

Istraživanje oplemenjivanja magnezitne rude

KUI – 23/2009
Prispjelo 10. studenog 2009.
Prihvaćeno 17. rujna 2009.

S. Hoda,* Sh. Rashani i K. Berisha

Fakulteti i Xehetarisë dhe Metalurgjisë, Parku p. n Mitrovicë R. e Kosoves

Proizvodnja i prerada magnezitne rude, pretežito $MgCO_3$, ima cilj dobiti visokokvalitetne vatrostalne materijale na osnovi MgO . U rudi glavne primjese čine minerali silicija i kalcija, koji nepovoljno utječu na kvalitetu gotovog proizvoda. Dok za uklanjanje minerala silicija postoje razrađeni tehnološki postupci, za uklanjanje minerala kalcija do danas u svijetu nisu razvijene pogodne metode. Stoga obrada takvih magnezitnih ruda zahtijeva primjenu niza dostupnih tehnoloških jediničnih operacija i metoda pročišćavanja. U ovom radu istražena je metoda pročišćavanja rude magnezita od prisutnih minerala kalcija. Prema našim spoznajama takva metoda do sada nije primijenjena, a temelji se na izluživanju primjese minerala kalcijeva oksida (CaO) iz kalcinirane magnezitne rude pomoću otopine magnezijeva nitrata. Istražen je utjecaj temperature, koncentracije magnezijeva nitrata, odnosa faza i veličine čestica na izluživanje kalcijeva hidroksida otopinom magnezijeva nitrata. Eksperimentima je ustanovljeno da je reakcija izluživanja kalcija složen proces kojim je ovisno o uvjetima eksperimenta postignuto izluženje kalcijeva oksida (CaO) od 65–83 % nakon 5 min, odnosno 88–95 % nakon 60 min. U svim dosadašnjim ispitivanjima oplemenjivanja odnosno pročišćavanja rude magnezita, nusprodukti uzrokuju probleme skladištenja i onečišćenja okoline. Stoga metoda oplemenjivanja magnezitne rude istražena u ovom radu rješava kako samu problematiku pročišćavanja magnezita i valorizacije dobivenih nusprodukata tako i pruža mogućnost očuvanja okoliša.

Ključne riječi: *Magnezitna ruda, pročišćavanje, kalciniranje, magnezijev nitrat, izluživanje*

Uvod

Mineral magnezit po svom kemijskom sastavu $MgCO_3$ primarna je sirovina u proizvodnji magnezijeva oksida MgO (ili kaustični MgO dobiven nakon žarenja na 800–900 °C), koji je veoma važan za papirnu i gumarsku industriju, zatim kao punilo za plastične mase, a može se upotrebljavati i u proizvodnji umjetnih gnojiva, za specijalne brzovezujuće cimente itd. Posebnu važnost magnezijev oksid (MgO dobiven žarenjem na 1600–1750 °C) ima u proizvodnji sintermagnezita i baznih visokovatrostalnih opeka koje služe za ozide industrijskih agregata pri proizvodnji čelika, bakra, cementa i kreča. Osnovna termička reakcija za dobivanje MgO je sljedeća:



Prema uvjetima postanka ležišta magnezita dijele se na ove genetske tipove:^{1,2}

- hidrotermalno-metasomatska ležišta
- lateralno-sekrecijska ležišta u serpentinitima
- sedimentna ležišta.

Magneziti u hidrotermalno-metasomatskim ležištima nastali su djelovanjem toplih otopina magnezijevih soli na dolomite i vapnence, pri čemu je došlo do zamjene kalcija magnezijem. Ti magneziti sadrže obično veći udjel primjese

minerala silicija, kalcija i željeza. Metasomatskim ležištima kristalnog magnezita pripadaju mnoga vrlo značajna ležišta u Austriji i Češkoj.

U serpentinskim stijenama često se nalaze magnezitna ležišta lateralno-sekrecijskog porijekla. Magnezit je nastao transformacijom okolnih minerala: magnezijevih silikata, olivina, piroksena i serpentina, a izlučivanje se odvijalo pod utjecajem ascendentnih i descendentnih otopina, najčešće u obliku žila. Ovaj tip magnezita sadrži uglavnom veći udjel silicijeva dioksida i vrlo mali udjel ostalih primjese. Ležišta ovog tipa su rasprostranjena osobito u Golešu (R. Kosovo), u Čačku i Užicama (R. Srbija), a nešto manje i u Bosni, Grčkoj i Turskoj. Ti magneziti se mogu uspješno eksploatirati jer je metoda uklanjanja minerala silicija uspješno riješena.

Sedimentni magneziti³ nastali su iz toplih i hladnih otopina i pojavljuju se obično u vidu tipičnih slojeva, a rjeđe i sočiva. Ležišta ovoga tipa obično su vezana za karbonatne stijene pretežno dolomitnog sustava. Ovaj tip magnezita sadrži uglavnom dolomit, $MgCa(CO_3)_2$, a rjeđe i kalcit ($CaCO_3$), dok su ostale primjese manje zastupljene (primjerice rudnici Gatooma u Zimbabve i Lazac u Srbiji), do znatno zastupljene, (primjerice rudnik "Strezovce" na Kosovu). Kod proizvodnje i primjene sintermagnezita i baznih visokovatrostalnih opeka primjese u magnezitu imaju nepovoljan utjecaj. Negativno djelovanje minerala silicija, željeza i aluminija na kvalitetu baznih visokovatrostalnih proizvoda posljedica je nastanka minerala sa znatno nižim talištem koji onemogućavaju postizanje visoke vatrostalnosti, jedne od najvažnijih svojstava takvih visokovatrostalnih materijala.

