

**KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU
SVEUČILIŠTA U SPLITU**

**ZAVOD ZA ANORGANSKU TEHNOLOGIJU I
METALURGIJU**

Petar Krolo

**VJEŽBE IZ TEHNOLOŠKIH PROCESA
ANORGANSKE INDUSTRIJE**

(Za internu uporabu)

Split, 2000.

UVOD

Skripta Vježbe iz tehnoloških procesa anorganske industrije, napisane su prema novom nastavnom planu i programu za predmet "Tehnološki procesi anorganske industrije". Namijenjena su studentima IV. godine Sveučilišnog dodiplomskog studija, koji se sluša u VII. i VIII. semestru. Tekst obuhvaća osnove tehnoloških procesa i postupaka pa je dostatan za sadržaj izvedbe laboratorijske i terenske nastave - vježbi te pripreme dijela ispita.

Osmišljen je na način da omogući razumijevanje osnova tehnoloških procesa kojima se podvrgava pripremljena sirovina u cilju racionalne tehnološke proizvodnje.

Kroz tekst su prikazani osnovni pojmovi i temeljne zakonitosti uz rješavanje praktičnih problema s računskim zadacima sličnim onim u industrijskoj praksi. Na taj način, studenti se pripremaju za provedbu i prihvaćanje novih i završenih tehnologija, tehnologija održivog razvoja, bez tzv " štetnog otpada".

Kroz provedbu svake vježbe, laboratorijske ili terenske, nastoji se međusobno povezati utjecajne čimbenike koji su odgovorni za provedbu procesa, brzinu uspostave ravnoteže i iskorištenje na produktima. Primjenjena analitička određivanja služe kako za kontrolu procesa tako i za kontrolu kakvoće dobivenih produkata .

Napisani tekst obuhvaća sadržaj dosadašnjih izdanja "skripti za vježbe", (napisan od predmetnog nastavnika i asistenata koji su izvodili vježbe), proširen i dopunjen novim spoznajama i sadržajima koji odgovaraju novom nastavnom planu i programu, a treba da omogući studentima praktičnu izvedbu vježbi i lakše svladavanje gradiva za polaganje ispita iz predmeta " Tehnološki procesi anorganske industrije".

Za eventualno uočene manjkavosti kako teksta tako i sadržaja autor će biti zahvalan i spreman je primiti svaki novi prijedlog ili sugestiju, u cilju da se time tekst i sadržaj što bolje prilagode usvajanju znanja kod studenata, kojima je skripta i namijenjena.

U Splitu, rujna 2000. godine.

Autor

Autor se zahvaljuje recenzentima dr.sc. R.Krstulović red. prof. i dr.sc. A.Žmikić, izv.prof. za korisne savjete i prijedloge kod izrade konačnog teksta i sadržaja ponuđenih skripti.

SADRŽAJ

	Str.
VODA U TEHNOLOŠKIM PROCESIMA	1
VODE I TEHNOLOŠKA PRIPREMA VODA	1
Postupci i fizikalno - kemijski procesi pripreme pogonskih i tehnoloških voda u industriji	5
1. Proces i priprema voda kemijskim bistrenjem	5
VJEŽBA - Kemijsko bistrenje vode i proces flokulacije uz dokarbonizaciju u akceleratoru	7
2. Priprema vode kombiniranjem kemijskih taložnih procesa i postupaka s ionskim izmjenjivačima	10
A. Priprema vode kemijskim postupcima	10
B. Priprema vode ionskim izmjenjivačima	11
VJEŽBA - Priprema vode procesima dekarbonizacije	16
a) Dekarbonizacija vode vapnom na hladno	16
b) Dekarbonizacija vode slabo kiselim ionskim izmjenjivačem	28
VJEŽBA - Proces i priprema vode ili mekšanje vode kombiniranjem dekarbonizacije vapnom na hladno i ionske izmjene s neutralnim Na- izmjenjivačem	33
VJEŽBA - Demineralizacija i deionizacija vode ionskim izmjenjivačima	44
ENERGIJA, GORIVA, PROCESI SAGORIJEVANJA I PROCESI OPLEMENJIVANJA GORIVA	50
1. Energija	50
2. Goriva kao izvori toplinske energije	51
3. Proces i sagorijevanje ili izgaranje klasičnih goriva	54
VJEŽBA - Određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti krutih goriva	59
VJEŽBA - Određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti tekućih goriva	68
VJEŽBA - Određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti plinovitih goriva	73
4. Proces i postupci oplemenjivanja krutih goriva	77
Fizikalno-mehanički postupci oplemenjivanja goriva	77
Kemijsko oplemenjivanje goriva	77
VJEŽBA - Oplemenjivanje krutih goriva procesima rasplinjavanja	78
REAKCIJE U HETEROGENIM SUSTAVIMA KOD TERMIČKIH RAZLAGANJA I REAKCIJA STVARANJA SILIKATNIH I SLIČNIH MATERIJALA	84
A. PROCESI TERMIČKIH RAZLAGANJA	84
Procesi termičkih razlaganja karbonata i dobivanje vapnenog veziva	85
Razlaganje vapnenca i dobivanje vapna	85
Hidratacija vapna i dobivanje vapnenog veziva	88
VJEŽBA - Proces i termičkih razlaganja i dobivanje vapnenog veziva	91
B. VISOKOTEMPERATURNI PROCESI I REAKCIJE STVARANJA SILIKATA	91
Procesi stvaranja silikata sintiranjem i nastajanje cementnog klinkera te dobivanje cementa	93
Procesi hidratacije silikatnog ili portland cementa	96
VJEŽBA - Visokotemperaturni procesi i reakcije stvaranja oksida i silikata te procesi hidratacije cementnih veziva	99
C. DISPERZNOST REAKCIJSKOG SUSTAVA ZA PROVEDBU VISOKOTEMPERATURNIH REAKCIJA STVARANJA SILIKATNIH (KERAMIČKIH) I SLIČNIH MATERIJALA	99

Granulometrijski sastav sirovina za dobivanje keramičkih materijala	99
Određivanje veličine i raspodjele čestica	100
VJEŽBA - Određivanje veličine i raspodjele čestica diferencijalnom metodom pomoću Andreasenove pipete	104
D. IDENTIFIKACIJA GLINENIH MINERALA U SIROVINAMA ZA DOBIVANJE KERAMIKE I ODREĐIVANJE SPOSOBNOSTI OBLIKOVANJA LIJEVANJEM	109
Glina	109
Sposobnost izmjene iona kod glina i kapacitet izmjene iona	111
Određivanje kapaciteta izmjene iona, identifikacija glinenog minerala i podobnost gline za oblikovanje lijevanjem	115
VJEŽBA - Određivanje kapaciteta izmjene iona kod glina amonij-acetatnom metodom i identifikacija glinenog minerala	115
ELEKTROKEMIJSKI PROCESI	121
Elektrokemijski procesi i elektroliza	121
Iskorištenje struje, napona i energije kod elektrokemijskih procesa	125
1. ELEKTROKEMIJSKI PROCESI U VODENIM ELEKTROLITIMA	127
A. Elektrokemijska redukcija kao osnovni proces dobivanja produkata	127
Elektrolitičko dobivanje metala u obliku kompaktnog produkta na katodi	127
Elektrolitičko dobivanje cinka u obliku gustog kompaktnog produkta na katodi	128
VJEŽBA - dobivanje cinka u obliku gustog kompaktnog produkta	130
Elektrolitičko dobivanje metala u obliku metalnog praha	133
VJEŽBA - Elektrolitičko dobivanje cinka u obliku praha	134
Elektrolitička rafinacija metala	136
Elektrolitička rafinacija bakra	137
VJEŽBA - Laboratorijsko izvođenje rafinacije bakra	139
B. Elektrokemijska oksidacija kao osnovni proces dobivanja produkata	141
Elektrokemijsko dobivanje natrij-klorata	141
VJEŽBA - Laboratorijska izvedba elektrolize kod dobivanja natrijeva klorata	143
2. ELEKTROKEMIJSKI PROCESI U RASTALJENIM ELEKTROLITIMA (TALINE SOLI)	147
Elektroliza rastaljenih soli	147
Elektroliza glinice i dobivanje aluminijske	148
VJEŽBA - Elektroliza glinice i dobivanje aluminijske	152
KATALITIČKI PROCESI U ANORGANSKIM POSTUPCIMA	153
Kataliza i katalizatori	153
Heterogena kataliza u anorganskim procesima	155
1. Katalitički procesi uz oksidaciju	157
Dobivanje sulfatne kiseline katalitičkim postupcima	157
VJEŽBA - Kontaktni postupak katalitičke oksidacije SO ₂ u SO ₃ za dobivanje sulfatne kiseline	159
METALURŠKI I HIDROMETALURŠKI PROCESI	164
A. METALURŠKI PROCESI	164
Pirometalurški procesi	165
Redukcije u procesima taljenja i dobivanja metala te metalnih legura	166
METALURGIJA ŽELJEZA, ČELIKA I FEROLEGURA	168
1. Željezo	168
Tehničko željezo	168
2. Čelik	171
3. Ferolegure	173

Ferokrom	175
Dobivanje visokougličnog ferokroma (carbure)	175
B. HIDROMETALURŠKI PROCESI	178
Proces dobivanja glinice za proizvodnju aluminija	180
1. Raščinjavanje boksita i dobivanje glinice, Al_2O_3 , Bayer-ovim postupkom	180
VJEŽBA - Raščinjavanje boksita Bayerovim postupkom u laboratorijskom autoklavu	184
PROCESI OTAPANJA I TALOŽENJA (KRISTALIZACIJE) U ANORGANSKIM POSTUPCIMA	190
PROCESI OTAPANJA I PROCESI KRISTALIZACIJE	190
Reakcije dvostruke izmjene u četverokomponentnom reakcijskom sustavu s dvije slabo topljive soli koje nemaju zajednički ion	202
Kaustifikacija sode i dobivanje NaOH	202
VJEŽBA - Laboratorijska izvedba procesa kaustifikacije sode i dobivanje lužine, NaOH	204
Literatura	213

VODA U TEHNOLOŠKIM PROCESIMA

VODE I TEHNOLOŠKA PRIPREMA VODA

Voda je zasigurno jedna od najvažnijih tvari u prirodi, koja svoj značaj ima kako u svakidašnjem životu tako i u industriji. Iako se u prirodi nalazi u neograničenim količinama ona se kao takva rijetko ili nikako ne može izravno koristiti. Za industrijske potrebe bezuvjetno se mora pripremati, kako bi zadovoljila bilo kao tehnološka voda bilo kao pogonsko sredstvo.

Voda u prirodi ima svoj kružni tok između zemlje i atmosfere, čime postaje "nepotrošivom tvari", tj. tvari koja se stalno obnavlja i stoga nisu potrebni nikakvi procesi i postupci za njeno dobivanje, kako bi se ista osigurala za tehnološke procese. Međutim problem vode postaje vrlo značajan kada se govori o vodi za piće i vodi za druge biološke i ine svrhe, jer su iste sve više i više zagađene, a njihova rasprostranjenost i dostupnost za uporabu ne ravnomjerna s obzirom na potrebe.

Prirodna voda u svom kružnom toku prolazeći kroz atmosferu i zemlju, nosi i otapa njihove sastojke, čime se onečišćuje. Stupanj i vrsta onečišćenja ovise o sastavu medija kroz koje ona prolazi.

Onečišćenja koja voda može sadržavati u sebi, mogu se podijeliti na netopljiva, djelomično topljiva i topljiva, a s obzirom na dimenzije pojavnosti ona se dijele na:

- grubo dispergirana,
- koloidno dispergirana,
- molekularna ili molekulska i ionska onečišćenja.

Grubo dispergirana onečišćenja s veličinom čestica iznad 10^{-7} m, tj. česticama mikroskopskog područja s obzirom na svoju gustoću u odnosu na gustoću vode, u vodi mogu lebdjeti, plivati ili tonuti. Iz vode se uklanjaju fizikalnim metodama filtriranja.

Koloidno dispergirana onečišćenja u vodi, s veličinom čestica 10^{-9} - 10^{-7} m, tj. veličinom koloidnih čestica, s njom čine stabilne koloidne disperzije i vrlo teško se iz nje uklanjaju (huminske tvari, gline, masti ulja). Za njihovo uklanjanje koriste se procesi adsorpcije i flokulacije.

Molekularna i ionska onečišćenja s česticama reda veličine molekula odnosno iona, tj. 10^{-11} - 10^{-9} m, koja predstavljaju različite soli, kiseline, baze ili plinove iz vode se uklanjaju fizikalno kemijskim metodama primjenom različitih fizikalnih i kemijskih postupaka, odnosno kombinacija tih postupaka. Takvi postupci su taložni postupci s kemikalijama ili primjena ionskih izmjenjivača te termički i drugi procesi.

Značaj i primjena vode u tehnološkim procesima, proizlazi iz njenih specifičnih karakteristika i svojstava, koja su usko vezana za njen kemijski sastav, strukturnu građu, te njena fizikalna i kemijska, zatim, električna i termodinamička svojstva.

Voda je jedno najsvestranije pa i najbolje otapalo za mnoge tvari. Zbog svoje karakteristične strukturne građe i visoke dielektrične konstante, može otapati krute i plinovite tvari. Topljivost tih tvari ovisi o temperaturi i svojstvima samih tvari koje se otapaju. Topljivost se također mijenja, raste ili pada dodavanjem različitih ionskih vrsta u vodu (efekt zajedničkog iona smanjuje topljivost). Kod otapanja plinova vrijedi Henry-Daltonov zakon.

Problematika voda u tehnološkim procesima s razvojem industrijalizacije postaje sve važnija, jer prirodne vode postaju sve onečišćenije, a zahtjevi za kakvoćom vode sve zahtjevniji. Svaki tehnološki odnosno energetski pogon, zahtjeva strogo određeni sastav i

kakvoću vode te pridržavanje propisa za vođenjem kontrole i pripreme svih voda i njihovih tokova u proizvodnji.

Napojne i kotlovene vode koje se koriste u paroenergetskim postrojenjima, moraju biti bistre, bezbojne i slobodne od lebdećih tvari, a otopljenih soli ne smiju sadržavati iznad određenih vrijednosti koje su određene uvjetima rada postrojenja. Sadržaj plinova, posebno kisika i CO₂ (ugljične kiseline) u njima je također limitiran. Ne smiju sadržavati ulja, te iona bakra i željeza. Posebno kotlovene vode moraju biti vrlo čiste kako bi proizvedena para bila što čistija.

Da se spriječi korozija, alkalitet kotlovene vode koji se izražava tzv. "alkalnim brojem" mora biti zadovoljen, a isto tako sadržaj ukupno otopljenih soli u vodi određen je i ograničen uvjetima rada paroenergetskog postrojenja. Posebno ograničenje postavlja se na fosfatne - ione i SiO₂.

Sadržaj otopljenih soli u vodi ili stupanj onečišćenja vode otopljenim solima, definira se tvrdoćom vode, a izražava se na različite načine i u različitim jedinicama. Najčešće se tvrdoća vode izražava u stupnjevima tvrdoće, a način izražavanja i odnos pojedinih veličina izražavanja prikazan je u tablici.

