivanja energije aktivacije.

Ovisnost brzine izluživanja kalcijeva oksida o temperaturi, udjelu magnezijeva nitrata u otopini i rasponu promjera čestica čvrste faze određena je na osnovi kemijske analize zaostalog CaO u pojedinim uzorcima nakon određenog razdoblja izluživanja (tablica 3).

Stvarno izluživanje (S) kalcija iz dolomitnog vapna je ukupan stupanj izluživanja koji se utvrđuje kemijskim analizama. Korigirano izluživanje (K) predstavlja stvarno izluživanje umanjeno za dio uzorka koji reagira tijekom prvih nekoliko sekundi po dodatku dolomitnog vapna na mrežicu lijevka (slika 2), tijekom kojih dolazi do kvašenja uzorka odnosno ulaska otopine magnezijeva nitrata u pore.

Opis mehanizma reakcije

Dekarbonizacijom dolomita nastaje vrlo porozno dolomitno vapno velike specifične površine. Nekoliko sekundi nakon što uzorak dođe u doticaj s otopinom magnezijeva nitrata pore se ispune otopinom te se reakcija zbiva u cijelom obujmu zrna uz vrlo brzu hidrataciju pretežito kalcijeva oksida i veliko lokalno povišenje temperature. Reakcija se u unutrašnjosti zrna zaustavlja nakon što je sav dostupan magnezijev nitrat potrošen na nastajanje kalcijeva nitrata. Početna faza reakcije ne može se opisati kinetičkim jednadžbama (koje se primjenjuju na reakcije na međupovršini čvrsto/kapljevito kontrolirane prijenosom tvari) niti se uzorak može dovoljno brzo izdvojiti iz reakcijske smjese i isprati te kemijskom analizom odrediti točan sastav. Korigirani stupanj izluženja je razlika ukupnog stupnja izluženja (utvrđenog kemijskom analizom) i dijela uzorka koji je reagirao u početnoj fazi reakcije. Magnezijev nitrat za daljnju reakciju dolazi iz otopine koja teče oko zrna dolomitna vapna. Sada se reakcija zbiva na granici između čvrste i kapljevite faze i polako napreduje od površine u dubinu zrna. Vanjska specifična površina zrna na kojoj se događa ova reakcija je reda veličine $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$, puno manje od specifične površine uzorka prije reakcije. Budući da se geometrija zrna i maseni udjel magnezijeva nitrata u otopini ne mijenjaju tijekom druge faze reakcije, ispunjeni su uvjeti za primjenu kinetičkih jednadžbi na osnovi korigiranog stupnja izluženja.

Za uzorke dolomitnog vapna mase 2 g, računajući s 10 %-tnom otopinom magnezijeva nitrata gustoće $1,076 \text{ g cm}^{-3}$ na 298 K, masa izluženog kalcijeva oksida (računato kao CaO) u početku odvijanja reakcije iznosila je 0,0195 g.

Promjena količine kalcijeva oksida tijekom izluživanja otopinom magnezijeva nitrata opisana je uporabom kinetičkih jednadžbi (1–8)⁸ navedenih u tablici 4.

T a b l i c a 3 – Stvarno (S) i korigirano (K) izluživanje kalcija iz dolomitnog vapna otopinom magnezijeva nitrata u ovisnosti o temperaturi otopine magnezijeva nitrata, masenom udjelu magnezijeva nitrata u otopini i promjeru čestica čvrste faze

T a b l e 3 – Experimentally measured (S) and corrected (K) values of calcium leaching from dolomitic lime with magnesium nitrate solution as a function of: temperature and mass fraction of magnesium nitrate in solution, and solid phase particle diameter