* Selver Hoda Le Universitetit nr 2, Prishtinë tel: + +381512-433 , + +377 44 640 038
E-mail: selverhoda@hotmail.com

Negativan utjecaj minerala kalcija pri preradi magnezita odražava se kroz stvaranje kalcijeva oksida (CaO) u tzv. "slobodnom" obliku ukoliko drugih oksida (silicija, željeza i sl.) nema u dovoljnoj količini da s njim tvore odgovarajuće minerale. "Slobodan" kalcijev oksid intenzivno hidratizira upijajući vlagu iz okoline, pri čemu povećava obujam i razara strukturu gotovog proizvoda.

Zbog zahtjeva za sve većom kvalitetom vatrootalnih proizvoda (radi poboljšanja trajnosti ozida, odnosno duljeg rada i veće proizvodnosti pojedinih industrijskih agregata, čiji rad je najčešće intenziviran i primjenom kisika), potrebno je pročititi magnezitnu rudu od primjesa.

U osnovi, pročišćavanje je moguće izvesti na dva načina:

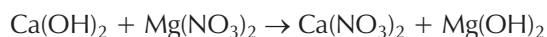
- selektivnim uklanjanjem pojedinih primjesa iz magnezita ili
- odvajanjem magnezita, odnosno iona magnezija od primjesa.

Pročišćavanje magnezita od minerala kalcija (dolomita i kalcita) u industrijskim razmjerima ne primjenjuje se nigdje pa niti u rudniku "Strezovce", već se magnezit s većim udjelom kalcija obično miješa s magnezitom koji sadrži veće količine silicija, nakon čega se izvodi zajedničko sinteriranje uz unošenje određenih dodataka, primjerice oksida željeza radi nastanka minerala kalcija otpornih prema hidrataciji. Takvim postupcima dobiva se proizvod sintermagnezita niske kvalitete i ograničene primjene (primjerice, mase za nabijanje podova Siemens-Martinovih peći ili proizvodnju opeka za jezgre termoakumulacijskih peći).

U ovom radu izloženi su rezultati pročišćavanja magnezita postupkom izluživanja kalcinirane magnezitne rude otopinom magnezijeva nitrata.

Tijek postupka pročišćavanja rude magnezita obuhvaća sljedeće operacije:

- kalciniranje rude magnezita,
- usitnjavanje i hidratacija kalcinirane rude,
- izluživanje kalcija iz slabo topljivog kalcijeva hidroksida u topljiv kalcijev nitrat, pomoću otopine magnezijeva nitrata prema reakciji:



pri čemu se kao talog izdvaja magnezijev hidroksid;

- odvajanje otopine kalcijeva nitrata dekantiranjem i filtriranjem, uz pranje taloga s omekšanom vodom.

Na ovaj način dobiva se magnezijev hidroksid s niskim udjelom kalcija i otopina kalcijeva nitrata kao nusproizvod. Ovu otopinu moguće je uporabiti i u tekućem stanju, ili se uparavanjem iz nje dobiva kristalohidratizirani kalcijev nitrat ($\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) primjenjiv kao umjetno gnojivo u poljoprivredi.

Ukoliko se želi proizvesti magnezijev oksid u prahu, potrebno je uključiti i operaciju:

- pečenja filter kolača magnezijeva hidroksida.

Na taj način dobiva se kao proizvod praškasti magnezijev oksid koji se rabi kao punilo u proizvodnji papira, gume i plastičnih masa te za proizvodnju "Sorell" cementa (ili mag-

nezijeva cementa, koji se dobiva iz kaustičnog MgO uz dodatak MgCl_2 i drvene piljevine (tzv. kameno drvo), i pogodan je za podove u građevinarstvu) itd.

Najzad, ako se želi proizvesti sinterirani magnezijev oksid za proizvodnju baznih visokovatortalnih masa i opeka, potrebno je uključiti još dvije operacije:

- briketiranje praha magnezijeva oksida i
- sinteriranje dobivenih briketa magnezijeva oksida (žarenjem pri 1600–1700 °C).

Otopina $\text{Mg(NO}_3)_2$ dobivena je u laboratoriju iz dušične kiseline HNO_3 (*pro analysi*) i praha MgO (*pro analysi*).

Iako je za učinkovito uklanjanje kalcijevih spojeva važna svaka od spomenutih tehnoloških operacija, učinkovitost postupka najviše ovisi o uspješnom odvijanju reakcije izluživanja (pod pretpostavkom da su i prethodne operacije korektno izvedene). Stoga je proces izluživanja posebno istražen, a rezultati su izloženi u daljnjem tekstu.

Teorijski dio

Prije eksperimentalnog istraživanja procesa izluživanja kalcijeva hidroksida otopinom magnezijeva nitrata poželjno je provesti termodinamičku analizu ključne reakcije (1), kako bi se ustanovilo da li se odvija spontano.⁴



Pri standardnim uvjetima, promjena Gibbsove energije reakcije (1) izračuna se prema jednadžbi (2).

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= (\sum \nu_i \Delta G_i^\circ)_{\text{produkti}} - (\sum \nu_i \Delta G_i^\circ)_{\text{reaktanti}} \\ \Delta G_T^\circ &= (\Delta G_{\text{Ca(NO}_3)_2}^\circ + \Delta G_{\text{Mg(OH)}_2}^\circ) - (\Delta G_{\text{Ca(OH)}_2}^\circ + \Delta G_{\text{Mg(NO}_3)_2}^\circ) \\ \Delta G_T^\circ &= (-744 - 834,27) \text{ kJ mol}^{-1} - (-898,40 - 591,28) \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_T^\circ &= -88,28 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

S obzirom da je dobivena relativno velika negativna vrijednost promjene Gibbsove energije, može se zaključiti da će se reakcija izluživanja spontano odvijati s lijeva na desno.