Tablica: 1. Način izražavanja i odnos pojedinih veličina izražavanja tvrdoće vode

Stupnjevi tvrdoće	Njemački stupanj	Francuski stupanj	Engleski stupanj	Ruski stupanj	m val/dm ³
Oznaka stupnja tvrdoće	1 ^{°nj}	1 ^{°fr}	1 ^{°e}	1 ^{°r}	m val/dm ³
Definirajuća jedinica tvari za 1 stupanj	10g CaO/m ³ ili 10mg CaO/dm ³	10g CaCO ₃ /m ³ ili 10mg CaCO ₃ /dm ³	10gCaCO ₃ /0,7m ³ ili 10mgCaCO ₃ /0,7dm ³	0,1 val CaCO ₃ /dm ³	

Međusobni odnos pojedinih stupnjeva tvrdoće vode

	1 ^{°nj}	1 ^{°fr}	1 ^{°e}	1 ^{°r}	m val/dm ³
1 ^{°nj}	1,00	1,79	1,25	3,57	0,357
1 ^{°fr}	0,56	1,00	0,70	2,00	0,200
1 ^{°e}	0,80	1,43	1,00	2,86	0,286
1 ^{°r}	0,0357	0,020	0,0286	1,00	0,10
1 m val/dm ³	2,80	5,00	3,50	10,00	1,00

U praksi se najčešće koristi njemački stupanj tvrdoće.

Po definiciji, "jedan njemački stupanj tvrdoće", 1^{°nj}, ima ona voda koja u volumenu od 1 m³ sadrži toliko otopljenih soli koliko odgovara iznosu od 10 g CaO odnosno, ako u volumenu 1 dm³ sadrži toliko otopljenih soli koliko odgovara iznosu od 10 mg CaO . Ostali stupnjevi tvrdoće definirani su kao što je prikazano u tablici 1.

Pojam "tvrdoće" vode proistekao je iz spoznaje da otopljene Ca²⁺ - i Mg²⁺ - soli u kotlovskim vodama prilikom isparivanja vode i stvaranja pare, stvaraju tzv. "kamenac" ili "kamen kotlovac", koji je uzrokom niza poteškoća i neispravnosti rada kotlovskog postrojenja.

"Kamenac" ili "kamen kotlovac" stvaraju soli čija topljivost u vodi opada s porastom temperature (silikati, karbonati i sulfati). Soli čija topljivost raste s porastom temperature ne stvaraju kamenac (kloridi, nitrati).

Također, prema ovoj definiciji stvaranja kamenca, natrijeve i druge alkalijske soli ne čine tvrdoću vode.

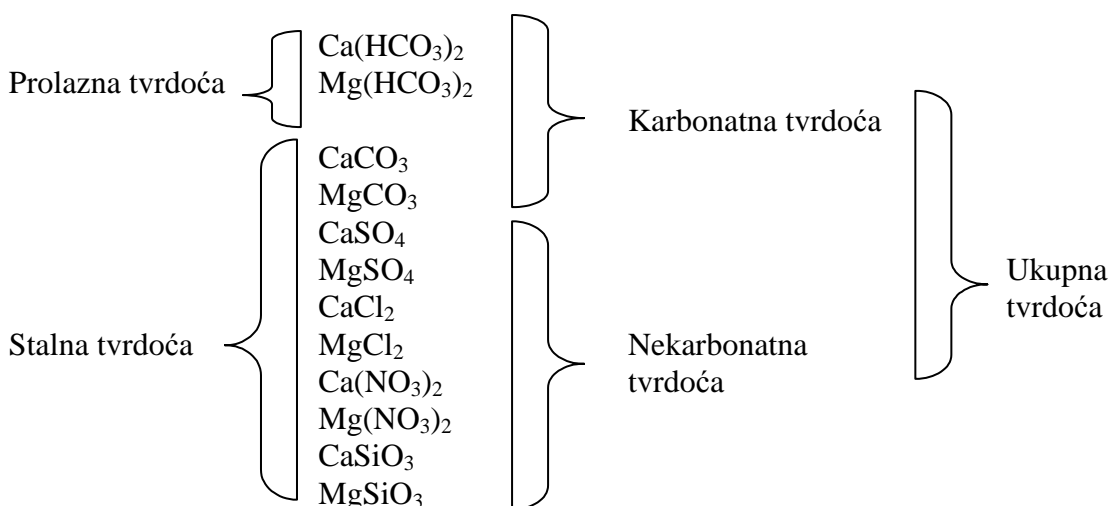
S obzirom na vrstu otopljenih soli, bez obzira stvaraju li te soli "kamenac" odnosno prisutne ionske ili molekulske vrste u vodi, razlikuje se različite pojmove tvrdoće vode,

kao što su: karbonatna tvrdoća (KT), nekarbonatna tvrdoća (NT), ukupna tvrdoća (UT), bazna

tvrdoća (BT), anionska tvrdoća (AT), ukupna anionska tvrdoća (UAT), tvrdoća koja pripada slobodnom CO₂ i anionima silikatne kiseline (ST), tvrdoća koja pripada alkalijским karbonatima (ABK) te alkalijским nekarbonatima (ANK).

Povezanost pojedinih tvrdoća vode te Ca²⁺ - i Mg²⁺ - soli koje ih čine, prikazana je u tablici 2..

Tablica:2. Pregled Ca²⁺ - i Mg²⁺ - soli koje se mogu naći otopljene u vodi i koje predstavljaju pojedine vrste tvrdoće vode.



Karbonatnu tvrdoću, čine u vodi otopljeni Ca²⁺ - i Mg²⁺ - bikarbonati i karbonati. Karbonatna tvrdoća, KT, određuje se titracijom 100 cm³ vode s 0,1 mol/dm³ HCl uz indikator metilorange i to do prijelaza iz žute u narančastu boju (boja "kapule"), a izračunava se primjenom izraza:

$$KT (^{\circ}nj) = \text{cm}^3 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl} \cdot 2,8$$

gdje je :

2,8 - faktor koji proizlazi iz reakcija između soli karbonatne tvrdoće i HCl, a povezano s definicijom stupnja tvrdoće (1 mol HCl reagira s 0,5 mola CaO, čemu odgovara 28 g CaO, a tome opet odgovara 28:10 = 2,8 °nj)

Ako se titracijom troši više od 6 – 8 cm³ 0,1 mol/dm³ HCl, oslobođenu ugljičnu kiselinu treba kuhanjem istjerati i titracija se nastavlja do prijelaza u narančastu boju.

Nekarbonatnu tvrdoću sačinjavaju preostale Ca²⁺- i Mg²⁺ - soli, tj. sulfati, kloridi, nitrati i silikati. Ona se izračunava iz razlike ukupne i karbonatne tvrdoće, tj.

$$NT = UT - KT \text{ u } ^{\circ}nj$$

Prolaznu tvrdoću sačinjavaju Ca²⁺- i Mg²⁺- bikarbonati, koji zagrijavanjem prelaze u teško topljive karbonate i ugljičnu kiselinu prema reakciji:



Ostale Ca^{2+} - i Mg^{2+} - soli koje i nakon zagrijavanja ostaju otopljene u vodi predstavljaju *stalnu tvrdoću vode*.

Osim navedenih pojmova za tvrdoću vode uvriježeni su još i slijedeći, kao što su:

- kalcijeva tvrdoća, (CaT), koju sačinjavaju sve Ca^{2+} -soli,
- magnezijeva tvrdoća, (MgT), koju sačinjavaju sve Mg^{2+} -soli.

Ukupnu tvrdoću vode, UT, čine sve u vodi otopljene Ca^{2+} - i Mg^{2+} – soli. Ukupna tvrdoća, UT, određuje se otopinom kompleksona III, i to tako da se 100 cm^3 vode kojoj se određuje tvrdoća doda 1 cm^3 koncentriranog NH_3 i 1 puter tableta, te titrira s kompleksonom do prijelaza boje iz crvenkaste u zelenu.

Ako je otopina kompleksona pripremljena otapanjem 6,647 g kompleksona III, u 1 dm^3 vode, onda 1 cm^3 potrošenog kompleksona za titraciju odgovara točno 1 °nj ukupne tvrdoće, onda je

$$\text{UT (°nj)} = \text{cm}^3 \text{ kompleksona III}$$

Ukoliko je za titraciju pripremljena 0,1 mol/dm^3 otopina kompleksona III, ukupna tvrdoća vode određuje se primjenom izraza

$$\text{UT (°nj)} = \text{cm}^3 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ kompleksona III} \cdot 5,6$$

Baznu tvrdoću, BT, čine svi kationi prisutni u vodi, a izražava se kao

$$\text{BT} = \text{KT} + \text{AT},$$

gdje je:

KT – karbonatna tvrdoća i

AT – anionska tvrdoća koju čine anioni jakih kiselina.

Anionska tvrdoća, AT, izračunava se iz analitičkih određivanja i to na dva načina:

a) kao negativna **m** vrijednost, (-**m** vrijednost), tako da se ispitivana voda propusti kroz jako kiseli ionski izmjenjivač u kojem se izvrši zamjena prisutnih Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Na^+ – kationa iz vode s H^+ - ionom iz izmjenjivača pri čemu nastaju odgovarajuće jake kiseline (sulfatna,

kloridna, nitratna, ako je voda sadržavala anione jekih kiselina). Uzima se 100 cm^3 takve vodene otopine i titrira s 0,1 mol/dm^3 NaOH uz indikator metilorange.

Utrošak cm^3 0,1 mol/dm^3 NaOH za tu titraciju predstavlja negativnu **m** vrijednost i anionska tvrdoća, AT, se izračunava iz izraza:

$$\text{AT (°nj)} = (- m) \cdot 2,8$$

b) određivanjem sume, SO_4^{2-} -, Cl^- -, NO_3^- - iona analitičkim određivanjem svakog pojedinog aniona.

Ukupna anionska tvrdoća, UAT, predstavlja sumu aniona jakih i slabih kiselina a izražava se kao:

$$\text{UAT} = (2\text{KT} + \text{AT} + \text{ST})$$

gdje je:

ST – tvrdoća vode koja pripada slobodnom CO_2 i anionima silikatne kiseline.

Ostatna tvrdoća, OT, je pojam za tvrdoću koja zaostaje nakon mekšanja vode.

Priprema voda za određene svrhe, ovisno o njoj namjeni (vode u energetskim pogonima, industrijske tehnološke i pogonske vode, otpadne ili pitke vode) izvodi se postupnim redosljedom radnji primjenom različitih fizikalnih i kemijskih postupaka, koji mogu biti primijenjeni pojedinačno ili u kombinaciji s jednim ili više postupaka. Osnovni postupci pripreme voda mogu se podijeliti na postupke:

- bistenja,
- filtriranja,
- otplinjavanja,
- uklanjanja karbonatne kiseline (odkiseljavanje),
- uklanjanja željeza,
- uklanjanja mangana,
- postupke dekarbonizacije,
- postupke uklanjanja tvrdoće (mekšanje),
- postupke demineralizacije,
- postupke uklanjanja silikatne kiseline,
- uklanjanja ulja i
- postupke dezinfekcije.

POSTUPCI I FIZIKALNO- KEMIJSKI PROCESI PRIPREME POGONSKIH I TEHNOLOŠKIH VODA U INDUSTRIJI

1. PROCESI PRIPREME VODA KEMIJSKIM BISTRENJEM

Kemijsko bistenje predstavlja postupak pripreme voda gdje se dodatkom odgovarajućih kemikalija prisutna onečišćenja adsorbiraju i procesom flokulacije talože u reaktoru.

Postupak se koristi za vode u kojima su ta onečišćenja u obliku koloida tj. finih lebdećih tvari, kao što su huminske tvari, fino raspršeni ugljen, gline, ulja te karbonatne muteži.

Ova onečišćenja dispergirana u vodi teško se talože i sedimentiraju iako je njihova gustoća često značajno veća od gustoće vode.

Razlog slabom taloženju i sedimentaciji posljedica je kinetičke ili sedimentacijske stabilnosti te agregatne ili koagulativne stabilnosti. Kinetička stabilnost je funkcija stupnja disperzije, tj. veličine čestica.

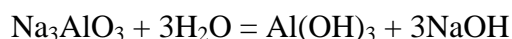
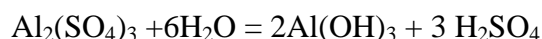
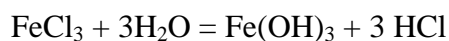
Što su čestice disperzije manjih dimenzija njihova kinetička stabilnost je veća, tj. disperzija je stabilnija i čestice se teže talože.

Da bi se stabilna disperzija destabilizirala i da bi u njoj došlo do koagulacije dodaju se različiti elektroliti, koji smanjuju potencijalnu barijeru između čestica.

Na taj način čestice međusobno dolaze u dodir, djelovanjem Van der Walsovih sila stvaraju (formiraju) flokule koje se stabiliziraju i narastu (koaguliraju) da bi nakon toga mogle sedimentirati. Proces flokulacije pospješuje se miješanjem.

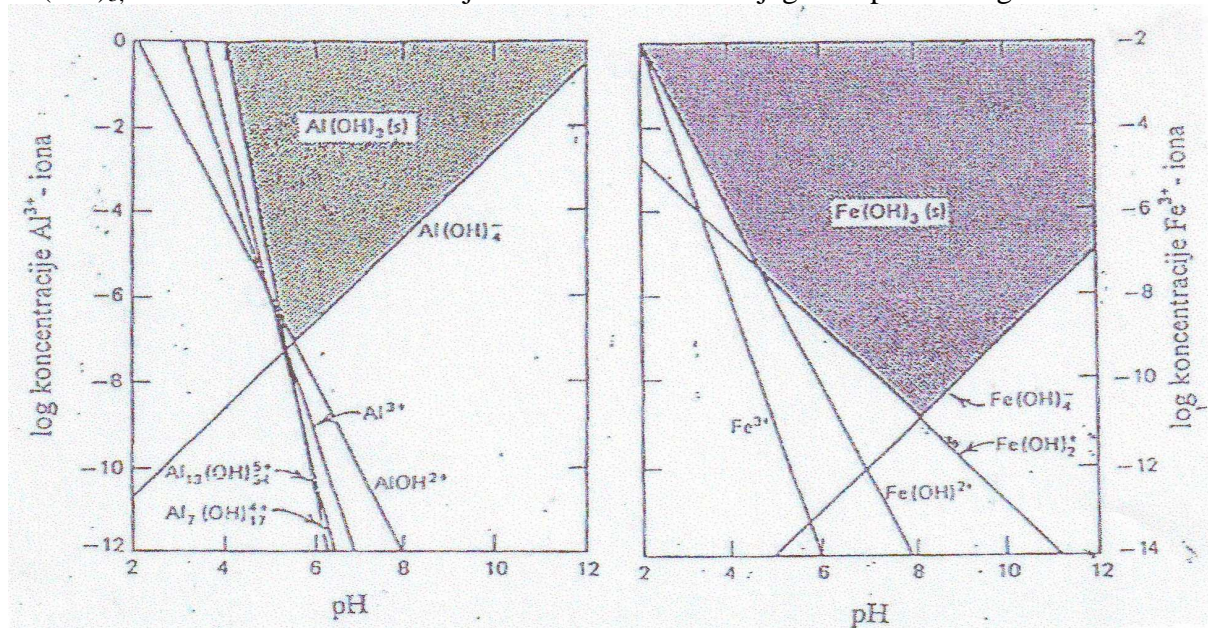
Sredstva (tvari) za flokulaciju su metalne soli čiji ioni u vodi hidroliziraju i stvaraju voluminozne taloge.

Takva sredstva su FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3AlO_3 , a njihova se hidroliza može prikazati jednažbama:



Proces flokulacije ovisi o pH-vrijednosti suspenzije i topljivosti nastalih hidroksida. Ovo posebno vrijedi za stvaranje $\text{Al}(\text{OH})_3$, zbog njegovog amfoternog karaktera.