Konstantne veličine Fixed quantities	Varijabilna veličina Variable quantity	Vrijednosti Values		Vrijeme izluživanja, t / h Leaching time, t / h				
				0,167	0,50	1,0	1,67	2,5
				Izluženi CaO, w / % Leached CaO, w / %				
$d = 0,5 - 1 \text{ mm}$ $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 10 \%$	T / K	298	S	6,12	14,92	24,43	35,40	43,62
			K	3,55	12,35	21,86	32,83	41,05
		313	S	17,45	37,56	57,97	75,86	89,42
			K	14,88	35,00	52,83	73,30	86,85
		328	S	21,57	45,25	67,85	85,05	96,12
			K	19,00	42,68	65,28	82,48	93,55
$d = 0,5 - 1 \text{ mm}$ $T = 298 \text{ K}$	$w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) / \%$	10	S	6,12	14,92	24,43	35,40	43,62
			K	3,55	12,35	21,86	32,83	41,05
		15	S	17,02	21,95	33,15	43,12	54,07
			K	13,16	18,09	29,29	39,26	50,21
		20	S	20,85	29,15	39,02	52,98	67,20
			K	15,71	24,00	33,88	47,84	62,06
$T = 298 \text{ K}$ $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 10 \%$	d / mm	1 – 2	S	3,32	4,92	7,06	12,20	16,00
			K	0,75	2,35	4,49	9,63	13,43
		0,5 – 1	S	6,12	14,92	24,43	35,40	43,62
			K	3,55	12,35	21,86	32,83	41,05
		0,25 – 0,5	S	12,12	23,92	44,98	65,86	84,02
			K	9,55	21,35	42,41	63,29	81,45

T a b l i c a 4 – Kinetičke jednadžbe sljedećih autora (1–8)⁸

T a b l e 4 – Kinetic equations of the following authors (1–8)⁸

Autor Author	Oznaka Code	Jednadžba Equation
1. McKenzie	Mk	$\ln [1/(1 - x_i)] = K_M \cdot \tau$
2. Avrami I	AI	$\{\ln [1/(1 - x_i)]\}^{1/2} = K_A \cdot \tau$
3. Avrami II	All	$\{\ln [1/(1 - x_i)]\}^{1/3} = K_{A2} \cdot \tau$
4. Spencer-Topley	S.T.	$1 - (1 - x_i)^{1/3} = K_{ST} \cdot \tau$
5. Wadsworth	W	$1 - 2x_i/3 - (1 - x_i)^{2/3} + \beta[1 - (1 - x_i)^{1/3}] = K_W \cdot \tau$
6. Jander	J	$[1 - (1 - x_i)^{1/3}]^2 = K_J \cdot \tau$
7. Ginstling-Brounshtein	G.B.	$1 - 2x_i/3 - (1 - x_i)^{2/3} = K_{GB} \cdot \tau$
8. Valensi	V	$[1 + (z - 1)x_i]^{2/3} + (z - 1)(1 - x_i)^{2/3} - z = K_V \cdot \tau$

x_i – stupanj reakcije

β – koeficijent

z – relativna promjena obujma sferičnih čestica, $z = 0,7466$

k – koeficijent brzine reakcije

τ – vrijeme

Kada je brzina kemijskih reakcija približno jednaka brzini prijenosa tvari, tada nije moguće precizno utvrditi koji mehanizam kontrolira ukupnu brzinu odvijanja procesa.

Koeficijent β u jednadžbi 5 ovisan je o: koeficijentu difuzije, promjeru čestica čvrste faze, stehiometrijskom broju i koeficijentu brzine homogene reakcije. Utvrđeno je da za najveći broj reakcija u prijelaznom području $\beta = 0,45$, što je usvojeno u ovom radu.

Ispitivanje kinetike procesa izluživanja primjenom kinetičkih jednadžbi niza autora (tablica 4) svodi se na izračunavanje i grafičko prikazivanje funkcije konverzije pojedinog modela u ovisnosti o vremenu reakcije. Pravocrtna ovisnost izračunatih vrijednosti pokazuje da primijenjena jednadžba dobro opisuje istraživani proces, odnosno ukazuje na limitirajući stupanj procesa. Naprotiv, ako ovisnost nije pravocrtna, tada proces nije moguće dobro opisati predloženom kinetičkom jednadžbom.

Jednadžbe kinetičkih modela (1–8), prikazane u tablici 4 izvedene su pod određenim uvjetima, od kojih bi zajednički bili sljedeći:

- uzorak je monodisperzan,
- nastali proizvodi izluživanja su čvrstog agregacijskog stanja,
- u kapljevitoj fazi udjeli reaktanata se ne mijenjaju,
- proces je izoterman.