Promjena entalpije reakcije pri standardnim uvjetima bit će:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= (\sum \nu_i \Delta H_i^\circ)_{\text{produkti}} - (\sum \nu_i \Delta H_i^\circ)_{\text{reaktanti}} \\ \Delta H_T^\circ &= (\Delta H_{\text{Ca(NO}_3)_2}^\circ + \Delta H_{\text{Mg(OH)}_2}^\circ) - (\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2}^\circ + \Delta H_{\text{Mg(NO}_3)_2}^\circ) \\ \Delta H_T^\circ &= (-939,39 \pm 1,21 - 925,28 \pm 0,84) \text{ kJ mol}^{-1} - \\ &= (-985,78 \pm 1,05 - 793,31 \pm 0,96) \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_T^\circ &= (-85,58 \pm 4,06) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Slijedi da je reakcija izluživanja egzotermna te da dolazi do povećanja temperature tijekom reakcije, što povećava i brzinu procesa izluživanja.

Eksperimentalni dio

Istraživanja su provedena na uzorku rude magnezita iz rudnika "Strezovce". Uzorak rude je usitnjen drobljenjem i mljevenjem, a zatim su izvršena granulometrijska, kemijska

i mineraloška ispitivanja. Od tipičnih komada pripremljeni su preparati za mikroskopska ispitivanja.

Na mikrofotografijama magnezita, slika 1 i 2, zapaža se da su zrna magnezita povezana dolomitom, što ukazuje da je praktično nemoguće uspješno odvojiti magnezit od dolomita i pročistiti ga fizikalnim metodama separacije.

Potrebna količina (200 g) kaustično pečenog magnezita pripravljena je žarenjem mljevenog magnezita na 950 °C tijekom 5 h. Uzorak je zatim hidratiziran s odgovarajućom količinom destilirane vode i termostatiran na željenu temperaturu tijekom 30 min uz intenzivno miješanje. Pripravljena otopina magnezijeva nitrata je termostatirana na istu temperaturu.

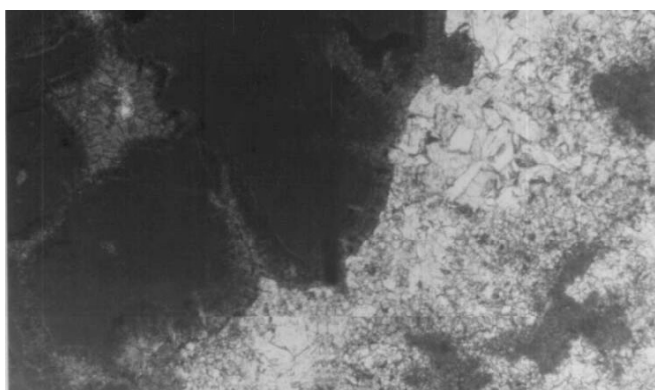
Potrebni maseni omjer krutine i kapljevine, $\zeta_{s/l}$ postignut je miješanjem odgovarajuće količine termostatirane suspenzije hidratiziranog kaustično pečenog magnezita i termostatirane otopine magnezijeva nitrata, koja je dalje intenzivno miješana laboratorijskom miješalicom.

Uzorci obujma 20 ml uzimani su nakon određenog vremena (5, 10, 15, 30 i 60 min), filtrirani pod vakuumom tijekom 10 s, pa isprani peterostrukim obujmom destilirane vode temperature 20 °C (pod vakuumom) radi uklanjanja ostatka topljivih soli.

Uzorci su zatim osušeni na 105 °C i odžareni na 950 °C do konstantne mase radi kompleksometrijskog određivanja kalcija, koji je zatim preračunat na maseni udjel CaO u uzorku. Eksperiment je izveden u širokoj otvorenoj posudi radi brzog uzimanja i filtriranja uzoraka, a količina isparene vode, posebice pri višim temperaturama, nadomještena je dodavanjem potrebne količine termostatirane destilirane vode u pravilnim vremenskim razmacima.

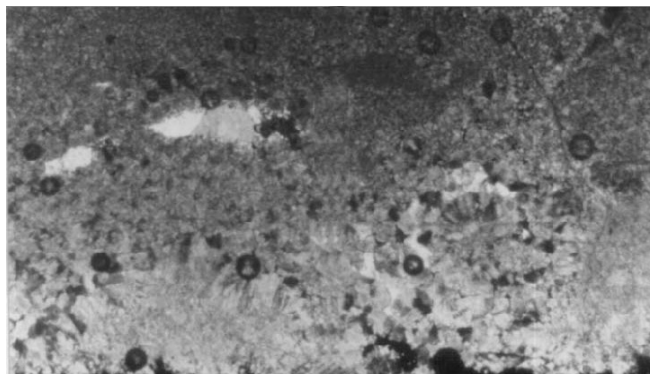
Rezultati

Na slikama 1 i 2 prikazani su rezultati mikroskopskog ispitivanja pripremljenih uzoraka magnezita.



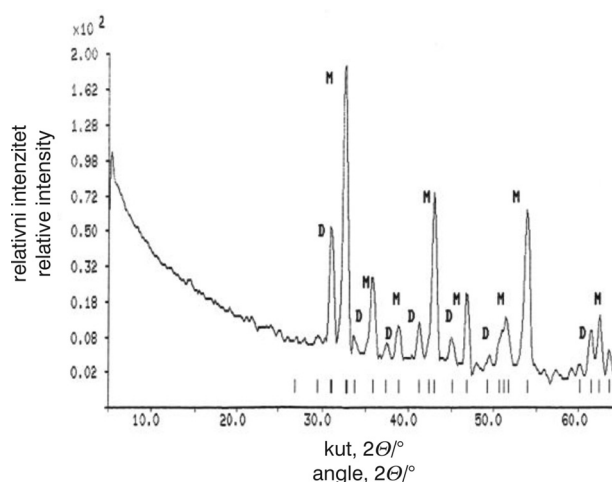
Slika 1 – Magnezit rudnika "Strezovce", povećanje 125 \times , propuštena svjetlost (Nicolovi paralelni). Svijetli kristali su dolomit, a kristali magnezita su tamni