Topljivost i stabilnost, a time i pH-područje primjene nastalih hidroksida, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$, kao sredstava za flokulaciju može se iščitati iz dijagrama prikazanog na slici 1.



Sl. 1. Stabilnost $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$, kao ovisnost koncentracije Me^{3+} - iona o pH-vrijednosti vodenog medija (osjenjeno područje na dijagramu predstavlja područje stabilnosti $\text{Me}(\text{OH})_3$)

Kod uporabe Al soli pH mora biti između 5,5 i 7 pH jedinica, jer već iznad $\text{pH} = 8$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ se otapa. Kod uporabe Fe soli kojima se stvara $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pH mora biti iznad 4,5 pH-jedinica.

Ako se proces kemijskog bistrenja flokulacijom rasčlani, može se uočiti niz pojedinačnih procesa odnosno faza procesa.

U prvoj fazi dozira se sredstvo za flokulaciju, zatim to sredstvo se mora što brže hidrolizirati (miješanje s vodom u kojoj se nalaze koloidne čestice). Vrijeme i brzina miješanja obrnuto su proporcionalni. Što je brzina miješanja veća vrijeme miješanja mora biti kraće.

U slijedećoj fazi dolazi do stvaranja i rasta flokula. Da bi do toga došlo, ovaj koloidno kemijski proces, proces flokulacije uvjetovan je postizanjem izoelektrične točke koloidnog sustava, tj. postizanjem stanja u kojem je zeta potencijal, ζ , koloidnog sustava jednak nuli ili vrijednostima oko nule.

Nakon stvaranja i rasta flokula do njihove maksimalne veličine, slijedi njihovo konglomeriranje, a zatim i njihova sedimentacija u obliku taloga.

Brzina sedimentacije nastalog taloga, tj. brzina taloženja flokuliranih čestica, ovisi o nizu parametara. Od posebno g značaja je odnos gustoća sedimentirajućih tvari prema gustoći vode. Ako je razlika gustoća veća (ρ čestice $>$ ρ H₂O) i brzina taloženja bit će veća.

Na brzinu sedimentacije utječe temperatura, posebno djelovanjem na unutarnje trenje tj. viskoznost vode u kojoj se vrši sedimentacija.

Brzina sedimentacije raste s padajućom brzinom strujanja vode i svaki oblik strujanja uz turbulenciju otežava tj. usporava sedimentaciju.

Matematički prikaz brzine sedimentacije i fizikalnih veličina koje opisuju koloidno disperzni sustav proizlazi iz Stokes-ovog zakona koji se izražava jednadžbom

$$W = K \frac{d^2(\rho_1 - \rho_2)}{\eta}$$

gdje je:

W- brzina sedimentacije

K- konstanta proporcionalnosti

d- promjer čestica

ρ_1 - gustoća čestica

ρ_2 - gustoća vode

η - viskoznost vode

Kod kemijskog bistrenja, miješanje vode opterećene koloidima i sredstva za flokulaciju, u fazi hidrolize dodanog sredstva te fazi stvaranja flokula, mora biti što intenzivnije, a u fazi sedimentacije mora se izbjeći miješanje i svaka turbulencija. Zbog toga je potrebno da se ove faze procesa i međusobno odijele. U parksi se to i čini uporabom odgovarajućih reaktora posebne izvedbe kao što su akceleratori.

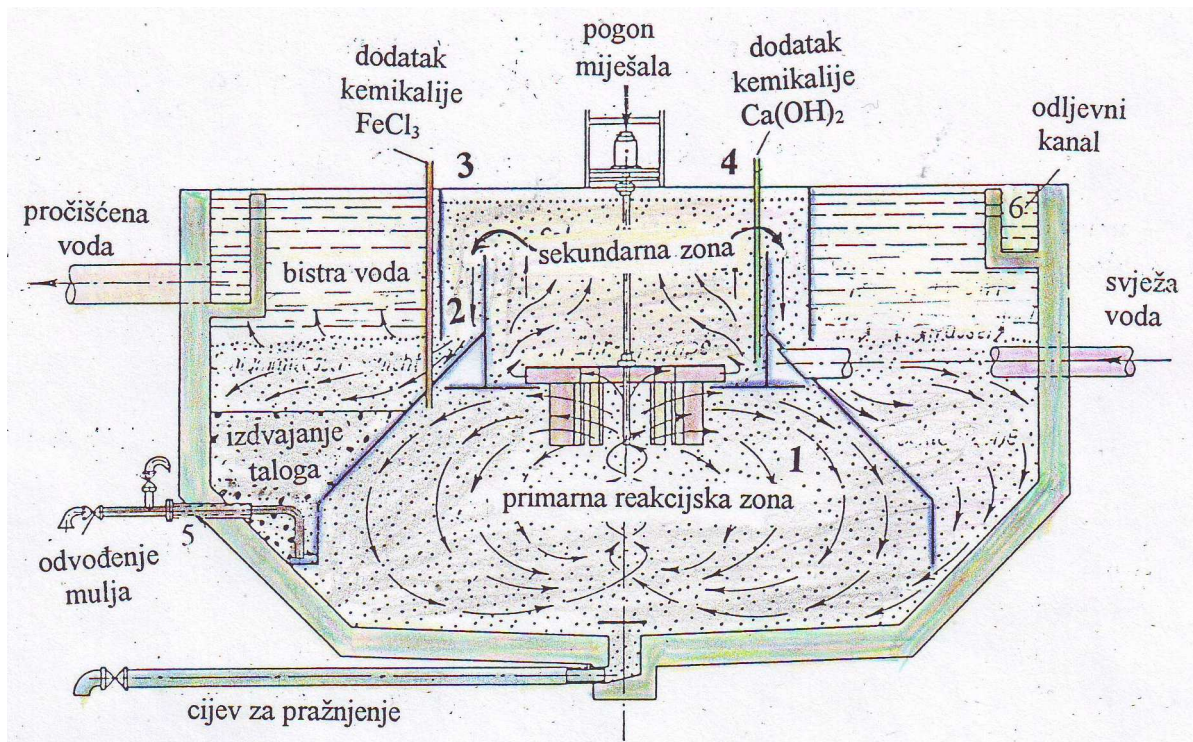
VJEŽBA

KEMIJSKO BISTRENJE VODE I PROCES FLOKULACIJE UZ DOKARBONIZACIJU U AKCELERATORU

Proces kemijskog bistrenja vode, koja je opterećena solima karbonatne tvrdoće provodi se u akceleratoru.

Akceleratori kao uređaji posebne izvedbe za provedbu procesa kemijskog bistrenja, sastoje se iz dvije osnovne zone i to: primarne zone u kojoj se vrši provođenje reakcije uz miješanje i sekundarne zone u kojoj se završava reakcija flokulacije i započinje proces aglomeracije flokula.

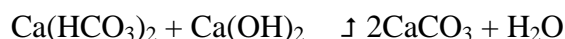
Kod izlaza iz sekundarne zone u akceleratoru, događa se odvajanje mulja od obrađene vode, tj. događa se proces sedimentacije, a čista i bistra voda ulazi u sabirni žlijeb iz kojeg se kontinuirano izvodi. Shema akceleratora prikazana je na sl.2.



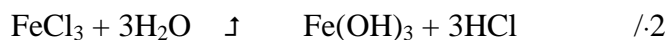
Sl.2. Shematski prikaz akceleratora za proces dekarbonizacije vode uz flokulaciju

U primarnu zonu (1) akceleratora uvodi se svježa voda opterećena solima karbonatne tvrdoće, određenom brzinom protoka, gdje se također određenom brzinom protoka uvodi i sredstvo za flokulaciju, otopina FeCl_3 (3), te sredstvo za dekarbonizaciju vode, Ca(OH)_2 (4).

U primarnoj zoni akceleratora događaju se procesi koji se mogu opisati jednadžbama:



Reakcija FeCl_3 u procesu flokulacije i njegovo djelovanje na soli karbonatne tvrdoće teče prema parcijalnim reakcijama



Sumarna reakcija može se prikazati jednadžbom



Na nastale koloidne čestice, čestice CaCO_3 , koje su nastale djelovanjem vapna u procesu dekarbonizacije, djeluje adsorpcijom Fe(OH)_3 kao voluminozni talog, velike specifične površine, pri čemu se odvija njihova flokulacija i aglomeracija.

Voda iz primarne zone (1) preko preljeva odlazi u sekundarnu zonu (2), tj. vanjski dio akceleratora, gdje se dovršava reakcija aglomeracije i sedimentacije, te u kojoj se vrši bistrenje vode.

Sedimentacijom nastali mulj pada na dno sekundarne zone, odakle se pomoću cijevi (5) može ukloniti, a izbistrena i dekarbonizirana voda preko preljeva odvodi se u odljevni kanal (6).

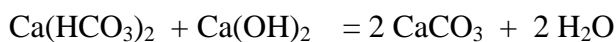
Kontrola procesa kemijskog bistrenja i dekarbonizacije, vrši se kemijskom analizom uzorka vode na izlazu iz akceleratora. Tom analizom određuje se zaostala karbonatna tvrdoća vode, KT_{ost} , stupanj bistroće vode te kontrola iznosa dodatka kemijskog sredstva za dekarbonizaciju, $Ca(OH)_2$.

Primjer proračuna sredstva za dekarbonizaciju kod kemijskog bistrenja u akceleratoru

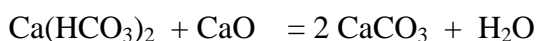
Ako se priprema vode vrši kemijskim bistrenjem uz dekarbonizaciju vapnom i ako je pripremana voda opterećena karbonatnom muteži, koju čini $Ca(HCO_3)_2$ u iznosu $289,3 \text{ g/m}^3$, treba odrediti iznos čistog vapna, CaO , za dekarbonizaciju kojega treba uvoditi u akcelerator po satu, ako je protočna volumna brzina svježe vode u akcelerator, $Q = 50,0 \text{ m}^3/\text{h}$.

Rješenje:

Da se odredi iznos vapna za dekarbonizaciju po m^3 svježe vode, treba poći od reakcije koja se može prikazati jednadžbom



odnosno



Iz stehiometrijske jednadžbe reakcije uklanjanja soli karbonatne tvrdoće proizlazi da 1 mol $Ca(HCO_3)_2$ reagira s 1 molom CaO . Također iz definicije stupnja tvrdoće, kao mjere onečišćenja vode topljivim solima tvrdoće, proizlazi, da je tvrdoća vode, tj, karbonatna tvrdoća, KT , zadane vode

$$KT = Ca(HCO_3)_2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot \frac{M(CaO)}{M[Ca(HCO_3)_2] \cdot 10 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}}$$

$$KT = 289,3 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot \frac{56}{162 \cdot 10 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}}$$

$$KT = 10 \text{ °nj}$$

Dakle, karbonatna tvrdoća svježe vode je 10 °nj . Iz izračunate vrijednosti karbonatne tvrdoće proizlazi da je masa vapna potrebna za uklanjanje soli karbonatne tvrdoće iz svježe vode

$$m(CaO) = 10 \cdot KT, \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode}$$

odnosno

$$m(CaO) = 10 \cdot 10 = 100 \text{ g/m}^3$$

$$m(CaO) = 100 \text{ g/m}^3$$

Prema tome za svaki m^3 svježe vode treba dodati u akcelerator i 100 g čistog vapna, CaO . Za zadane uvjete kemijskog bistrenja u akcelerator treba po satu dozirati masu vapna, koja iznosi, $m(CaO)_{uk}$,

$$m(CaO)_{uk} = m(CaO) \cdot Q$$

$$m(CaO)_{uk} = 100 \cdot 50, \text{ (g/h)}$$

$$m(CaO)_{uk} = 5,00 \text{ kg/h}$$

Da se izvrši proces kemijskog bistrenja zadane svježe vode uz dekarbonizaciju i flokulaciju u akceleratoru, ako je voda opterećena karbonatnom muteži, prema zadanim uvjetima rada, u akcelerator pored sredstva za flokulaciju potrebno je za protočnu volumnu brzinu svježe vode $Q = 50 \text{ m}^3/\text{h}$ dozirati i vapno u iznosu od 5,00 kg/h.

Ako se vapno u akcelerator dodaje kao zasićena voda vapnenica u kojoj je sadržaj vapna određen masenom koncentracijom $\gamma = 1,21 \text{ g}/\text{dm}^3$, njen volumen bit će:

$$V_{zvv} = \frac{m(\text{CaO})_{uk}}{\gamma}$$

$$V_{zvv} = \frac{5000}{1,21} \text{ dm}^3/\text{h}$$

$$V_{zvv} = 4,132 \text{ m}^3/\text{h}$$

Volumen zasićene vode vapnenice koju treba uvoditi u akcelerator za dekarbonizaciju uz flokulaciju iznosi $4,132 \text{ m}^3/\text{h}$.

Zadatak:

- Izvršite proces dekarbonizacije i bistrenja zadane vode (vodovodna voda) u poluindustrijskom akceleratoru, ako je protočna volumna brzina vode $Q = \dots \text{ m}^3/\text{h}$, a broj okretaja miješala o/min. Karbonatna tvrdoća vode, $KT \dots \dots \dots \text{ }^\circ\text{nj}$
- Odredite maseni iznos sredstva za dekarbonizaciju, CaO, kojeg treba uvoditi u akcelerator u obliku zasićene vode vapnenice $\text{ g}/\text{dm}^3$, pored sredstva za flokulaciju, FeCl_3 , da se izvrši dekarbonizacija i uklanjanje nastalih flokula CaCO_3 .
- Odredite parametre kakvoće obrađene vode, te na osnovu rezultata izvedite zaključke o radu akceleratora, kakvoći i bistroći vode, te ispravnom dodatku sredstava za dekarbonizaciju i flokulaciju.

2. PRIPREMA VODE KOMBINIRANJEM KEMIJSKIH TALOŽNIH PROCESA I POSTUPAKA S IONSKIM IZMJENJIVAČIMA

A. PRIPREMA VODE KEMIJSKIM TALOŽNIM POSTUPCIMA

Taložni postupci koji se danas sve manje koriste kod pripreme voda u industriji, kao zasebni postupci (istisnuli su ih suvremeniji kao što su postupci s ionskim izmjenjivačima) temelje se na reakcijama taloženja i pretvorbe topljivih soli, soli tvrdoće, u netopljive taloge djelovanjem kemijskih reagensa, kao taložnih sredstava. Reakcija taloženja bit će to potpunija što je:

- veća koncentracija iona
- veća brzina gibanja iona (temperatura, miješanje)
- primjenjeno dovoljno vrijeme kontakta reaktanata i
- manja topljivost nastalog taloga.

Kao taložna sredstva, kod taložnih postupaka najčešće se koriste; vapno, soda, natrijeva lužina te soli fosfatne kiseline, pojedinačno ili u kombinaciji.

B. PRIPREMA VODE IONSKIM IZMJENJIVAČIMA

Ionski izmjenjivači, su tvari netopljive u vodi, sposobne da izmjenjuju svoje ione s ionima iz vode. S obzirom na svoje osnovne karakteristike, mogu se podijeliti na kationske i anionske ionske izmjenjivače. Ovisno o stupnju disociranosti aktivne grupe, kationski izmjenjivači mogu biti:

- neutralni (Na – izmjenjivač)
- slabo kiseli i
- jako kiseli,

dok anionski mogu biti

- slabo bazni i
- jako bazni ionski izmjenjivači.