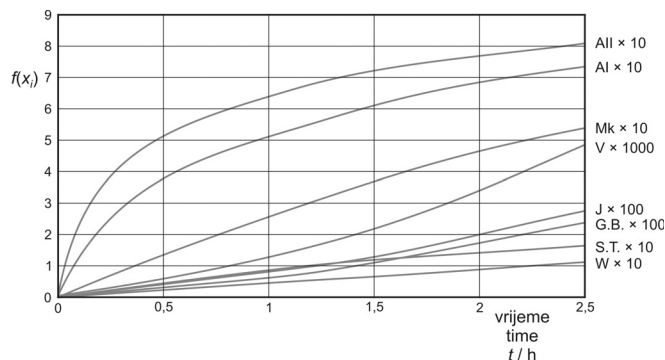
Pri ispitivanju kinetike izluživanja kalcijeva oksida otopinom magnezijeva nitrata, osim uvjeta koje postavljaju kinetičke jednadžbe, bilo je nužno zadovoljiti i sljedeće:

- smanjiti utjecaj hidrationske topline kalcijeva oksida na povišenju temperature u reakcijskoj smjesi i na brzinu odvijanja procesa,
- spriječiti sklonost čestica razgradnji pri hidrataciji kalcijeva oksida u dolomitnom vapnu,
- ukloniti utjecaj poroznosti čestica dolomitnog vapna.

Kako bi se uvjeti provedbe eksperimenta što više približili teorijskim pretpostavkama pri izvodu pojedinih kinetičkih modela, postupilo se na sljedeći način:

- primijenjena je relativno uska raspodjela veličina čestica dolomitnog vapna, gdje je omjer promjera najsitnijih prema najkrupnijim česticama iznosio 1 : 2 odnosno $d = 0,25 - 0,5$ mm, $0,5 - 1$ mm i $1 - 2$ mm,
- da bi se održao konstantan maseni udjel reaktanata u kapljevitoj fazi, primijenjena je odgovarajuća konstrukcija reaktora za izluživanje,
- da bi se smanjio utjecaj izdvajanja hidrationske topline maseni omjer faza čvrsto : kapljevito iznosio je $\zeta_{s/l} = 1 : 100$ te je do povišenja temperature otopine dolazilo samo tijekom prvih nekoliko minuta i to najviše do 3 K,
- da bi se spriječila razgradnja čestica dolomitnog vapna pri hidrataciji, primijenjene su otopine dovoljno visokog udjela magnezijeva nitrata (10 %, 15 % i 20 %)
- zbog poroznosti dolomitnog vapna, reakcija se prvih nekoliko sekundi nakon dodira čestica čvrste faze s kapljevito fazom odvija po čitavom obujmu čestica, a zatim se nakon zasićenja pora, reakcija lokalizira na međupovršinu faza.

Primjenom korigiranih vrijednosti izluženja kalcija izračunati su korigirani stupnjevi reakcije na osnovi kojih su (prema pojedinim kinetičkim jednadžbama autora 1–8)⁸ nacrtni dijagrami,² a zatim i određeni koeficijenti brzine reakcije.



Slika 3 – Ovisnost korigiranog stupnja reakcije kalcijeva oksida prema jednadžbama autora (1–8)

Fig. 3 – The dependence of the corrected degree of reaction of calcium oxide to the equations of the various authors (1–8)

Prema dijagramima na slici 3 pravocrtnu ovisnost pokazuje Wadsworthova jednadžba izvedena za slučaj smanjenja površine na kojoj se odvija kemijska reakcija. Wadsworthov model polazi od toga da se pri reakcijama sa složenom kinetikom u ustaljenom stanju mogu izjednačiti brzina difuzije i brzina kemijske reakcije. Kod Janderove i Valensijeve jednadžbe se brzina difuzije i brzina kemijske reakcije razmatraju zasebno. Wadsworthova jednadžba je kombinacija Spencer-Topleyjeve jednadžbe i Ginstling-Brounshsteinove jednadžbe te uzima u obzir utjecaj i brzine kemijske reakcije i difuzije, a također promjenu reakcijske površine tijekom reakcije.

Iz te jednadžbe slijedi da kada:

$\beta \rightarrow 0$, $K_v \gg D$, proces je kontroliran difuzijom,

i kada:

$\beta \gg 1$, $K_v \ll D$, proces je kontroliran kemijskom reakcijom.

Provjera odgovaraju li pojedine jednadžbe određenom mehanizmu reakcije, kinetičkom, difuzijskom ili prijelaznom režimu odvijanja reakcije provodi se grafičkom analizom ovisnosti lijevih strana jednadžbi o vremenu.