Fig. 1 – Microphotograph of magnesite ore from "Strezovce" mine in transmitted polarized light (parallel Nicol prisms, magnification 125 \times). Bright area corresponds to dolomite crystals while magnesite crystals are dark



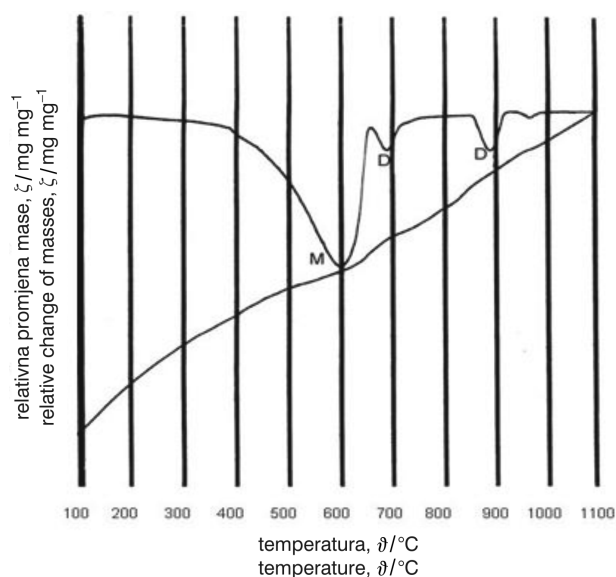
Slika 2 – Magnezit rudnika "Strezovce", povećanje 125 \times , propuštena svjetlost (Nicolovi okomiti). Svijetli kristali su dolomit, a kristali magnezita su tamni

Fig. 2 – Microphotograph of magnesite ore from "Strezovce" mine in transmitted polarized light (crossed Nicol prisms, magnification 125 \times). Bright area corresponds to dolomite crystals while magnesite crystals are dark.



Slika 3 – Rendgenski difraktogram magnezita

Fig. 3 – X-ray diffractogram of magnesite



Slika 4 – DTA magnezita

Fig. 4 – DTA of magnesite

Rezultati ispitivanja raspodjele veličine čestica i kemijskog sastava prikazani su u tablicama 1 i 2. Racionalna kemijska analiza na osnovi rezultata kemijske analize te rezultata diferencijalne termičke analize i rendgenske difrakcijske analize prikazana je u tablici 3.

Tablica 1 – Granulometrijska analiza magnezita

Table 1 – Granulometric analysis of comminuted magnesite ore

Klasa krupnoće d/mm	>0,3	0,3–0,2	0,2–0,1	0,1–0,063	<0,063
Klasa krupnoće w/%	7,23	11,22	16,78	21,32	43,45

Tablica 2 – Kemijska analiza magnezita

Table 2 – Chemical analysis of magnesite ore

w(i. l.)/%	w(SiO ₂)/%	w(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)/%	w(CaO)/%	w(MgO)/%
51,30	0,72	0,33	3,55	44,10

i. l. – gubitak žarenjem

i. l. – ignition loss

Tablica 3 – Racionalna kemijska analiza*

Table 3 – Rational chemical analysis

w(SiO ₂)/%	w(CaCO ₃)/%	w(CaCO ₃ · MgCO ₃)/%	w(MgCO ₃)/%	w(Ostalo)/%
0,72 %	1,40 %	9,10 %	88,45 %	0,33 %

* Na osnovi ovih rezultata i rezultata mikroskopske analize, diferencijalne termičke analize (DTA) i rendgenske difrakcije identificirani su minerali: kvarc (SiO₂), kalcit (CaCO₃), dolomit (CaCO₃ · MgCO₃) i magnezit (MgCO₃). Udjel kalcita je procijenjen jer nije određen kvantitativno.

Uzorcima za proces hidratacije pripremljeni su žarenjem na 950 °C, tijekom 5 h. Nastali kaustično pečeni magnezit podvrgnut je kemijskoj, diferencijalnoj termičkoj (DTA) i rendgenskoj analizi.

Tablica 4 – Kemijska analiza kaustično pečenog magnezita

Table 4 – Chemical analysis of caustic magnesite

w(i. l.)/%	w(SiO ₂)/%	w(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)/%	w(CaO)/%	w(MgO)/%
0,24 %	1,40 %	0,64 %	6,92 %	90,80 %

i. l. – gubitak žarenjem

i. l. – ignition loss

Tablica 5 – Racionalna kemijska analiza kaustično pečenog magnezita*

Table 5 – Rational chemical analysis of caustic magnesite

w(SiO ₂)/%	w(CaO)/%	w(CaO · MgO)/%	w(MgO)/%	w(MgCO ₃)/%	w(Ostalo)/%
1,40 %	1,53 %	11,96 %	84,01 %	0,46 %	0,64 %

* Dopunom rezultatima diferencijalne termičke analize (DTA) i rendgenske difrakcije, u kalciniranom magnezitu, identificirani su minerali: živo vapno (CaO), periklas (MgO) i magnezit (MgCO₃).