Kod kationskih izmjenjivača najčešće su aktivne grupe $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$ (fenolna kisela grupa) te $-\text{SO}_3\text{H}$, odnosno $-\text{SO}_3\text{Na}$.

Slabo disocirana aktivna grupa $-\text{COOH}$, karakterizira slabo kiseli ionski izmjenjivač koji se primjenjuje kod procesa dekarbonizacije.

Jako disocirana $-\text{SO}_3\text{Na}$ grupa karakterizira neutralni Na –ionski izmjenjivač koji se koristi kod pripreme vode kombiniranim postupkom uz prethodnu dekarbonizaciju vapnom.

Jako disocirana aktivna grupa $-\text{SO}_3\text{H}$, karakterizira jako kisele ionske izmjenjivače, s H^+ - ionom, koji svoj kation, H^+ -ion, mogu izmjeniti s kationom bilo koje otopljene soli u vodi, bez obzira na vrstu aniona s kojom su vezani u dotičnoj soli.

Kod anionskih ionskih izmjenjivača OH^- - ion vezan je na aktivne grupe izmjenjivača, kao što su $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$ i dr.

Za slabo bazne ionske izmjenjivače kod kojih je OH^- vezan na slabo disociranu aktivnu grupu kao što je $-\text{NH}_3^+$, tj. kao $-\text{NH}_3\text{OH}$, vrijedi da svoje izmjenljive anione tj. OH^- - ion mogu zamjeniti samo s anionima jakih kiselina kao što su Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- - ioni, dok zamjena s anionima slabih kiselina kao što je HCO_3^- - ion neće biti uspješna. Razlog k tome je niska vrijednost konstante disocijacije, aktivne grupe ionskog izmjenjivača

Jako bazni ionski izmjenjivači s jako disociranom aktivnom grupom, kao što je npr.

$-\text{NR}_3\text{OH}$, svoj OH^- - ion mogu zamjeniti sa svim anionima prisutnim u vodi.

Sve ionske izmjenjivače bez obzira na vrstu u koju se klasificiraju karakteriziraju neke zajedničke veličine, koje omogućuju da se ocijeni ili procijeni njihova kakvoća i uporabnost u procesima pripreme voda. Te zajedničke karakteristike su:

- veličina zrna
- stupanj umrežanja
- adsorcija neutralnih soli
- sposobnost bubrenja
- kapacitet izmjene
- selektivnost i
- brzina izmjene iona.

Veličina zrna kreće se u praksi od 0,3 – 0,5 mm promjera. To su obično granule (kod polikondezacijskih smola) ili kuglice kod polimerizacijskih smola. Zrna veća od 1 mm lako se drobe.

Stupanj umrežanja - ovisi o postupku dobivanja i o njemu ovisi gustoća izmjenjivača, a time ovisi i njegova selektivnost, te bubrenje i kapacitet.

Adsorpcija neutralnih soli – je svojstvo da ionski izmjenjivač na sebe veže neutralne soli.

Bubrenje – jedno od najvažnijih svojstava a predstavlja promjenu volumena prijelazom iz jednog medija u drugi. Bubrenje omogućuje osnovno svojstvo izmjenjivača a to je njegova izmjena iona s ionima iz vode.

Bubrenje kao fenomen, izazvano je djelovanjem

- visokih koncentracija iona u porama izmjenjivača koje solvativiraju i
- međusobnim elektrostatskim odbijanjem aktivnih grupa koje su istog predznaka.

Bubrenje ovisi i o prirodi protuiona te veličini njihovog ionskog naboja, zbog čega ioni s većim nabojem pokazuju veći afinitet prema izmjenjivaču.

Kapacitet izmjene – je najvažnije praktično svojstvo ionskog izmjenjivača, jer daje kvantitativni podatak o iznosu iona koje je ionski izmjenjivač sposoban izmjeniti po jedinici svoje mase ili volumena.

Razlikuje se totalni ili teoretski kapacitet te korisni ili praktični kapacitet izmjene.

Teoretski ili totalni odnosno ukupni kapacitet ionskog izmjenjivača predstavlja množinu iona koje može na sebe vezati nabubrena ionska masa po jedinici svoje mase ili volumena, pri čemu se ionska masa potpuno zasiti ionima iz vode, tj. da postane potpuno iscrpljen.

Korisni ili praktični kapacitet izmjenjivača predstavlja količinu izmjenjivih iona po jedinici mase ili volumena izmjenjivača, koju izmjenjivač izmjenjuje do stanja pojave prve tvrdoće u pripremanoj vodi, a ona iznosi ne više od 0,1^onj. Obično se izražava u kgCaO/m³ izmjenjivača ili u gCaO/dm³ izmjenjivača.

Selektivnost izmjene kod ionskih izmjenjivača predstavlja svojstvo selekcije ili odabira pojedinih ionskih vrsta pri njihovoj zamjeni. Tako se razlikuje selektivnost prema ionima istog ili različitog ionskog naboja, te ionima prema veličini njihovog hidratiziranog radiusa i dr.

Brzina izmjene iona – kod ionskih izmjenjivača ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona u vodi, njihovom radiusu i površini kao i difuziji te obliku zrna izmjenjivača.

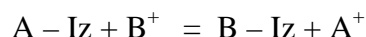
Kod primjene ionskih izmjenjivača u pripremi voda javljaju se i druge specifične pojave kao što su

- protuionsko djelovanje i
- konkurentnost iona pri izmjeni

Protuionsko djelovanje javlja se kod regeneracije izmjenjivača, kada se koristi premali volumen sredstva za regeneraciju visoke koncentracije. Ovo je također uzrok da se ionski izmjenjivači mogu koristiti za pripremu voda samo ako su vode, vrlo razrijeđeni vodni sustavi, i ne mogu se koristiti izravno za odsoljavanja npr. morske vode.

Konkurentnost iona kod izmjene utječe na brzinu njihovog pristizanja ili dopreme u područje izmjene a ovisi o veličini naboja iona, veličini ionskog radiusa.

Ionske izmjene se odvijaju prema zakonu o djelovanju masa, i proces izmjene može se prikazati kao



gdje su:

A i B - ioni koji će se izmjenjivati,

Iz – osnova ionskog izmjenjivača s aktivnom grupom koja disocira

Ravnotežna koncentracijska konstanta, K_C , reakcije izmjene može se prikazati kao

$$K_C = \frac{[B - Iz] \cdot [A^+]}{[A - Iz] \cdot [B^+]}$$

Iz ovog proizlazi i svojstvo ionskih izmjenjivača da se mogu regenerirati, odnosno kada se zasite da se mogu povratom ravnoteže u lijevo ponovno aktivirati za proces izmjene.

Regeneracija svih vrsta ionskih izmjenjivača provodi se kroz tri osnovne faze i to:

- fazu rahlenja
- fazu regeneriranja i
- fazu ispiranja ionske mase

Rahljenje ionske mase vrši se radi boljeg odvijanja procesa regeneracije, tj. boljeg kontakta sredstva za regeneraciju s ionskom masom. Rahljenje se vrši protustrujnim propuštanjem vode, odozdo prema gore, ali ne duže od 10-15 minuta, jer bi se u protivnom i donji slojevi zasitili ionima iz vode. Ukoliko se rahljenje vrši nedestiliranom vodom, i dulje od 10-15 minuta, trebalo bi više otopine za regeneraciju i dulje vrijeme regeneriranja.

Regeneracija se vrši sa sredstivima za regeneraciju određene koncentracije, što ovisi o vrsti mase koja se regenerira. Vrijeme regeneracije iznosi od 30-45 min, uz specifično opterećenje $Sp = 10 \text{ (m}^3\text{h}^{-1} / \text{m}^3\text{)}$.

Kontrola regeneracije određuje se titracijom otopine za regeneraciju. Regeneracija je završena kada koncentracija otopine za regeneraciju prije ulaza u filter i na izlazu iz filtra bude jednaka. Budući da za potpunu regeneraciju treba veći utrošak kemikalija, u praksi se često provodi nepotpuna regeneracija, odnosno koristi se kraći vremenski period između dvije regeneracije. Tako dok se jedan ionski izmjenjivač regenerira rezervni se stavlja u pogon.

Nakon regeneracije potrebno je potpuno odstraniti višak sredstava za regeneraciju što se postiže ispiranjem.

Ispiranje se vrši običnom, destiliranom ili omekšanom vodom odozgo prema dolje, uz brzinu protoka kao kod regeneracije.

Regeneracija jako kisele ionske mase kod procesa demineralizacije izvodi se s 5-7% HCl uz 250-350% višak, a regeneracija slabo bazne ionske mase s 2-3% NaOH uz 120-200% višak, dok se jako bazna ionska masa regenerira s 5% NaOH uz 250-350% višak. (ukoliko su slabo bazni i jako bazni serijski spojeni, njihova regeneracija se vrši istom lužinom i to tako da ona prvo prolazi kroz jako bazni a zatim kroz slabo bazni).

Za proračun sredstava za regeneraciju svakog ionskog izmjenjivača vrijede stehiometrijske jednadžbe, iz kojih se na osnovu podataka za protočnu brzinu vode kroz uređaj, Q, te vremena rada ionskog izmjenjivača između dvije regeneracije, t, kao i

podataka o kakvoći vode koja se izražava u stupnjevima tvrdoće, T °nj, može odrediti masa sredstva za regeneraciju.

Naime potrebno je prvo odrediti maseni iznos čistog vapna, CaO, kojem odgovara sadržaj soli koje su vezane za ionski izmjenjivač tijekom njegovog rada između dvije regeneracije. Taj maseni iznos čistog vapna, m, određuje se iz izraza,

$$m(\text{CaO}) = Q \cdot t \cdot T \cdot 10$$

gdje je

m(CaO) – masa CaO, (g/m³).

Q - protočna volumna brzina vode, (m³/h)

t - vrijeme između dvije regeneracije, (h)

T - tvrdoća vode, (°nj)

Dobivena vrijednost masenog iznosa CaO, stavlja se u odnos sa sredstvom s kojim se vrši regeneracija što se može prikazati razmjerom

$$m(\text{CaO}) : m(\text{A}) = n_1 M(\text{CaO}) : n_2 M(\text{A})$$

gdje je:

m(A) – masa sredstva za regeneraciju,

M – molna masa

n₁- broj molova CaO u stehiometrijskom odnosu prema sredstvu za regeneraciju

n₂ - broj molova sredstva za regeneraciju u stehiometrijskom odnosu prema CaO

Kada se odredi ta teoretska vrijednost m(A), pristupa se proračunu stvarnog iznosa primjenjenog sredstva, odnosno njegovog stvarnog volumena koristeći podatke o karakteristikama toga razrijeđenog sredstva kao što je njegova gustoća, ρ, i potrebni suvišak.

Volumen ionske mase izmjenjivača koja je potrebna za zadanu provedbu pripreme vode, kod demineralizacije određuje se iz izraza koji vrijede za svaku pojedinačnu vrstu ionske mase, koji se može prikazati jednadžbom

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot T \cdot 10}{K_K}$$

gdje je:

V_m - volumen ionske mase u nabubrenom i vlažnom stanju, (m³ ili dm³)

Q- protočna volumna brzina vode, (m³/h)

t - vrijeme između dvije regeneracije, (h)

T - tvrdoća vode izražena u stupnjevima tvrdoće, (°nj), tj. ona tvrdoća koju primjenjivani ionski izmjenjivač na sebe veže u procesu ionske izmjene

10 - faktor definicije njemačkog stupnja tvrdoće, (g/m³ vode)

K_K - korisni volumni kapacitet ionskog izmjenjivača, (kg CaO/m³, ili g CaO/dm³ ionske mase)

Da bi se u procesima i postupcima primjene ionskih izmjenjivača ispravno provelo samu pripremu vode, potrebno je i ispravno dimenzioniranje veličina samih uređaja, tj.

ionsko izmjenjivačkih filtera. Osnovni proračun dimenzija polazi od određivanja volumena ionske mase, V_m , prema već spomenutom izrazu

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot T \cdot 10}{K_k}$$

zatim se određuje specifično volumno opterećenje ionskog filtra, S_p , kao:

$$S_p = \frac{Q}{V_m}$$

gdje je :

S_p - specifično volumno opterećenje ionskog filtra, (m^3/hm^3),

Nakon određivanja specifičnog volumnog opterećenja ionskih masa određuje se površina poprečnog kružnog presjeka ionskog filtra, F , koristeći izraz

$$F = \frac{Q}{C_p},$$

gdje je ;

F - površina poprečnog kružnog presjeka, (m^2)

C_p - protočna brzina vode, (m/h),

Q - protočna volumna brzina vode, (m^3/h)

Promjer kruga poprečnog presjeka kolone ionskog filtra, d , koji utječe na visinu sloja ionske mase i brzinu protoka vode kroz kolonu, izražen u metrima, određuje se iz izraza,

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}$$

Visina stupca ionske mase, h_m , do koje se pune ionski filtri određenom vrstom ionsko izmjenjivačke mase, određuje se kao

$$h_m = \frac{V_m}{F}$$

ili tako da se postavi omjer visine stupca ionske mase u ionskom filtru, h_m , u odnosu na promjer kolone ionskog filtra, d . Taj omjer se prikazuje kao:

$$h_m : d = 2 : 1$$

odnosno

$$h_m = 2 d$$

Da se u ionsko izmjenjivačkom filtru može normalno i bez posljedica eventualnog gubitka same ionske mase izvršiti rahljenje prije regeneracije, visina kolone ionskog filtra povećava se

za 80-100% iznosa stupca izračunate vrijednosti za ionsku masu, h_m , (radi sigurnosti obično se uzima 100% iznosa).

Osim ovog iznosa za rahljenje, predviđa se još i iznos od 10% iznosa visine stupca ionske mase, kao dodatna sigurnost. Na osnovu toga ukupna visina kolone ionskog filtra, H , bit će

$$H = h_m + h_m + 0,1h_m,$$

tj.

$$H = 2,1 h_m$$

Na osnovu prikazanog pristupa određivanja dimenzija zadanog uređaja s ionskim izmjenjivačima može se sa sigurnošću pristupiti i dimenzioniranju samog postrojenja za pripremu vode koje će u potpunosti zadovoljavati tražene parametre za dobivanje vode određene kakvoće.

VJEŽBA

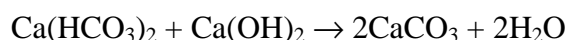
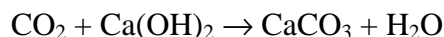
PRIPREMA VODE PROCESIMA DEKARBONIZACIJE

Procesi dekarbonizacije predstavljaju procese uklanjanja soli karbonatne tvrdoće, KT, te slobodne ugljične ili karbonatne kiseline, $T_{CO_2(sl)}$. Ovi procesi se u pripremi voda mogu koristiti kao zasebni procesi (kod pripreme rashladnih voda ili tamo gdje je bitno uklanjanje bikarbonata) ili kao prvi stupanj procesa u kombiniranim postupcima.

Dekarbonizacija kao proces može se provesti djelovanjem vapna, CaO, kao kemijskog reagensa ili djelovanjem slabokiselog ionskog izmjenjivača. Dekarbonizacija vapnom zasniva se na reakcijama taloženja, dok se dekarbonizacija ionskim izmjenjivačem zasniva na izmjeni iona.

a) DEKARBONIZACIJA VODE VAPNOM NA HLADNO

U procesu dekarbonizacije koristi se vapno, CaO. Ono se može primijeniti i na hladno i na toplo. U procesu dekarbonizacije na hladno, (češće koristi), ono reagira s tvrdoćom koja pripada slobodnoj ugljičnoj kiselini, $T_{CO_2(sl)}$, te solima karbonatne tvrdoće, KT, prema reakcijama:



Time se iz vode uklanja $CO_2(sl)$ i ekvivalentno snizuje ukupni sadržaj otopljenih soli karbonatne tvrdoće, jer reakcijama nastaje netopljivi talog $CaCO_3$ i voda.