Ukoliko se dobiva pravocrtna ovisnost, smatra se da jednadžba uspješno karakterizira dani proces. Do pravocrtne ovisnosti nije, međutim, tako jednostavno doći, ne samo zbog toga što se pri izvođenju kinetičkih jednadžbi za heterogene reakcije pošlo od mnogih pojednostavljenja, odnosno idealizacija, već i zbog toga što ove jednadžbe uopće ne sadrže pojedine mjerne veličine koji na reakcije imaju određeni utjecaj, npr. poroznost uzorka, katalitički efekti, prijenos topline i sl.

Ovi utjecaji, kao i eksperimentalne pogreške i pogreške pri pojedinim analizama koje su vezane za određivanje konkretnih veličina, dovode do manjeg ili većeg rasipanja točka oko teorijski očekivanih pravocrtnih ovisnosti.

Tablica 5 – Vrijednosti koeficijenta brzine reakcije, energije aktivacije i preeksponencijalnog faktora reakcije izluživanja kalcija prema Wadsworthovoj jednadžbi u ovisnosti o temperaturi

Table 5 – The temperature dependence of the rate coefficients, activation energy and preexponential factors of lime extraction according to Wadsworth equation

Temperatura Temperature T / K	Inverzna temperatura Inverse temperature $10^3 \cdot T^{-1} / K^{-1}$	Srednja vrijednost koeficijenta brzina reakcije Average values reaction rate coefficients				Linearizirane vrijednosti koeficijenta brzina Linearized values rate coefficients			
		$\frac{k_w}{h^{-1}}$	$-\ln \frac{k}{h^{-1}}$	$\frac{E_a}{J \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{A}{h^{-1}}$	$\frac{k_w}{h^{-1}}$	$-\ln \frac{k}{h^{-1}}$	$\frac{E_a}{J \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{A}{h^{-1}}$
298	3,356	0,04142	3,184	68903	$5,2 \cdot 10^{10}$	0,03932	3,326	70991	$11,5 \cdot 10^{10}$
313	3,195	0,1574	1,850	15638	64,75	0,15559	1,861	15830	68,91
328	3,049	0,20728	1,574			0,20559	1,582		

Zato se najčešće pribjegava minimiziranju slučajnih pogrešaka statističkim metodama, kao i radu sa srednjim, odnosno prosječnim vrijednostima pojedinih ispitivanja.

S obzirom na to da su pravocrtne ovisnosti dobivene samo prema Wadsworthovoj jednadžbi (slika 3), za temperature 298 K, 313 K i 328 K i za pojedine vremenske intervale odvijanja reakcije, izračunate su srednje i linearnom regresijom određene vrijednosti koeficijenta brzina u ovisnosti o temperaturi, a potom, prema Arrheniusovoj jednadžbi, energija aktivacije i preeksponencijalni faktori, prikazani u tablici 5 i slici 4.

Arrheniusova jednadžba³ glasi:

$$k = A \exp(-E_a/R T),$$

gdje su:

k – koeficijent brzine reakcije, h^{-1}

A – preeksponencijalni faktor, h^{-1}

E_a – energija aktivacije, $J \text{ mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $8,314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$