Uzorak kaustično pečenog magnezita je nakon hidratacije u destiliranoj vodi u trajanju od 30 min, na temperaturi od 298 K podvrgnut kemijskoj, diferencijalnoj termičkoj analizi (DTA) i rendgenskoj difrakcijskoj analizi te su dobiveni sljedeći rezultati:

Tablica 6 – Kemijska analiza hidratiziranog kaustika

Table 6 – Chemical analysis of hydrated caustic magnesite

w(i. l.)/%	w(SiO ₂)/%	w(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)/%	w(CaO)/%	w(MgO)/%
13,34 %	1,21 %	0,55 %	6,00 %	78,90 %

i. l. – gubitak žarenjem

i. l. – ignition loss

Tablica 7 – Racionalna kemijska analiza hidratiziranog kaustika*

Table 7 – Rational chemical analysis of hydrated caustic magnesite

w(SiO ₂)/%	w(CaO)/%	w(Ca(OH) ₂ · Mg(OH) ₂)/%	w(Mg(OH) ₂)/%	w(MgCO ₃)/%	w(MgO)/%	w(Ostalo)/%
1,21 %	2,02 %	16,44 %	26,21 %	0,42 %	53,15 %	0,55 %

* Uzevši u obzir rezultate dobivene diferencijalnom termičkom analizom (DTA) i rendgenskom difrakcijom, u hidratiziranom kaustično pečenom magnezitu identificirani su minerali: portlandit (Ca(OH)₂), brucit (Mg(OH)₂), periklas (MgO) i kalcijev karbonat (CaCO₃).

Mali udjel magnezijeva karbonata nije registriran rendgenskom difrakcijskom analizom, ali je zadržan u racionalnoj kemijskoj analizi jer se pojavljuje u kaustično pečenom magnezitu. Pojava kalcita u difraktogramu pokazuje da je dio kalcijeva hidroksida prešao u kalcijev karbonat tijekom sušenja, pripreme i čekanja uzorka za analizu, što se svakako ne događa prilikom hidratacije i izluživanja odmah po kalciniranju.

Utjecaj radnih parametara na izluživanje kalcija

Ispitan je utjecaj temperature, koncentracije magnezijeva nitrata (odnosno, količine magnezijeva nitrata u odnosu na stehiometrijski potrebnu za potpuno izluživanje kalcija), odnosa faza i veličine čvrstih čestica^{5–7} na operaciju izluživanja CaO iz hidratiziranog kaustično pečenog magnezita pomoću otopine kalcijeva nitrata.

Utjecaj temperature na udjel izluženog kalcija

Za istraživanje utjecaja temperature na udjel izluženog kalcija iz kaustično pečenog magnezita pripremljeni su uzorci s 5 % većom količinom magnezijeva nitrata od stehiometrijski potrebne (računato na potpuno izluživanje kalcija). Maseni omjer čvrste i kapljevite faze iznosi $\zeta_{s/l} = 1 : 5$, uz $n = 750 \text{ min}^{-1}$ miješala, a temperature iznose: 298 K; 313 K, 328 K i 343 K.

Na osnovi rezultata mjerenja vidljivo je da je operacija izluživanja kalcija pomoću magnezijeva nitrata relativno brza i učinkovita.

Na temperaturi 298 K, nakon 5 min luženja, udjel kalcijeva oksida, računato na kaustično pečeni magnezit, snižen je sa

T a b l i c a 8 – Rezultati utjecaja temperature na udjel izlučenog CaO

T a b l e 8 – Influence of temperature on fraction of extracted CaO

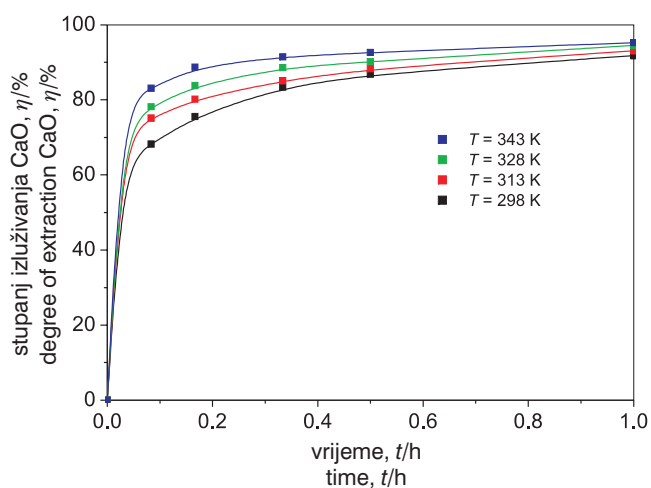
Sastav otopine $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ /g kg ⁻¹	Temperatura T/K	Pokazatelj izluživanja M, W	Vrijeme izluživanja, t/h				
			0,083	0,166	0,333	0,5	1,0
38,43	298	M (%)	2,20	1,69	1,15	0,91	0,57
		W (%)	68,21	75,58	83,38	86,85	91,76
38,43	313	M (%)	1,72	1,37	1,03	0,81	0,48
		W (%)	75,14	80,20	85,12	88,29	93,06
38,43	328	M (%)	1,51	1,12	0,79	0,68	0,38
		W (%)	78,18	83,82	88,58	90,17	94,51
38,43	343	M (%)	1,17	0,78	0,59	0,51	0,33
		W (%)	83,09	88,73	91,47	92,63	95,23

M – preostali udjel CaO (w%) u kaustično pečenom magnezitu

M – weight fraction of CaO (w%) remaining after extraction

W – izluženi CaO (w%)

W – CaO (w%) removed



S l i k a 5 – Utjecaj temperature na stupanj izluživanja CaO

F i g. 5 – Influence of temperature on fraction of CaO extracted from magnesite

6,92 % na 2,20 %, odnosno postignuto je izluženje od oko 68 %. Nakon 1 h izluživanja, uklonjeno je čak 91 % početne količine CaO, te je udjel neizluženog kalcijeva oksida sveden na svega 0,57 %.

S povišenjem temperature dolazi do znatnog povećanja izluženja, posebice u kraćem razdoblju. Na temperaturi od 343 K, nakon 5 min luženja, udjel kalcijeva oksida, računato na kaustično pečeni magnezit, sveden je sa 6,92 % na 1,17 %, pri čemu je postignut stupanj izluženja preko 83 %.