Uz sniženje ukupnih soli snižava se sadržaj organskih onečišćenja te željeza i mehaničkih onečišćenja. Reakcije teku točno u stehiometrijskim odnosima, pa se dodatak čistog vapna, tj. njegova masa, m , može izračunati prema izrazu:

$$m(\text{CaO}) = 10 (T_{\text{CO}_2(\text{sl})} + \text{KT}) \text{ g/m}^3 \text{ sirove ili svježe vode.}$$

Postupak se provodi u klasičnim taložnim reaktorima ili u brzim reaktorima. Danas se uglavnom koriste brzi reaktori, koji omogućuju brzo i efikasno odvijanje reakcija taloženja i uklanjanja nastalih taloga.

Postupak je posebno efikasan, ako se radi o vodama s visokom karbonatnom tvrdoćom i dodatnim onečišćenjima u obliku koloida. (Dodavanjem MgO ili dolomita, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, umjesto vapna kod dekarbonizacije može se ukloniti i silikatnu kiselinu)

Brzi reaktor u odnosu na klasični taložni reaktor omogućuje da se vrijeme reakcije skрати s 1-2 sata na 5-15 minuta.

Razlog takvom djelovanju brzog reaktora proizlazi iz njegovog specifičnog, konusnog oblika, u kojem se u zoni reakcija ostvaruju uvjeti turbulentnih strujanja i dobar kontakt reaktanata, odnosno, uvjeti povećanih brzina reakcija.

U proširenom dijelu konusa, brzine strujanja su mnogo manje čime su zadovoljeni uvjeti za rast kristala taloga i njihovu sedimentaciju.

Voda i vapno uvode se u dno stožastog dijela brzog reaktora, tangencijalno, velikom brzinom.

U brzi reaktor dodaje se još i tzv. "kontaktna" masa, kremenij pijesak $\Phi = 0,2 \text{ mm}$, koja djeluje katalitički na brzinu i rast centara kristalizacije nastalih produkata taložnim reakcijama.

Kontaktna masa procesom dekarbonizacije se oblaže tj. prekriva produktima reakcije, i kada zrnca te kontaktne mase zajedno s istaloženim produktom na njima narastu na veličinu oko $\Phi \approx 2 \text{ mm}$, tada ona gube "katalitičko djelovanje" nakon čega se uklanjaju iz reaktora, ispuštanjem na njegovom dnu.

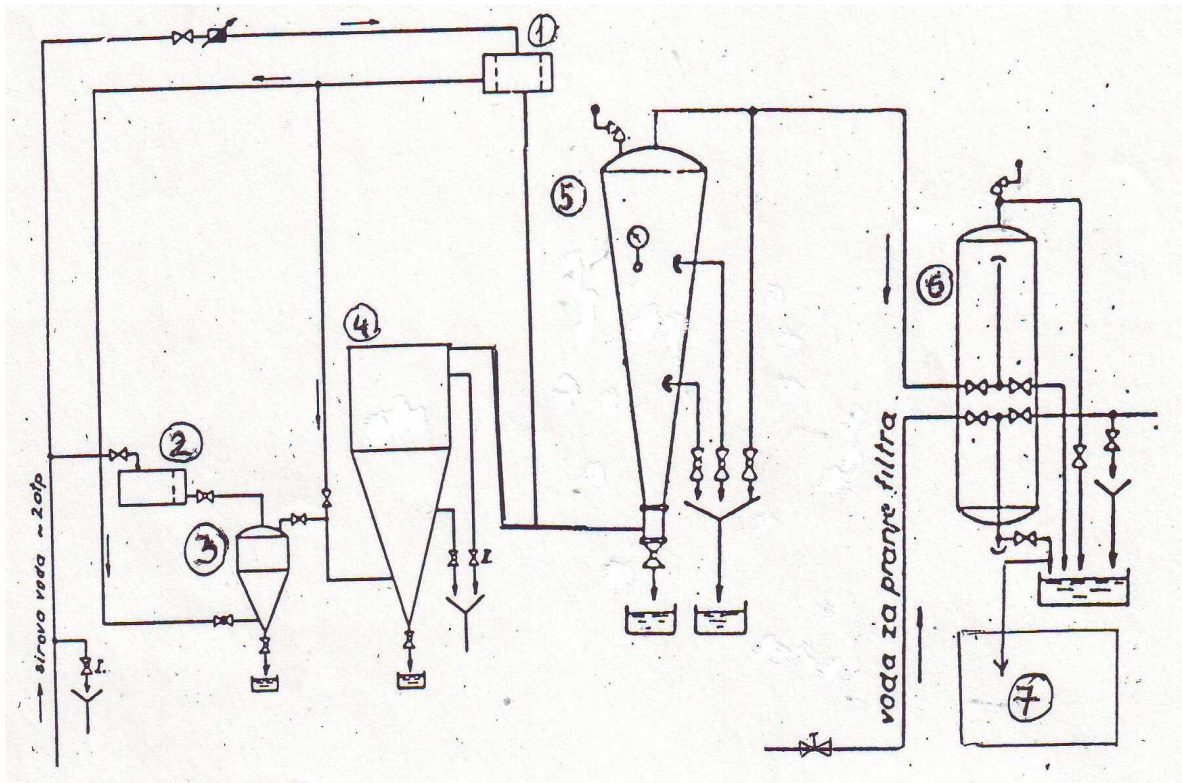
Time se uklanja produkt taloženja s vapnom. Nakon toga, posebnom cijevi preko vrha brzog reaktora, uvodi se svježja kontaktna masa iz posebnog spremnika tlačenjem s vodom.

Dok se vrši uklanjanje istaloženog produkta i "istrošene kontaktne" mase, brzi reaktor je isključen iz rada kao i dok se vrši punjenje svježom kontaktnom masom.

U preljevu iz brzog reaktora trebala bi izlaziti bistra voda bez prisutnih onečišćenja. No, bez obzira na to, voda prolazi i preko pješčanog filtra gdje se konačno filtrira i na taj način sigurno oslobađa istaloženih produkata procesa dekarbonizacije. Time je proces dekarbonizacije završen.

Obrađena voda se koristi za zadanu namjenu kao dekarbonizirana voda bilo da je to konačno stanje ili kao ulazna voda za kombinirane postupke pripreme voda; npr. s ionskim izmjenjivačima.

Dekarbonizacija vode vapnom na hladno izvodi se u brzom reaktoru (5), koji je osnovni reaktor u poluindustrijskom postrojenju čija je shema prikazana na slici 3.



Sl.3. Shema poluindustrijskog postrojenja za dekarbonizaciju vapnom na hladno

Postrojenje se sastoji se od slijedećih uređaja:

- zasićivača vode vapnenice
- brzog reaktora i
- pješčanog filtra

U zasićivaču (4) priprema se zasićena vodena otopina vapna, tzv. zasićena voda vapnenica. Sam uređaj, zasićivač sastoji se iz dva dijela i to: gornjeg cilindričnog i donjeg konusnog dijela.

U cilindričnom dijelu zasićuje se vapno vodom i u njemu se stvara zasićena voda vapnenica, dok se u donjem konusnom dijelu pomoću tlačne posude (3) s vapnom vrši razmuljivanje vapna vodom i nastajanje vapnenog mlijeka (suspenzija vapna i vode).

Rad zasićivača može biti kontinuiran ili diskontinuiran. Vrijeme trajanja procesa stvaranja zasićene vode vapnenica iznosi oko 2 sata.

Da se postigne što veća bistroća zasićene vode vapnenice, preljevna brzina na vrhu zasićivača je mala, 0,6-0,8 m/h, što ovisi i o sastavu sirove vode tj. o karbonatnoj tvrdoći, KT i odnosu KT i magnezijeve tvrdoće, MgT. Ulazna brzina svježe ili sirove vode s vapnenim mlijekom u zasićivač iznosi oko 500 m/h, kako bi u koničnom dijelu zasićivača došlo do što intenzivnijeg turbulentnog miješanja i reakcije otapanja vapna.

Maksimalna preljevna brzina iz zasićivača od 0,8 m/h može se dozvoliti samo kada je svježja voda visoke karbonatne tvrdoće, KT i niske magnezijeve tvrdoće, MgT i gdje se stvaraju pretežito gušći kristalni talozi CaCO_3 uz malo laganog taloga Mg(OH)_2 . Bistra voda vapnenica preljeva se na vrhu zasićivača preko koncentrično smještenog nazubljenog lima, čiji je zadatak da spriječi jednostrano prelijevanje vapnene vode, a time i njeno замуćenje.

Odmuljivanje zasićivača vrši se kada je on izvan pogona. Dodavanje novih količina vapnenog mlijeka vrši se kontinuirano za vrijeme pogona, preko tlačne posude. Kod uređaja manjeg kapaciteta vapneno mlijeko se može dodavati diskontinuirano kada je zasićivač također izvan pogona.

Da se dobije bistra i zasićena voda vapnenica, konstantnog sastava, potrebno je ukupno 4 sata vremena.

Kontrola rada zasićivača vrši se titracijom 10 cm^3 uzetog uzorka zasićene vode vapnenice s $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl uz indikator phenolphthalein. Utrošak $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl mora iznositi oko $4,0 - 4,5 \text{ cm}^3$ ako je ona ispravno pripremljena.

U brzom reaktoru, kao što je već spomenuto, odvijaju se kemijske reakcije dekarbonizacije uz stvaranje grubo kristaliziranog taloga CaCO_3 .

Vapno kao vapneno mlijeko ili zasićena voda vapnenica, zajedno sa svježom vodom ulazi u donji konusni dio brzog reaktora, brzinom od oko $800-2500 \text{ m/h}$, gdje uz turbulenciju dolazi do reakcija dekarbonizacije, koje se odvijaju u vremenu 5-15 minuta.

Dekarbonizirana voda iz brzog reaktora izlazi preljevnom brzinom od oko 20 m/h i uvodi se u pješčani filter, gdje se odvajaju suspendirane čestice karbonatne muteži, tako da je voda koja je prethodno dekarbonizirana u brzom reaktoru, na izlazu iz pješčanog filtra potpuno bistra i čista. I pješčani filter kao i brzi reaktor je zatvoreni uređaj i radi također pod određenim tlakom.

Proces dekarbonizacije u poluindustrijskom postrojenju izvodi se tako da se svježa (sirova) voda koja će se dekarbonizirati (može biti i vodovodna voda), dovodi u postrojenje, gdje se na ulazu u postrojenje razdjeljuje u dva toka i preko dozirnih uređaja i mjeraca protoka, rotametara, dozira u njih.

Jedan tok ili dio svježe vode koristi se za pripremu vode vapnenice, a drugi se uvodi u brzi reaktor zajedno s pripremljenom vodom vapnenicom.

Dekarbonizirana voda iz brzog reaktora preko preljeva uvodi se u pješčani filter iz kojeg nakon filtriranja izlazi kao dekarbonizirana, bistra i čista voda određene kakvoće. Sprema se u spremnike dekarbonizirane vode.

Ako je dobivena dekarbonizirana voda konačni produkt postupka, ona se kao takva koristi za definiranu namjenu, a ako je samo prvi stupanj pripreme voda, ona se kao ulazna voda, koristi u drugom stupnju pripreme, što je i najčešći slučaj, posebno kod primjene ionskih izmjenjivača, bilo za pripremu umekšane i neutralne vode s N-ionskim izmjenjivačem ili pak kod pripreme demineralizirane vode u postrojenju za demineralizaciju.

Kontrola kakvoće dekarbonizirane vode vrši se uzimanjem uzoraka nakon izlaza iz pješčanog filtra odnosno spremnika dekarbonizirane vode. Kontrola se vrši određivanjima ostatne karbonatne tvrdoće, KT_{ost} , i kontrolom ispravnosti dodatka kemikalije, CaO, kao sredstva za dekarbonizaciju, te mjerenjem pH-vrijednosti.

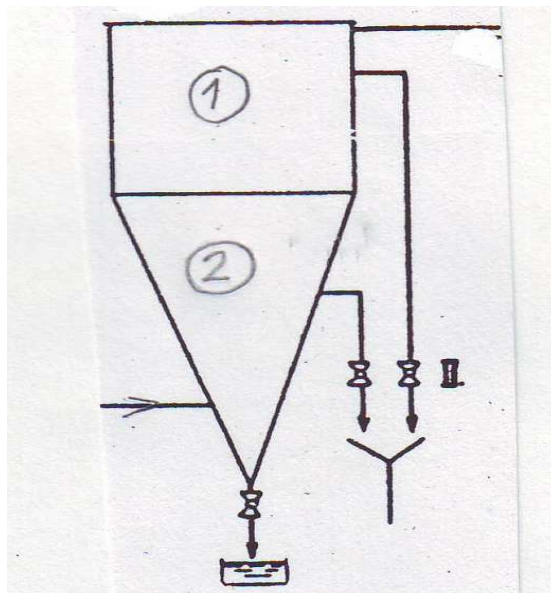
Za ispravnu provedbu procesa dekarbonizacije potrebno je koristiti i ispravno dimenzionirane uređaje u postrojenju za dekarbonizaciju.

Dimenzije zasićivača vode vapnenice moraju zadovoljiti dva osnovna uvjeta. Prvo, dobivanje dovoljne količine zasićene vode vapnenice i drugo, dobivanje zasićene i bistre vode vapnenice. Ovom složenom zadatku podređen je i njegov oblik.

Zasićivač vode vapnenice, shematski je prikazan na sl.4. i sastoji se od dva dijela, gornjeg cilindričnog (1) te donjeg konusnog ili stožastog dijela (2).

U gornjem cilindričnom dijelu zasićuje se voda vapnom i u njemu se također vrši bistrenje zasićene vode vapnenice. Vrijeme za provedbu ovih procesa iznosi oko 2 sata.

U konusnom dijelu zasićivača vrši se izluživanje ili otapanje vapna u vodi, koje se dovodi iz tzv. tlačne posude s vapnom.. (Kod diskontinuiranog rada dekarbonizacije, vapno se u donji konusni dio dozira kroz cijev)



Sl.4. Shematski prikaz zasićivača vode vapnenice

Vrijeme izluživanja u donjem konusnom dijelu također iznosi 2 sata. To znači da ukupno vrijeme za stvaranje i bistrenje "zasićene vode vapnenice" iznosi 4 sata. Prema tome ako se zna iznos zasićene vode vapnenice za dekarbonizaciju 1 m^3 pripremane vode, a taj iznos je određen karbonatnom tvrdoćom svježe vode i eventualno prisutnim $\text{CO}_2(\text{sl})$ i ako se zna sadržaj CaO u zasićenoj vodi vapnenici onda je stehiometrijskim proračunom određen i volumen zasićivača vode vapnenice.