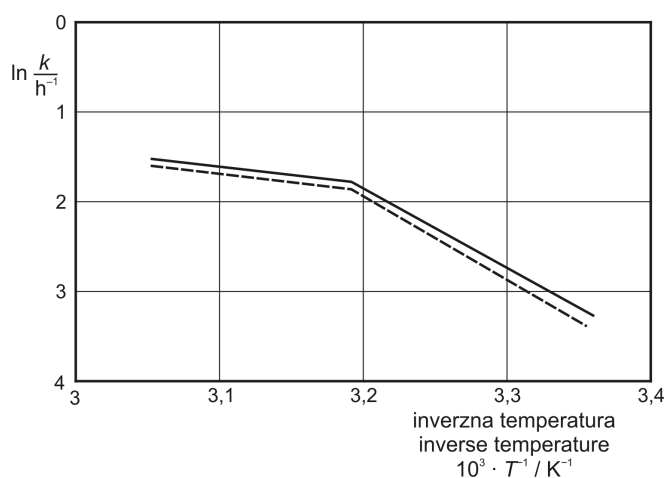
T – temperatura, K

Vrijednosti energija aktivacije i konstante preeksponencijalnih faktora (A) izračunate su na temelju dviju temperatura, npr. $E_a = 68\,903 J \text{ mol}^{-1}$ i $A = 5,2 \cdot 10^{10} h^{-1}$ vrijednosti su za temperaturni interval od 298 do 313 K, dok su $E_a = 15\,638 J \text{ mol}^{-1}$ i $A = 64,75 h^{-1}$ vrijednosti za interval temperatura od 313 do 328 K.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se tijek procesa izluživanja kalcija iz dolomitnog vapna sastoji od nekoliko stupnjeva:

- pri ubacivanju čestica dolomitnog vapna u otopinu magnezijeva nitrata počinje prodiranje otopine u pore; nakon zasićenja pora dolazi do završetka reakcije u pori i nakon toga se reakcija zbiva na površini zrna (na granici faza: čvrsto – kapljevito).

- miješanjem čvrste i kapljevite faze (ζ_{sl}) dolazi do hidratacije kalcijeva oksida, koji prelazi u kalcijev hidroksid. Pri tome se poveća obujam čvrste faze i smanji početna poroznost. U tom stupnju magnezijev oksid praktično ne hidratizira.



Slika 4 – Ovisnost koeficijenta brzina od temperature, preko srednjih vrijednosti (—) i preko lineariziranih vrijednosti (- -)

Fig. 4 – The dependence of rate coefficients on temperature through the mean values (—) and over linearized values (- -)

- nakon početka hidratacije započinje i reakcija kalcijeva hidroksida s magnezijevim nitratom, što se odvija u nekoliko prvih sekundi, a može se dokazati povišenjem temperature otopine i većim izluženjem kalcija u kraćim vremenskim intervalima ispitivanja.

- pri hidrataciji kalcijeva oksida oslobađa se zamjetna toplina koja podiže temperaturu otopine magnezijeva nitrata u početku izluživanja za 1 do 3 K u odnosu na zadanu temperaturu, dok je lokalno povećanje temperature kako u česticama tako i oko njih, iako sigurno znatno veće, ostalo nedostupno mjerenju.

- nastajanjem sve debljeg sloja produkta reakcije na čestici dolomitnog vapna, odnosno povišenjem temperature, difuzija reaktanata i/ili produkata postaje ograničavajući čimbenik, te proces izluživanja postaje difuzijski kontroliran.

Na kraju, može se istaknuti da je brzina procesa izluživanja kalcija iz dolomitnog vapna otopinom magnezijeva nitrata uvjetovana složenom kinetikom površinskih reakcija i prijenosom tvari. Na brzinu odvijanja procesa najveći utjecaj ima temperatura. Povišenje temperature dovodi do pro-

mjene mehanizma zbivanja procesa (s brzine kontrolirane brzinom kemijske reakcije prelazi na difuzijski kontroliran mehanizam, zato i postoji prijelom na dijagramu $\ln k - 1/T$). Na te promjene znatno manji utjecaj imaju veličina čestica čvrste faze i udio magnezijeva nitrata u otopini.

Zaključci

Na temelju provedenih ispitivanja i prikazanih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Najveći stupanj izluženja kalcija iz dolomitnog vapna iznosi 96,12 % pri temperaturi 328 K, udjelu magnezijeva nitrata $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 10\%$ i promjeru čestica čvrste faze $d = 0,5 - 1$ mm.
2. Na brzinu odvijanja procesa najveći utjecaj ima temperatura. Pri povišenju temperature reaktanata s 298 na 328 K, pri izluživanju tijekom 1 h, izluženje kalcija iz dolomitnog vapna se povećava gotovo tri puta.
3. Izluženje kalcija pri povećanju vremenskih intervala luženja, svedeno na ista razdoblja, opada.
4. Kinetiku procesa izluživanja vapna iz dolomitnog vapna moguće je opisati primjenom Wadsworthove jednadžbe.
5. Veće vrijednosti energije aktivacije karakteristične su za kemijski kontrolirane procese, a manje vrijednosti za difuzijski kontrolirane procese.
6. Krivulje ovisnosti koeficijenta brzine reakcije o temperaturi pokazuju jasan prijelom.