Po luženju u vremenu od 1 h, udjel neizluženog kalcijeva oksida sveden je na $w = 0,33$ %, tj. postignut je stupanj izluženja od preko $\eta = 95$ %. Na osnovi tih rezultata vidi se da porast temperature znatno poboljšava izluživanje CaO.

Utjecaj koncentracije magnezijeva nitrata na stupanj izluženja CaO

Utjecaj koncentracije, odnosno količine magnezijeva nitrata u odnosu na stehiometrijski potrebnu, istražen je na uzorcima s masenim omjerom čvrste i kapljevite faze $\zeta_{s/l} = 1 : 5$; pri temperaturi 298 K i $n = 750 \text{ min}^{-1}$ miješala. Računato na potpuno izluženje CaO iz hidratiziranog kaustično pečenog magnezita pripremljeni su uzorci sa stehiometrijskom i 5, 10 i 15 % većom količinom magnezijeva nitrata (tablica 9).

T a b l i c a 9 – Rezultati utjecaja koncentracije magnezijeva nitrata na količinu izluženog CaO

T a b l e 9 – Influence of concentration of magnesium-nitrate on CaO extraction

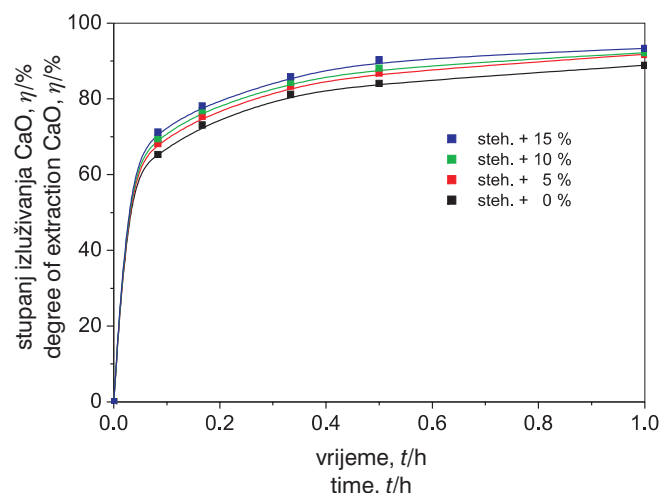
Sastav otopine $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ /g kg ⁻¹	Stehiometrijska +n %	Pokazatelj izluživanja M, W	Vrijeme izluživanja, t/h				
			0,083	0,166	0,333	0,5	1,0
36,60	steh. + 0 %	M (%)	2,40	1,86	1,30	1,10	0,77
		W (%)	65,32	73,12	81,21	84,10	88,87
38,43	steh. + 5 %	M (%)	2,20	1,69	1,15	0,91	0,57
		W (%)	68,21	75,58	83,38	86,85	91,76
40,28	steh. + 10 %	M (%)	2,11	1,60	1,08	0,82	0,54
		W (%)	69,51	76,88	84,39	88,15	92,20
42,09	steh. + 15 %	M (%)	1,99	1,51	0,98	0,67	0,46
		W (%)	71,24	78,18	85,84	90,32	93,35

M – preostali udjel CaO (w%) u kaustično pečenom magnezitu

M – weight fraction of CaO remaining after extraction

W – izluženi CaO (w%)

W – mass fraction of CaO removed

S l i k a 6 – Utjecaj koncentracije $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ na stupanj izluživanja CaOF i g. 6 – Influence of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ concentration on fraction of CaO extracted from magnesite

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da povećanje količine magnezijeva nitrata u odnosu na stehiometrijski potrebnu dovodi do većeg stupnja izluženja CaO za

isto vrijeme reakcije. Dodatak magnezijeva nitrata u 15 %-tnom suvišku nakon 5 min izluživanja povećava izluženje kalcijeva oksida sa 65,32 % na 71,24 %, a nakon jednog sata s 88,87 % na 93,35 %. Pri tome se maseni udjel preostalog kalcijeva oksida, računato na kaustično pečeni magnezit, nakon jednog sata luženja smanji s 0,77 % na 0,46 %.

Iz navedenih rezultata može se vidjeti da dodavanje magnezijeva nitrata u suvišku (u odnosu na stehiometrijski potrebnu) relativno manje utječe na izluživanje kalcijeva oksida.

Utjecaj masenog omjera čvrste i kapljevite faze na stupanj izluženja kalcijeva oksida

Za istraživanje utjecaja masenog omjera čvrste i kapljevite faze na stupanj izluženja kalcijeva oksida ispitivani su uzorci na temperaturi od 298 K; s 5 %-tnim suviškom magnezijeva nitrata u odnosu na stehiometrijski potrebnu (računato na potpuno izluženje CaO) te pri brzini miješala suspenzije od $n = 750 \text{ min}^{-1}$.

Pripravljeni su i ispitani omjeri faza čvrsto–kapljevito: $\zeta = 1 : 3; 1 : 5; 1 : 7$ i $1 : 10$.

Tablica 10 – Utjecaj omjera mase krute i kapljevite faze na stupanj izluženja CaO

Table 10 – Influence of solid to liquid mass ratio on CaO extraction

Sastav otopine $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ /g kg ⁻¹	Omjer faza $\zeta_{s/l}$	Pokazatelj izluživanja M, W	Vrijeme izluživanja, t/h				
			0,083	0,166	0,333	0,5	1,0
64,05	1 : 3	M (%)	2,25	1,74	1,24	1,03	0,68
		W (%)	67,49	74,86	82,08	85,12	90,17
38,43	1 : 5	M (%)	2,20	1,69	1,15	0,91	0,57
		W (%)	68,21	75,58	83,38	86,85	91,76
27,45	1 : 7	M (%)	1,98	1,58	1,04	0,84	0,55
		W (%)	71,39	77,17	84,97	87,86	92,05
19,22	1 : 10	M (%)	1,78	1,36	0,79	0,65	0,47
		W (%)	74,28	80,35	88,58	90,61	93,21