Ukupni volumen zasićivača vode vapnenice, V_{zas} , određen je izrazom

$$V_{\text{zas}} = Q \cdot t$$

odnosno

$$V_{\text{zas}} = Q \cdot 4$$

gdje je :

Q - protočna volumna brzina zasićene vode vapnenice, (m^3/h)

t - vrijeme (izluživanja, zasićenja i bistrenja vode vapnenice), ($h = 4$ sata)

Površina gornjeg valjkastog dijela zasićivača, F , određena je protočnom volumnom brzinom zasićene vode vapnenice i njenom preljevnom brzinom, što se može prikazati kao:

$$F = \frac{Q}{v_1}$$

gdje je :

v_1 - preljevna brzina vode vapnenice, (m/h)

Promjer gornjeg valjkastog dijela zasićivača, d , izražen u metrima, određen je izrazom

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}$$

Visina gornjeg valjkastog dijela određena je volumenom toga valjkastog dijela i vremenom reakcije koja se događa u tom dijelu zasićivača, tj. vremenom reakcije zasićenja i bistrenja, a što iznosi 2 sata.. Volumen toga dijela je V_1 koji odgovara volumenu kojeg zauzima voda vapnenica u vremenu odvijanja reakcija, tj.

$$V_1 = Q \cdot t$$

Prema tome visina gornjeg valjkastog dijela zasićivača bit će

$$h_1 = \frac{V_1}{F} = \frac{Q \cdot t}{F}$$

gdje je :

Q - protočna volumna brzina zasićene vode vapnenice, (m^3/h)

t - vrijeme (reakcija zasićenja i bistrenja), (h)

F - površina gornjeg poprečnog kružnog presjeka zasićivača, (m^2)

Visina donjeg konusnog ili stožastog dijela zasićivača vode vapnenice određuje se iz izraza

$$h_2 = \frac{3 \cdot V_2}{F} = \frac{3 \cdot Q \cdot t}{F}$$

gdje je:

V_2 - volumen stožca, koji predstavlja 1/3 volumena valjka kojeg realizira poprečni kružni presjek površine F s visinom h_2 , ostale veličine u izrazu imaju već prethodno definirana značenja

Na osnovu prikazanih izraza za pojedine dijelove zasićivača vode vapnenice, ukupni njegov volumen može se prikazati kao

$$V = V_1 + V_2$$

a ukupna visina h bit će

$$h = h_1 + h_2$$

Dimenzije brzog reaktora kao reaktora u kojem se odvija proces dekarbonizacije određene su volumenom dekarbonizirane vode koju treba pripremati u jedinici vremena, te karakteristikama njegovog oblika, koji je vidljiv na sl.3, (shema poluindustrijskog postrojenja za dekarbonizaciju), kojega karakterizira kut konusa koji se kreće između

9 - 23°. Kutom konusa jednoznačno je određen odnos između gornjeg i donjeg promjera brzog reaktora prema njegovoj visini. Taj odnos je zadan izrazom

$$H : (D - d) < 1 : 0,3$$

gdje je:

H - visina brzog reaktora, (m)

D - gornji promjer brzog reaktora, (m)

d - donji promjer brzog reaktora, (m)

Vrijednost 0,3 je gornja granica u zadanom odnosu, dok su točnije vrijednosti dane prema kapacitetu brzog reaktora;

- za kapacitet brzog reaktora od 10 m³/h vrijedi H : (D - d) < 1 : 0,20

- za kapacitet brzog reaktora od 50 m³/h vrijedi H : (D - d) < 1 : 0,28

- za kapacitet brzog reaktora od 150 m³/h vrijedi H : (D - d) < 1 : 0,24

Gornja preljevna površina brzog reaktora, F, određena je njegovim kapacitetom i preljevnom brzinom i može se izraziti kao

$$F = \frac{Q}{c}$$

gdje je :

Q - kapacitet ili protočna volumna brzina dekarbonizirane vode, (m³/h)

c - preljevna brzina dekarbonizirane vode, (m/h),

Promjer gornje preljevne površine brzog reaktora, D, određen je izrazom

$$D = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}$$

Volumen brzog reaktora kao što je prethodno i iskazano zbog skraćenog vremena reakcija na maksimalno 15 minuta, tj. 0,25 sati, iznositi će 0,25 ili 1/4 vrijednosti protočne volumne brzine vode kroz njega, odnosno 1/4 od pripremljene dekarbonizirane vode na sat, što znači da će njegov volumen, V, biti

$$V = Q \cdot t = Q \cdot 0,25$$

gdje je:

Q - kapacitet pripreme dekarbonizirane vode ili protočna volumna brzina dekarbonizirane vode, (m³/h)

t - vrijeme odvijanja reakcija u brzom reaktoru, (t = 0,25 sati)

Visina brzog reaktora, H, definira se visinom valjka čiji volumen odgovara trostrukom volumenu stošca definiranog volumena V, i površine kružnog presjeka F, tj.

$$H = \frac{3 \cdot V}{F}$$

Na osnovu takvog pristupa i obrade podataka može se ispravno dimenzionirati brzi reaktor za proces dekarbonizacije vode.

Primjer proračuna sredstva za dekarbonizaciju te vrijednosti dimenzija zasićivača vode vapnenice i brzog reaktora u postrojenju za dekarbonizacije vode na hladno

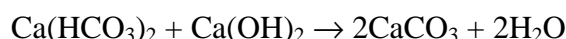
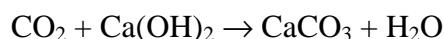
Ako se u postrojenju za dekarbonizaciju na hladno priprema 60 m³/h dekarbonizirane vode, odredite maseni iznos čistog vapna, odnosno zasićene vode vapnenice koja sadrži 1,20 g CaO/dm³ i koju treba zajedno sa svježom vodom uvoditi u brzi reaktor.

Svježa voda koja se dekarbonizira opterećena je otopljenim solima tvrdoće u iznosu: Ca(HCO₃)₂ = 231,43 g/m³, CaSO₄ = 72,86 g/m³, i CO₂ = 15,71 g/m³.

Odredite dimenzije zasićivača i brzog reaktora ako je preljevna brzina vode vapnenice u zasićivaču, v₁ = 0,8 m/h, a preljevna brzina vode u brzom reaktoru c_p = 12 m/h..

Rješenje:

Da se odredi teoretski iznos čistog vapna potrebnog za dekarbonizaciju na hladno potrebno je prikazati reakcije u kojima se ono troši, a te reakcije su:



Iz prikazanih reakcija i definicije tvrdoće vode, proizlazi, da je teoretska vrijednost za maseni iznos vapna potreban u zadanoj pripremi vode određen izrazom

$$m(\text{CaO}) = 10 (\text{T}_{\text{CO}_2(\text{sl})} + \text{KT}) \text{ g/m}^3 \text{ svježe ili sirove vode.}$$

Dakle, da se odredi potrebna masa vapna, potrebno je sadržaj prisutnih soli u vodi, koje čine karbonatnu tvrdoću i tvrdoću koja pripada slobodnom CO₂, izraziti u stupnjevima tvrdoće, pa je

$$\text{KT} = \text{Ca(HCO}_3)_2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{M(CaO)}}{\text{M[Ca(HCO}_3)_2] \cdot 10 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}}$$

$$\text{KT} = 231,43 \cdot \frac{56}{162 \cdot 10}$$

$$\text{KT} = 8 \text{ } ^\circ\text{nj}$$

Karbonatna tvrdoća svježe vode iznosi 8 °nj.

Na isti način odredi se i tvrdoća koja pripada slobodnom CO₂, tj.

$$T_{\text{CO}_2} = 15,71 \cdot \frac{56}{44 \cdot 10}$$

$$T_{\text{CO}_2} = 2 \text{ °nj}$$

Tvrdoća koja pripada slobodnom CO₂ iznosi 2 °nj.

Primjenom izraza za maseni iznos čistog vapna i uvrštavanjem vrijednosti pripadajućih tvrdoća, izraženih u stupnjevima tvrdoće dobije se

$$m(\text{CaO}) = 10 (8 + 2) \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode.}$$

$$m(\text{CaO}) = 100 \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode}$$

Kod praktične primjene, posebno ako se dekarbonizirana voda ne koristi kao prvi stupanj mekšanja u kombiniranim postupcima s ionskim izmjenjivačima, tj ako je ona konačni oblik pripreme vode, na svaki m³ svježe vode dodaje se i određeni višak, koji obično iznosi 20 g/m³. To znači da će u procesu dekarbonizacije, stvarna masa vapna biti prikazana jednadžbom

$$m(\text{CaO}) = [10 (T_{\text{CO}_2(\text{sl})} + \text{KT}) + 20] \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode}$$

Prema tome za zadani postupak dekarbonizacije potrebno je

$$m(\text{CaO})_{\text{stv}} = (100 + 20) \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode}$$

$$m(\text{CaO})_{\text{stv}} = 120,0 \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode}$$

Dakle, da se izvrši zadana dekarbonizacija vode u postrojenju, pri čemu se dobiva 60 m³/h dekarbonizirane vode, masa čistog vapna koju treba uvoditi u brzi reaktor bit će, m(CaO)_{uk}, a određena je izrazom

$$m(\text{CaO})_{\text{uk}} = m(\text{CaO})_{\text{stv}} \cdot Q$$

$$m(\text{CaO})_{\text{uk}} = 120 \text{ g/m}^3 \cdot 60 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$m(\text{CaO})_{\text{uk}} = 7200 \text{ g/h ili}$$

$$m(\text{CaO})_{\text{uk}} = 7,20 \text{ kg/h}$$

Za zadanu dekarbonizaciju u brzi reaktor potrebno je zajedno sa svježom vodom uvoditi i 7,20 kg čistog vapna da se u postrojenju po satu pripremi 60 m³ dekarbonizirane vode

Da se odredi volumen zasićene vode vapnenice koju treba uvoditi u brzi reaktor, potrebno je zadanu masu čistog vapna koja se troši u postrojenju po jedinici vremena, tj. po satu osigurati u tom traženom volumenu

Kako je zadana masena koncentracija vode vapnenice i kako ona iznosi, $\gamma = 1,2 \text{ (g/dm}^3\text{)}$ to znači da će volumen u kojem se nalazi tražena masa vapna, V_{ZVV}, biti jednak

$$V_{\text{ZVV}} = \frac{m(\text{CaO})_{\text{uk}}}{\gamma}$$

gdje je :

γ - masena koncentracija, (g/dm³)

Iz toga proizlazi da je volumen zasićene vode vapnenice u kojem se nalazi tražena masa vapna

$$V_{zvv} = \frac{7200}{1,2} \text{ dm}^3$$

$$V_{zvv} = 6,0 \text{ m}^3$$

Ako se dakle proces dekarbonizacije u brzom reaktoru vrši zasićenom vodom vapnenicom koja ima masenu koncentraciju $\gamma = 1,20 \text{ g CaO/dm}^3$ i ako se u postrojenju priprema $60 \text{ m}^3/\text{h}$ dekarbonizirane vode, potrebno je u brzi reaktor zajedno sa svježom vodom uvoditi i $6,0 \text{ m}^3/\text{h}$ zasićene vode vapnenice.

Da se odrede karakteristične dimenzije zasićivača vode vapnenice polazi se od izraza koji te veličine međusobno povezuju.

Ukupni volumen zasićivača određuje se iz izraza

$$V_{zas} = Q_{zvv} \cdot t$$

$$V_{zas} = 6 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 4 \text{ h}$$

$$V_{zas} = 24,0 \text{ m}^3$$

Ukupni volumen zasićivača vode vapnenice treba biti $24,0 \text{ m}^3$.

Površina gornjeg valjkastog dijela, F, određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{v_1}$$

$$F = \frac{6,0}{0,8}$$

$$F = 7,50 \text{ m}^2$$

Površina gornjeg valjkastog dijela zasićivača treba biti $7,50 \text{ m}^2$.

Promjer gornjeg valjkastog dijela određuje se iz izraza

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 7,50}{3,14}}$$

$$d = 3,09 \text{ m}$$

Promjer gornjeg valjkastog dijela zasićivača je $3,09 \text{ m}$.

Visina gornjeg valjkastog dijela zasićivača određuje se iz izraza

$$h_1 = \frac{Q_{zvv} \cdot t}{F}$$

$$h_1 = \frac{6,0 \cdot 2}{7,5} \text{ m}$$

$$h_1 = 1,60 \text{ m}$$

Visina gornjeg valjkastog dijela zasićivača je 1,60 m.

Visina donjeg konusnog dijela zasićivača određuje se iz izraza

$$h_2 = \frac{3 \cdot Q_{zvv} \cdot t}{F}$$

$$h_2 = \frac{3 \cdot 6,0 \cdot 2}{7,50}$$

$$h_2 = 4,8 \text{ m}$$

Visina donjeg konusnog dijela zasićivača iznosi 4,8 m.

Ukupna visina zasićivača vode vapnenice određuje se iz izraza

$$h = h_1 + h_2 = 1,60 \text{ m} + 4,80 \text{ m}$$

$$h = 6,40 \text{ m}$$

Ukupna visina zasićivača vode vapnenice iznosi 6,4 m

Dimenzije brzog reaktora određene su kapacitetom dekarbonizirane vode koju treba pripremati u jedinici vremena i karakteristikama njegovog oblika.

Volumen brzog reaktora, V_{BR} , određuje se iz izraza

$$V_{BR} = 0,25 Q$$

$$V_{BR} = 0,25 \text{ h} \cdot 60 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{BR} = 0,25 \cdot 60 \text{ m}^3$$

$$V_{BR} = 15,00 \text{ m}^3$$

Volumen brzog reaktora iznosi 15,00 m³.

Gornja preljevna površina brzog reaktora, određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q_{BR}}{c_p}$$

$$F = \frac{60}{12} \text{ m}^2$$

$$F = 5,00 \text{ m}^2$$

Gornja preljevna površina brzog reaktora iznosi $5,00 \text{ m}^2$.

Visina brzog reaktora, H_{BR} , određuje se iz izraza

$$H_{BR} = \frac{3 \cdot V}{F}$$
$$H_{BR} = \frac{3 \cdot 15,0}{5,00} \text{ m}$$
$$H_{BR} = 9,00 \text{ m}$$

Visina brzog reaktora iznosi $9,00 \text{ m}$.

Promjer gornje preljevne površine brzog reaktora, D_{BR} , određuje se iz izraza

$$D_{BR} = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}}$$
$$D_{BR} = \sqrt{\frac{4 \cdot 5,00}{3,14}} \text{ m}$$
$$D_{BR} = 2,52 \text{ m}$$

Promjer gornje preljevne površine brzog reaktora iznosi $2,52 \text{ m}$.