Literatura

References

1. S. Hoda, Pastrimi i magnezitit nga mineralet e kalciumit me ndihmën e nitratit të magnezit, punim doktorate, Prishtinë, 2008.
2. V. Simonović, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1989.
3. I. Ilić, Odabrana poglavlja teorije i proračuna kinetike metalurških reakcija, skripta Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, Beograd, 1974., str. 93.
4. S. Hoda, I. Fejza, Sh. Rashani, S. Avdullahi, E. Hajra, Purification of magnesite from harmful materials with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ application – prevention of the pollution of environment, *J. Int. Environmental Application & Sci.* **3** (2) (2008) 80–90.
5. R. Vračar, V. Simonović, B. Đurković, I. Ilić, D. Sinadinović, D. Vučurović, Kinetika luženja kalcijuma iz dolomita rastvorom magnezijum hlorida, Beograd, Rud., geolog. i metal. **45** (8–9) (1994) 6–10.
6. G. J. Simandl, K. D. Hancock, Sparry Magnesite. Vol. 3. Industrial Minerals and Gemstones. British Columbia. Ministry of Energy and Mines, 1999., str. 39–41.

7. S. Hoda, Sh. Rashani, K. Berisha, Istraživanje oplemenjivanja magnezite rude, *Kem. Ind.* **58** (12) (2009) 581–588.
8. F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 1. General Principles. New York – London – Paris: Gordon & Breach Science Publisher, 1970., str. 413.
9. S. Veljković, Hemijska kinetika, Građevinska knjiga, Beograd, 1969., str. 235.
10. E. K. Powel, A. W. Searcy, Kinetics and Thermodynamics of decomposition of Dolomite to a Metastable Solid Product, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (5–6) (1978) 216–221.
11. V. V. Kafarov, Kibernetika u kemiji i kemijskoj tehnologiji, Tehnička knjiga, Zagreb, 1970., str. 356.

Popis simbola

List of symbols

d	– promjer čestica, mm – particle diameter, mm
K	– korigirano izluženje kalcija iz dolomitnog vapna – corrected value of calcium leached from dolomite lime
k	– koeficijent brzine reakcije, h^{-1} – rate coefficient of reaction, h^{-1}
S	– stvarno izluženje kalcija iz dolomitnog vapna – experimentally determined quantity of calcium leached from dolomite lime
T	– temperatura, K – temperature, K
t	– vrijeme, h – time, h
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
Θ	– Braggov kut, $^\circ$ – Bragg angle, $^\circ$
$\zeta_{s/l}$	– maseni omjer čvrsto / kapljevito – solid to liquid mass ratio
ρ	– gustoća, g cm^{-3} – density, g cm^{-3}
ρ_a	– prividna gustoća, g cm^{-3} – apparent density, g cm^{-3}
ρ_b	– nasipna gustoća, g cm^{-3} – bulk density, g cm^{-3}
ρ_v	– obujamska masa, g cm^{-3} – volumic mass, g cm^{-3}
φ_p	– ukupna poroznost, % – total porosity, %

SUMMARY**Kinetics of Leaching Calcium from Dolomite**

S. Hoda,^{a} Sh. Rashani,^b M. Shaqiri,^c M. Sadiku,^d and A. Azizi^e*

Magnesia is obtained from magnesite ore and the production process applied should remove accompanying minerals that reduce its refractoriness. Given that magnesite reservoirs are more exploited and largely exhausted, there is a growing need for production of magnesia on the basis of other magnesium minerals. Dolomite is a promising source of magnesia because it forms large deposits, is easy to exploit, and generally contains a small quantity of impurities.

The kinetics of calcium leaching from dolomite by magnesium-nitrate solution has been studied. The research program included the influence of temperature, mass fraction of magnesium nitrate in solution, dolomite particle size and leaching time. Time dependence of calcium leaching is described by relevant kinetic equations. Rate coefficients, their temperature dependence and Arrhenius activation energy have been determined.

^{a,b,d,e} *Fakulteti i Xehetarisë dhe Metalurgjisë,
Departamenti i Teknologjisë p. p Mitrovicë*
^{a,c} *Kolegji për Studime "UBT" rr.
Emshiri p. n. 10 000 Prishtinë*

*Received June 8, 2010
Accepted May 2, 2011*