M – preostali udjel CaO (w/%) u kaustično pečenom magnezitu

M – weight fraction of CaO remaining after extraction

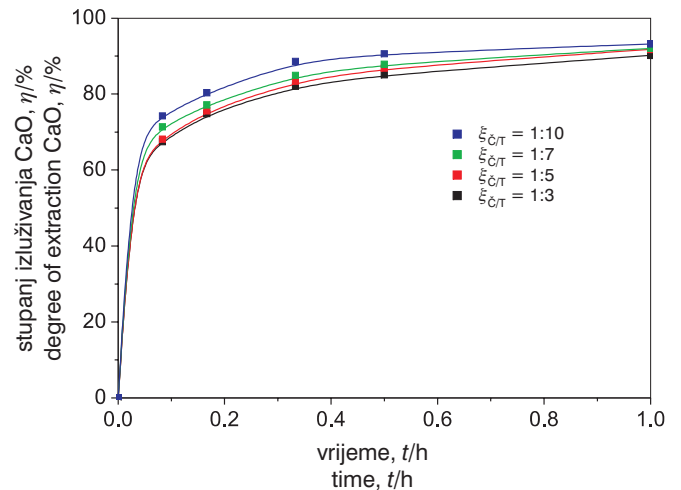
W – izluženi CaO (w/%)

W – mass fraction of CaO removed

$\zeta_{s/l}$ – solid to liquid mass ratio

Povećanjem omjera tekuće faze prema čvrstoj relativno slabo utječe na povećanje izluživanja CaO. Poslije 5 min izluženja kalcijevog oksida, pri omjeru $\zeta_{s/l} = 1 : 3$, iznosi 67,49 %, a po isteku vremena od jednog sata 90,17 %. U istom vremenu, pri odnosu $\zeta_{s/l} = 1 : 10$; postižu se izluženja CaO od 74,28 %, odnosno 93,21 %.

Kao zaključak može se istaknuti da se željeni veći stupanj izluženja CaO može dobiti ne samo povišenjem temperature ili dodatkom veće količine magnezijeva nitrata (što može biti ekonomski neprihvatljivo) već i podešavanjem omjera faza, što u određenim uvjetima može biti najbolje rješenje.



Slika 7 – Utjecaj masenog omjera čvrste i kapljevite faze na stupanj izluživanja kalcija

Fig. 7 – Influence of solid to liquid mass ratio on fraction of CaO extracted from magnesite

Utjecaj veličine čestica na stupanj izluženja CaO

Za istraživanje utjecaja veličine čestica na stupanj izluženja CaO, ispitani su uzorci na temperaturi od 298 K, uz 5 %-tni suvišak magnezijeva nitrata, u odnosu na stehiometrijski potreban (računato na potpuno izluženje CaO), pri brzini miješala $n = 750 \text{ min}^{-1}$.

Ispitane su klase krupnoće: 0–0,3 mm, 0,3–0,5 mm, 0,5–1 mm, i 1–2 mm.

Tablica 11 – Utjecaj veličine čestica (frakcije) na količinu izluženog kalcija

Table 11 – Influence of particle size class on CaO extraction from magnesite

Sastav otopine $w(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ /g kg ⁻¹	Veličina čestica (mm)	Pokazatelj izluživanja M, W	Vrijeme izluživanja, t/h				
			0,083	0,166	0,333	0,5	1,0
38,43	0–0,3	M (%)	2,20	1,69	1,15	0,91	0,57
		W (%)	68,21	75,58	83,38	86,85	91,76
38,43	0,3–0,5	M (%)	2,40	2,02	1,58	1,31	1,08
		W (%)	65,32	70,81	77,17	81,07	84,39
38,43	0,5–1	M (%)	2,89	2,57	2,07	1,83	1,56
		W (%)	58,24	62,86	70,09	73,55	77,46
38,43	1–2	M (%)	3,37	3,10	2,69	2,41	2,06
		W (%)	51,30	55,20	61,13	65,17	70,23

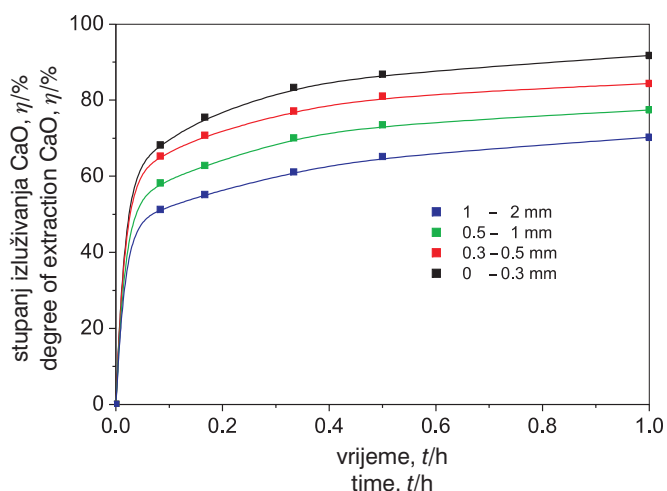
M – preostali udjel CaO (w/%) u kaustično pečenom magnezitu

M – weight fraction of CaO remaining after extraction

W – izluženi CaO (w/%)

W – mass fraction of CaO removed

Na osnovi rezultata mjerenja, utjecaj veličine čestica na stupanj izluživanja CaO znatno je veći nego što je utjecaj temperature, koncentracije magnezijeva nitrata ili masenog omjera čvrste i kapljevite faze.



Slika 8 – Utjecaj veličine čestica na stupanj izluživanja CaO

Fig. 8 – Influence of particle size on fraction of CaO extracted from magnesite

Već nakon 5 min luženja stupanj izluženja kalcijeva oksida iz klase promjera od 0–0,3 mm, iznosi 68,21 %, a po isteku 1 h već 91,76 %, dok se u istom vremenu čestice čvrste faze promjera 1–2 mm postižu izluženja kalcijeva oksida od 51,30 % odnosno 70,23 %.