Zadatak:

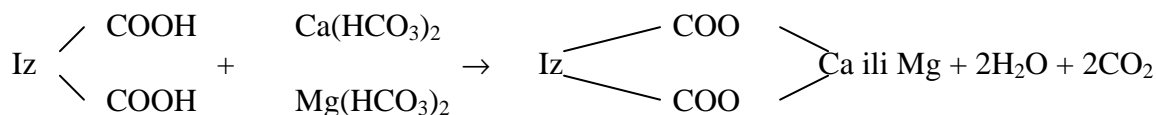
- Izvršiti proces dekarbonizacije svježe vode (vodovodna voda) vapnom na hladno u poluindustrijskom postrojenju, uz zadane uvjete rada, ako je protočna volumna brzina svježe vode, Q (vode) = m^3/h .
- Odredite maseni iznos vapna, odnosno protočnu volumnu brzinu, Q , zasićene vode vapnenice za proces dekarbonizacije zadane svježe vode, ako je protočna volumna brzina svježe vode $Q = \dots\dots\dots\text{m}^3/\text{h}$.
- odredite parametre kakvoće dekarbonizirane vode iz zadatka a) i na osnovu rezultata izvedite zaključke o ispravnosti rada postrojenja.
- Odredite maseni iznos čistog vapna, CaO , odnosno zasićene vode vapnenice, koja sadrži $\text{g CaO}/\text{dm}^3$, za proces dekarbonizacije u brzom reaktoru, ako se u postrojenju za dekarbonizaciju proizvodi $Q = \dots\dots\dots\text{m}^3/\text{h}$ dekarbonizirane vode. Dekarbonizirana voda je **ili nije** prvi stupanj konačne pripreme vode. Svježa voda koja se dekarbonizira pokazuje karakteristike prethodno obrađivane vodovodne vode u zadatku a).
- Odredite dimenzije zasićivača vode vapnenice i brzog reaktora ako je preljevna brzina vode vapnenice u zasićivaču, $v_1 = \dots\dots\dots \text{m}/\text{h}$, a preljevna brzina dekarbonizirane vode u brzom reaktoru, $c_p = \dots\dots\dots \text{m}/\text{h}$.

b) DEKARBONIZACIJA VODE SLABO KISELIM IONSKIM IZMJENJIVAČEM

Proces dekarbonizacije primjenom slabo kiselog ionskog izmjenjivača, temelji se na činjenici da ta vrst ionskih izmjenjivača ima svojstvo izmjene svojih iona, i to kationa, s

kationima iz vodenih sustava. Ovi izmjenjivi kationi, kationi iz izmjenjivača vezani su na slabo disociranu kiselu aktivnu grupu, kao što je karboksilna grupa – COOH.

Zbog niskog stupnja disociranosti – COOH grupe te utjecaja pH-vrijednosti medija na disociranost, ova vrsta ionskog izmjenjivača, vrši uspješnu izmjenu samo u određenom području pH-vrijednosti. Reakcija izmjene može se prikazati općom jednadžbom kao:



Izmjena će biti uspješna samo u slučaju soli slabih kiselina kao što je karbonatna kiselina, tj. soli karbonatne tvrdoće koju čine Ca^{2+} - ili Mg^{2+} - bikarbonati. Na taj način vrši se zamjena kationa Ca^{2+} ili Mg^{2+} s H^+ -ionom iz –COOH grupa, pri čemu nastaje slaba kiselina, H_2CO_3 odnosno $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ tj. vrši se dekarbonizacija. Izmjena kationa jakih kiselina nije moguća, jer nastale mineralne kiseline sprječavaju disocijaciju – COOH grupe i reakcija je jako pomaknuta ulijevo, tj. na stranu slabodisociranog ionskog izmjenjivača.

Regeneracija slabokiselog ionskog izmjenjivača vrši se nakon njegovog zasićenja i to s 1-4% otopinom HCl uz suvišak od 100-110% od teoretske vrijednosti. Kontrola regeneracije izvodi se titracijom 1 cm^3 sredstva za regeneraciju s 0,1 mol/dm^3 NaOH prije ulaza u kolonu s ionskom masom koja se regenerira i isto tako titracijom 1 cm^3 sredstva za regeneraciju nakon prolaska kroz ionsku masu.

Regeneracija je potpuna, kada je utrošak 0,1 mol/dm^3 NaOH za titrirani 1 cm^3 otopine za regeneraciju isti za ulaznu i izlaznu otopinu. Nakon regeneracije vrši se ispiranje ionskog izmjenjivača, od viška sredstva za regeneraciju s destiliranom vodom.

Volumen ionske mase slabokiselog ionskog izmjenjivača, V_m , kod procesa dekarbonizacije određuje se iz izraza:

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot KT \cdot 10}{K_K}$$

gdje je:

Q - protočna brzina vode, (m^3/h)

t - vrijeme rada, (h)

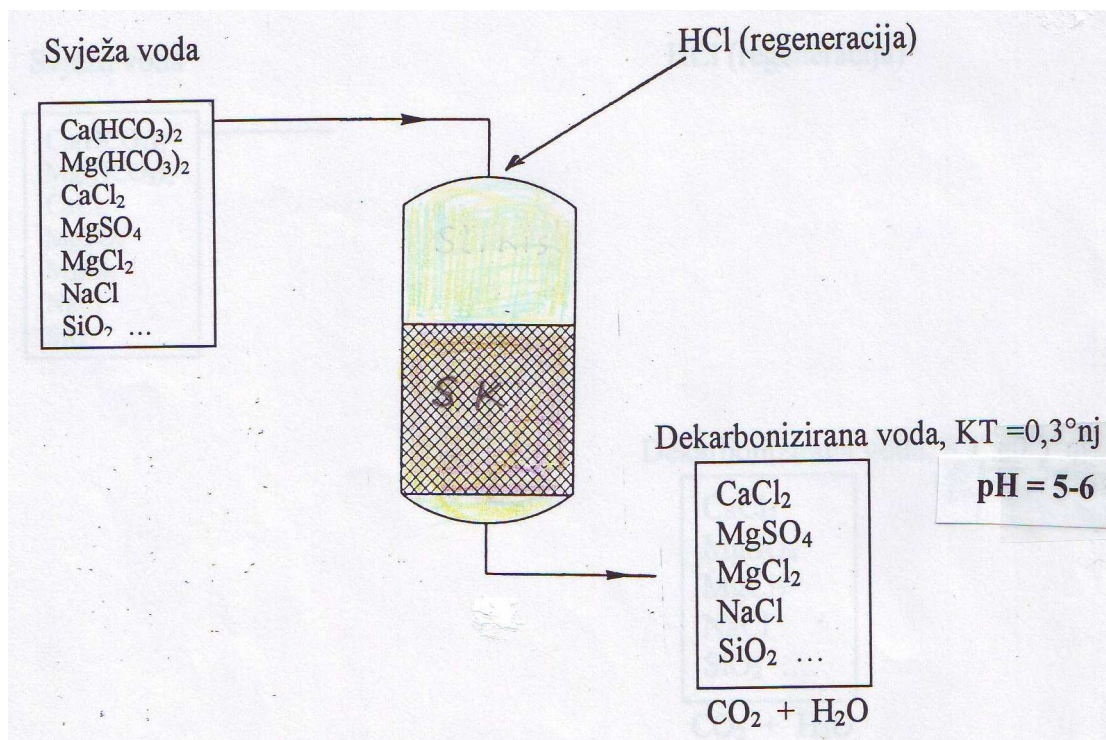
KT - karbonatna tvrdoća vode koju veže ionski izmjenjivač, ($^{\circ}\text{nj}$)

K_K - korisni volumni kapacitet slabokiselog ionskog izmjenjivača, (g CaO/ dm^3 navlažene ionske mase)

Dimenzioniranje uređaja slabo kiselog ionskog izmjenjivača za proces dekarbonizacije i njegov proračun prikazani su u općem dijelu primjene ionskih izmjenjivača za pripremu voda.

Postupak dekarbonizacije primjenom slabo kiselog ionskog izmjenjivača provodi se tako da se svježa (sirova) voda koja sadrži soli karbonatne tvrdoće, uvodi određenom brzinom protoka u kolonu sa slabokiselim ionskim izmjenjivačem.

Shema rada uređaja za dekarbonizaciju slabokiselim ionskim izmjenjivačem prikazana je na sl.5.



Sl. 5. Shematski prikaz kolone sa slabo kiselim ionskim izmjenjivačem

Soli karbonatne tvrdoće, KT, kao što su Ca^{2+} - i Mg^{2+} - bikarbonati reagiraju s ionskim izmjenjivačem, pri čemu se na izmjenjivač vežu kationi Ca^{2+} i Mg^{2+} , a u vodu prelaze H^+ -ioni koji s bikarbonatima stvaraju slabo disociranu ugljičnu kiselinu koju se nakon ionske izmjene uklanja otplinjavanjem. Kao produkt ovakve pripreme vode je dekarbonizirana voda, koja u sebi ima soli nekarbonatne tvrdoće. Nakon provedene dekarbonizacije, kontrola kakvoće izlazne vode provodi se određivanjem zaostale karbonatne tvrdoće.

Primjer proračuna karakterističnih vrijednosti veličina slabo kiselog ionskog izmjenjivača, dimenzija uređaja i sredstva za regeneraciju

Ako se primjenom slabo kiselog ionskog izmjenjivača vrši dekarbonizacija vode i ako se u postrojenju priprema $8,0 \text{ m}^3/\text{h}$ dekarbonizirane vode, odredite

- volumen ionske mase u izmjenjivačkom filtru, ako se dekarbonizira svježa voda koja pokazuje $\text{UT} = 11,50^\circ\text{nj}$ te $\text{KT} = 8,50^\circ\text{nj}$ i ako je korisni volumni kapacitet ionske mase $K_K = 25 \text{ g CaO}/\text{dm}^3$, a vrijeme između dvije regeneracije ionske mase iznosi $t = 36$ sati
- masu čiste 100%-tne HCl i volumen 36 % HCl za regeneraciju, ako se ona koristi u 100% višku, (gustoća 36 % HCl, $\rho = 1,1789 \text{ kg}/\text{dm}^3$)
- Najvažnije dimenzije ionskoizmjenjivačkog filtra, ako je protočna brzina vode kroz njega $c_p = 15 \text{ m}/\text{h}$.

Rješenje:

- Volumen ionske mase slabo kiselog izmjenjivača u filtru određuje se iz izraza

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot KT \cdot 10}{K_k}$$

$$V_m = \frac{8,0 \cdot 36 \cdot 8,5 \cdot 10}{25} \text{ dm}^3$$

$$V_m = 979,20 \text{ dm}^3 \text{ ili } V_m = 0,979 \text{ m}^3$$

Volumen ionske mase slabo kiselog izmjenjivača u filtru iznosi $0,979 \text{ m}^3$.

Specifično opterećenje ionske mase određuje se iz izraza

$$S_p = \frac{Q}{V_m} = \frac{8,0}{0,979} \text{ m}^3/\text{hm}^3$$

$$S_p = 8,17 \text{ m}^3/\text{hm}^3$$

Specifično opterećenje ionske mase iznosi $8,17 \text{ m}^3/\text{hm}^3$

b) Masa sredstva za regeneraciju određuje se na osnovu stehiometrijskog odnosa vapna i sredstva za regeneraciju, tj.



Masa vapna, $m(\text{CaO})$, kojoj odgovara iznos izmjenjenih iona na izmjenjivaču tijekom rada izmjenjivača između dvije regeneracije, jednaka je

$$m(\text{CaO}) = Q \cdot t \cdot KT \cdot 10$$

$$m(\text{CaO}) = 8,0 \cdot 36 \cdot 8,5 \cdot 10, \text{ g}$$

$$m(\text{CaO}) = 24,48 \text{ kg}$$

i iznosi 24,80 kg. Ovoj masi vapna odgovara masa sredstva za regeneraciju, koja se određuje iz razmjera

$$m(\text{CaO}) : m(\text{HCl}) = n_1 \cdot M(\text{CaO}) : n_2 \cdot M(\text{HCl})$$

gdje je :

n_1 - broj molova CaO u stehiometrijskom odnosu prema HCl

n_2 - broj molova HCl u stehiometrijskom odnosu prema CaO

Iz toga proizlazi da je masa čistog 100 % -tnog HCl za regeneraciju

$$m(\text{HCl}) = m(\text{CaO}) \frac{2 \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{CaO})}$$

$$m(\text{HCl}) = 24,48 \frac{2 \cdot 36,5}{56} \text{ kg}$$

$$m(\text{HCl}) = 31,91 \text{ kg}$$

Dakle, masa čistog HCl za regeneraciju iznosi 31,91 kg, a volumen 36 % - tne HCl iz koje se priprema regeneracijska razrijeđena otopina (4%-tna) bit će:

$$V(36\% - \text{tne HCl}) = \frac{m(100\% - \text{tne HCl})}{0,36 \cdot \rho}$$

$$V(36\% - \text{tne HCl}) = \frac{31,91}{0,36 \cdot 1,1789} \text{ dm}^3$$

$$V(36\% - \text{tne HCl}) = 75,19 \text{ dm}^3$$

Teoretski volumen 36 % - tne HCl za pripremu regeneracijske otopine, dakle, iznosi 75,19 dm³, a stvarni iznos, tj. iznos uz suvišak od 100% bit će

$$V(36\% - \text{tne HCl})_{\text{stv}} = 2 \cdot V(36\% - \text{tne HCl})$$

$$V(36\% - \text{tne HCl})_{\text{stv}} = 2 \cdot 75,19 \text{ dm}^3$$

$$V(36\% - \text{tne HCl})_{\text{stv}} = 150,38 \text{ dm}^3$$

Stvarni volumen 36%-tne HCl za pripremu regeneracijske otopine iznosi 150,38 dm³

c) Dimenzije filtra ionskog izmjenjivača određuju se na osnovu potrebnog volumena ionske mase, V_m , i protočne brzine vode kroz njega.

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{c_p}$$

$$F = \frac{8,0}{15} \text{ m}^2$$

$$F = 0,533 \text{ m}^2$$

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra iznosi 0,533 m²
Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra određuje se iz izraza

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,533}{3,14}} \text{ m}$$

$$d = 0,82 \text{ m}$$

Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra iznosi 0,82 m.

Visina stupca ionske mase u koloni - filtru određuje se iz izraza

$$h_m = \frac{V_m}{F}$$

$$h_m = \frac{0,979}{0,533} \text{ m}$$

$$h_m = 1,84 \text{ m}$$

Visina stupca ionske mase u koloni iznosi 1,84 m (visina stupca ionske mase u koloni - filtru treba da je između 0,5 i 3,0 m)

Ukupna visina kolone -ionskog filtra uzimajući u obzir visinu zbog rahljenja i iznos za faktor sigurnosti bit će

$$H = h_m + h_{m1} + 0,1 h_m$$

$$H = 2,1h_m = 2,1 \cdot 1,84 \text{ m}$$

$$H = 3,86 \text{ m}$$

Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača iznosi 3,86 m.

Zadatak

- Izvršite dekarbonizaciju svježe vode (vodovodna voda), slabokiselim ionskim izmjenjivačem
- Odredite parametre kakvoće dekarbonizirane vode, i na osnovu rezultata izvedite zaključak o ispravnosti rada postrojenja i potrebi za regeneracijom ionske mase
- Odredite volumen ionske mase i specifično opterećenje izmjenjivača ako je vrijeme između dvije regeneracije $t = \dots\dots\dots$ sati, a korisni volumni kapacitet $K_K = \dots\dots\dots$ g CaO/dm³, gdje voda pokazuje karakteristike iz zadatka a) ako je protočna volumna brzina svježe vode, $Q = \dots\dots\dots$ m³/h
- Izračunajte maseni iznos sredstva za regeneraciju (stvarni volumen), ako bi postrojenje radilo s protočnom volumnom brzinom vode $Q = \dots\dots\dots$ m³/h
- Odredite dimenzije filtra slabo kiselog ionskog izmjenjivača prema zadatku c)

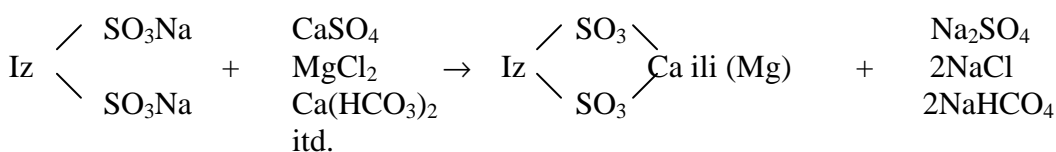
VJEŽBA

**PROCESI PRIPREME VODE ILI MEKŠANJE VODE KOMBINIRANJEM
DEKARBONIZACIJE VAPNOM NA HLADNO I IONSKE IZMJENE S
NEUTRALNIM Na - IZMJENJIVAČEM**

Priprema vode kombiniranim postupkom uz primjenu neutralnog kationskog ionskog izmjenjivača, ima za cilj da proizvede vodu bez ostatne tvrdoće, tj. vodu kojoj bi ukupna tvrdoća, UT, trebala biti jednaka nula °nj, a pH = 7.