Kao zaključak, može se istaknuti da se veći stupanj izluženja CaO postiže smanjenjem promjera čestica, što ujedno skraćuje i difuzijski put reaktanata kako u unutrašnjost čvrste faze tako i iz nje. Postignuta veća brzina reakcije sitnijih klasa u određenim uvjetima može biti i ekonomski interesantna i prihvatljiva.

Zaključci

Iz provedenih ispitivanja i prikazanih rezultata može se zaključiti:

1. Da je luženjem (prethodno kaustično pečenog i hidratiziranog) magnezita otopinom magnezijeva nitrata moguće iz njega odstraniti primjese kalcijevih spojeva zadovoljavajućom brzinom i stupnjem izluženja.
2. Visok stupanj izluženja CaO postiže se u relativno širokom području radnih veličina: temperature 298–343 K, koncentracije magnezijeva nitrata već od 5 %-tnog suviška u odnosu na stehiometrijsku količinu, masenog omjera čvrste i kapljevite faze, vremena luženja od barem 30 min, te što sitnijih čestica čvrste faze uz dobro miješanje.
3. Stupanj izluženja CaO ovisi ne samo o uvjetima operacije izluživanja nego i od radnih uvjeta u prethodnim fazama, posebice pripreve kaustičnog pečenog magnezita i hidratacije pečenog magnezita. Detaljnim definiranjem svih postupaka u ovim fazama moguće je ostvariti možda i veći stupanj izluživanja CaO.
4. Izbor optimalnih uvjeta svih faza postupka oplemenjivanja magnezitne rude i pripreve visokovatrostralnog MgO traži daljnje ekonomske proračune.

Literatura:

References:

1. I. Fejza, Struktura dhe Petrologjia karakteristike e Goleshit dhe Rahovecit të masivit ultra basik, punim doktorate, Prishtinë, 2004.
2. G. J. Simandl, K. Hancock, D. Sperry, Magnesite **3** (2), Industrial Minerals and Gemstones, British Columbia, Ministry of Energy and Mines, 1999., str. 39–41.
3. Č. Koič, Elaborat rezervi magnezita "Strezovci" Kamenica **3** (1) (2007) 115.
4. Sh. Rashani, Termodinamika Inxhinjerie Kimike, Prishtinë, 2008, str. 85–107.
5. S. Hoda, Pastrimi i magnezitit nga mineralet e kalciumit me ndihmën e nitrarit të magnezit, punim doktorate, Prishtinë, 2008.
6. S. Hoda, I. Fejza, Sh. Rashani, S. Avdullahi, E. Hajra, Purification of harmful materials with $Mg(NO_3)_2$ application – Prevention of the pollution of environment, J. Int. Environmental Application & Science **3** (2) (2008) 80.
7. R. Vračar, V. Simonović, I. Ilija, D. Vučurovič, Kinetika luženja kalcijuma iz dolomita rastvorom magnezijumhlorida, Rud. Geolog. i Metal Beograd **45** (1994) 8–9.

Popis kratica i oznaka

List of abbreviations and symbols

- | | |
|--------------|---|
| M | – $MgCO_3$ |
| D | – $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ |
| i. l. | – gubitak žarenjem
– ignition loss |
| M | – preostali udjel CaO(%) u kaustično pečenom magnezitu
– mass fraction of CaO remaining after extraction |
| W | – izluženi CaO(%)
– mass fraction of CaO removed |
| $\eta_{s/l}$ | – maseni omjer čvrste i kapljevite faze
– solid to liquid mass ratio |
| d | – promjer čestica, mm
– particle diameter, mm |
| G° | – standardna Gibbsova energija, $kJ\ mol^{-1}$
– standard Gibbs energy, $kJ\ mol^{-1}$ |
| H | – molarna entalpija, $kJ\ mol^{-1}$
– molar enthalpy, $kJ\ mol^{-1}$ |
| m | – masa, g, kg
– mass, g, kg |
| n | – brzina vrtnje, min^{-1}
– rotation speed, min^{-1} |
| t | – vrijeme, h
– time, h |
| T | – termodinamička temperatura, K
– thermodynamic temperature, K |
| w | – maseni udjel, %
– mass fraction, % |
| η | – stupanj izluživanja, %
– degree of extraction, % |
| ϑ | – Celsiusova temperatura, $^\circ C$
– Celsius temperature, $^\circ C$ |
| Θ | – Braggov kut, $^\circ$
– Bragg's angle, $^\circ$ |
| ν_j | – stehiometrijski broj
– stoichiometric number |

SUMMARY**Research on Magnesite Ore Purification**

*S. Hoda, * Sh. Rashani, and K. Berisha*

Magnesite ore, consisting mainly of magnesite, MgCO_3 is a chief mineral source for production of high quality refractory materials based on highly pure MgO . However, the presence of calcium and silicium mineral impurities in the ore adversely affect refractoriness. The removal of silicate minerals is now a routine process but it is not so for calcium minerals impurities. In this work, the new method for the removal of calcium mineral impurities from magnesite ore has been investigated. It is based on extraction of calcium hydroxide from the calcined hydrated ore with the solution of magnesium nitrate. The results show that it is possible to remove up to 65–83 % of calcium oxide (CaO) within five minutes, and up to 88–95 % within an hour. The process itself is complex, but mainly under mass transfer control. It is possible to use waste materials produced as fertilizer in agriculture thus helping in environmental protection.

*Fakulteti i Xehetarisë dhe Metalurgjisë,
Parku p. n Mitrovicë R. e Kosoves*

*Received November 10, 2008
Accepted September 17, 2009*