Postupak se provodi tako da se prethodno izvrši dekarbonizacija na hladno s vapnom, pri čemu se uklone soli koje čine karbonatnu tvrdoću te CO₂ slobodni, i tako obrađena voda uvodi u postrojenje za pripremu vode s neutralnim Na – izmjenjivačem, u kojem se završava proces mekšanja vode, tj. uklanjanja zaostalih soli koje čine ukupnu tvrdoću, UT.

Kako je ukupna tvrdoća, UT, suma karbonatne tvrdoće, KT i nekarbonatne tvrdoće, NT, to se domekšavanjem neutralnim Na – izmjenjivačem, nakon dekarbonizacije iz vode uklanjaju zaostale Ca²⁺- i Mg²⁺ - soli karbonatne tvrdoće, te Ca²⁺- i Mg²⁺ - soli nekarbonatne tvrdoće. Proces mekšanja Na – ionskim izmjenjivačem može se jednostavno prikazati općom jednačbom ionske izmjene kao :



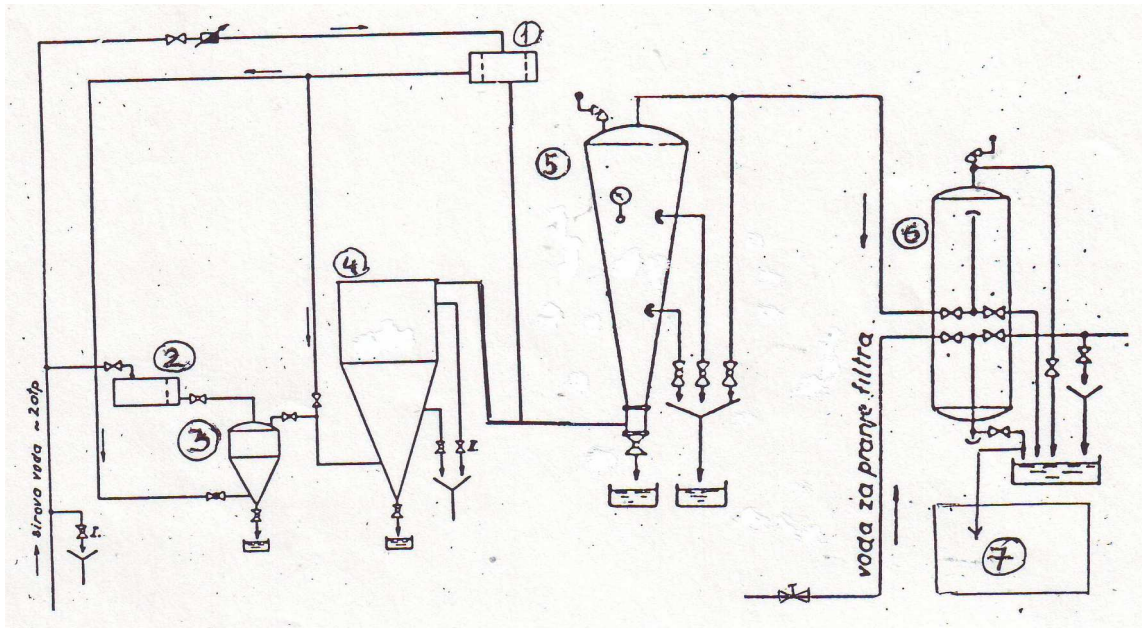
Reakcija izmjene jako je pomaknuta u desno. Na ovaj način Ca²⁺- i Mg²⁺ - ioni iz vode se vežu na izmjenjivač, a u vodu ulazi Na⁺ - ion. Na – soli po definiciji tvrdoće, ne čine soli koje stvaraju kamenac. Dakle, primjenom Na - izmjenjivača voda je potpuno umekšana i njena ukupna tvrdoća , UT, bi trebala biti jednaka nuli.

Neutralni Na – ionski izmjenjivač, osim što se koristi u kombinaciji tj. nakon dekarbonizacije, može se koristiti i izravno, sam za sebe kod pripreme i mekšanja voda.

Međutim, kombinacija je češća, posebno ako se obrađuju vode s visokom karbonatnom tvrdoćom, KT > 6 °nj. Kod veće karbonatne tvrdoće nastaje ekvivalentni iznos NaHCO₃ u pripremljenoj vodi, što u kotlu može izazvati koroziju zbog zaostalog NaHCO₃ koji se termički raspada na NaOH i CO₂.

Regeneracija, nakon zasićenja Na – izmjenjivača vrši se 8 – 10 %- tnom vodenom otopinom NaCl uz višak od 250 -350 %.

Postupak pripreme neutralne i umekšane vode kombiniranim načinom s Na – izmjenjivačem uz prethodnu dekarbonizaciju provodi se u poluindustrijskom postrojenju koje je shematski prikazano na slici 6.



Sl.6. Shematski prikaz poluindustrijskog postrojenja za mekšanje vode kombiniranjem dekarbonizacije vapnom na hladno i Na-ionskog izmjenjivača

Postrojenje se sastoji iz dva dijela i to dijela za dekarbonizaciju (koje je opisano u dijelu "Dekarbonizacije vode u brzom reaktoru"), i dijela u kojem se nalazi ionsko izmjenjivački filter – kolona s Na- ionskim izmjenjivačem.

Svježa ili sirova voda uvodi se u dio postrojenja za dekarbonizaciju vapnom, tako da se jedan dio vode uvodi preko uređaja za gašenje vapna (1) pa preko tlačne posude u uređaj za pripremu "vapnenog mlijeka" ili vode vapnenice, zasićivač (2), a drugi dio izravno u brzi reaktor. Tako dekarbonizirana voda nakon izlaska iz brzog reaktora (3) te prolaza kroz pješčani filter (4), preko međuposude ili spremnika dekarbonizirane vode (5) uvodi se u ionsko izmjenjivački filter – kolonu s Na – izmjenjivačem (6).

Često se umjesto Na-izmjenjivača koristi mješani filter sa slabokiselim i neutralnim izmjenjivačem.

Ovakva kombinacija slabokiseli ionski izmjenjivač i neutralni Na- ionski izmjenjivač ima prednost, zbog toga, što slabokiseli izmjenjivač cijepa bikarbonate, koji se otplinjavanjem nakon mekšanja uklanjaju kao CO₂, čime se sprječava mogućnost da se u kotlu zaostali NaHCO₃ raspada na NaOH i CO₂, a time se izbjegava i mogućnost korozije.

Na izlasku iz izmjenjivačkog dijela postrojenja, te nakon otplinjavanja CO₂, voda je neutralna i potpuno umekšana bez zaostale tvrdoće, tj. UT = 0 i takva se može koristiti za zadane namjene.

Kontrola rada postrojenja, odnosno kontrola kakvoće pripremljene vode vrši se analizom uzoraka vode na izlazu iz postrojenja. Kontrolira se vrijednost ukupne tvrdoće, UT i pH vode.

Volumen ionske mase za neutralni Na- ionski izmjenjivač određuje se primjenom izraza:

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot UT \cdot 10}{K_K}$$

gdje je:

UT - ukupna tvrdoća vode koja ulazi u neutralni Na –izmjenjivač (ostale veličine

u

izrazu imaju već spomenuto značenje)

Dimenzije uređaja za dekarbonizaciju vapnom na hladno te neutralnog ionskog izmjenjivača ionskog filtra za određeni kapacitet pripreme neutralne i umekšane vode određuju se na načine opisane kod postupka "dekarbonizacije vode na hladno" i postupaka pripreme vode primjenom ionskih izmjenjivača u općem dijelu.

Nakon zasićenja ionskog izmjenjivača, vrši se njegova regeneracija, s 8%-tnim NaCl postupkom kao i kod svakog ionskog izmjenjivača, što je prethodno opisano.

Primjer proračuna u postrojenju za pripremu vode kombiniranim mekšanjem, dekarbonizacijom vapnom na hladno uz domekšavanje Na-ionskim izmjenjivačem.

Postrojenje za pripremu vode dekarbonizacijom vapnom na hladno uz domekšavanje Na- ionskim izmjenjivačem proizvodi 60 m³/h neutralne i umekšane vode bez ostatne ukupne tvrdoće, tj. UT = 0,0°nj.

Svježa , sirova voda, koja ulazi u postrojenje za pripremu vode, pokazuje sadržaj otopljenih soli izražen u stupnjevima tvrdoće i to:

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 6,30 \text{ }^\circ\text{nj} ; \quad \text{CaSO}_4 = 0,60 \text{ }^\circ\text{nj}; \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1,34 \text{ }^\circ\text{nj}$$

$$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 3,20 \text{ }^\circ\text{nj} ; \quad \text{MgCl}_2 = 1,70 \text{ }^\circ\text{nj} \quad \text{NaCl} = 2,85 \text{ }^\circ\text{nj}$$

$$\text{MgSO}_4 = 1,58 \text{ }^\circ\text{nj} \quad \text{NaNO}_3 = 0,55 \text{ }^\circ\text{nj} \quad \text{CO}_{2(\text{sl})} = 3,18 \text{ }^\circ\text{nj}$$

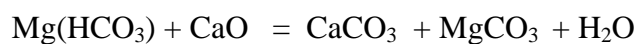
Odredite

- Kolika je masa čistog vapna izreagirala u procesu dekarbonizacije po satu rada postrojenja, ako je analizom vode nakon pješčanog filtra ona pokazivala ostatnu karbonatnu tvrdoću $KT_{\text{ost}} = 2,8 \text{ }^\circ\text{nj}$.
- Koliki volumen zasićene vode vapnenice treba zajedno sa svježom vodom uvoditi u brzi reaktor, ako je sadržaj vapna u njoj onaj koji je izreagirao u procesu dekarbonizacije i ako je sadržaj čistog otopljenog vapna, CaO, u njoj 1,21 g /dm³.
- S kakvom tvrdoćom dekarbonizirana voda ulazi u postrojenje s Na-izmjenjivačem.
- Koliki je volumen neutralne ionske mase u pojedinom Na-izmjenjivaču u koloni-filtru, ako je $K_{\text{Na-iz}} = 30 \text{ gCaO/dm}^3$ i ako se regeneracija vrši nakon 48 sati rada izmjenjivača.
- Koliko iznosi specifično opterećenje ionske mase Na- izmjenjivača.
- Koliko iznosi ukupni volumen pripremljene vode u postrojenju između dvije regeneracije
- Kolike su vrijednosti pojedinih dimenzija brzog reaktora, ako je protočna brzina vode kroz njega $c_{p(\text{BR})} = 15 \text{ m/h}$.
- Kolike su vrijednosti pojedinih dimenzija Na- izmjenjivača, ako je protočna brzina vode kroz njega $c_{p(\text{izm})} = 15 \text{ m/h}$.
- Kolika je masa i volumen NaCl za regeneraciju ako se kod regeneracije koristi 8 % - tna vodena otopina NaCl, kojoj je gustoća, $\rho = 1,0559 \text{ kg/dm}^3$ i ako se pri regeneraciji koristi višak od 250 %

Rješenje

- Iz reakcija prisutnih soli iz vode s vapnom





Teoretska masa vapna za uklnjanje ovih soli dana je izrazom

$$m(\text{CaO}) = 10 (T_{\text{CO}_2} + \text{KT}) \text{ g/m}^3$$

a stvarna, s obzirom da je dekarbonizacija nepotpuna, jer ostaje dio karbonatne tvrdoće u iznosu $\text{KT}_{\text{ost}} = 2,8$ °nj, znači da je masa koja je dozirana manja od teoretske i iznosi

$$m(\text{CaO}) = 10 [T_{\text{CO}_2} + (\text{KT}_{\text{uk}} - \text{KT}_{\text{ost}})] \text{ g/m}^3$$

$$\text{KT}_{\text{uk}} = 6,30 + 3,2 = 9,5 \text{ °nj,}$$

$$\text{KT}_{\text{ost}} = 2,8 \text{ °nj,}$$

$$T_{\text{CO}_2} = 3,182 \text{ °nj}$$

$$\text{KT}_{\text{izr}} = \text{KT}_{\text{uk}} - \text{KT}_{\text{ost}} = (9,5 - 2,8) \text{ °nj,}$$

$$\text{KT}_{\text{izr}} = 6,7 \text{ °nj,}$$

Masa vapna koje izreagira u procesu dekarbonizacije je

$$m(\text{CaO}) = 10 (3,182 + 6,7) \text{ g/m}^3$$

$$m(\text{CaO}) = 98,82 \text{ g/m}^3 \text{ svježe vode}$$

Masa vapna koje izreagira u procesu dekarbonizacije iznosi $98,82 \text{ g/m}^3$ svježe vode, a ukupno izreagirano vapno po satu, tj. za 60 m^3 svježe vode bit će

$$m(\text{CaO})/\text{h} = 60 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 98,82 \text{ g/m}^3$$

$$m(\text{CaO})/\text{h} = 5,929 \text{ kg/h}$$

Masa izreagirano vapna po satu rada postrojenja iznosi $5,929 \text{ kg}$.

b) Volumen zasićene vode vapnenice kojoj odgovara izreagirano vapno, ako ona sadrži

$$1,21 \text{ gCaO/dm}^3 \text{ bit će}$$

$$V_{\text{zvv}} = \frac{m(\text{CaO})}{\gamma} = \frac{5,929}{1,21}$$

$$V_{\text{zvv}} = 4,90 \text{ m}^3/\text{h}$$

U brzi reaktor zajedno sa svježom vodom treba uvoditi $4,90 \text{ m}^3/\text{h}$ zasićene vode vapnenice

c) Voda koja ulazi nakon dekarbonizacije u postrojenje s Na- izmjenjivačem opterećena

je sa solima koje nije vezalo vapno, a to su soli nekarbonatne tvrdoće, NT

($\text{CaSO}_4 = 0,60$ °nj; $\text{MgCl}_2 = 1,70$ °nj i $\text{MgSO}_4 = 1,58$ °nj) i zaostala karbonatna tvrdoća, $\text{KT}_{\text{ost}} = 2,8$ °nj, tj. zaostala ukupna tvrdoća UT_{ost} ,

$$\text{UT}_{\text{ost}} = \text{NT} + \text{KT}_{\text{ost}} = (3,88 + 2,80) \text{ °nj}$$

$$\text{UT}_{\text{ost}} = 6,68 \text{ °nj}$$

Ukupna tvrdoća s kojom dekarbonizirana voda ulazi u Na-izmjenjivač na domekšavanje iznosi $6,68$ °nj. Natrijeve soli ne reagiraju s Na-izmjenjivačem i one prolaze nepromijenjene, a po definiciji i ne čine tvrdoću vode.

d) Volumen ionskog izmjenjivača u ionskom filtru-koloni određuje se iz izraza

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot UT_{ost} \cdot 10}{K_{Na-iz}} = \frac{60 \cdot 48 \cdot 6,68 \cdot 10}{30} \text{ dm}^3$$

$$V_m = 6,412 \text{ m}^3$$

Volumen ionskog izmjenjivača u ionskom filtru-koloni iznosi 6,412 m³

e) Specifično opterećenje ionske mase određuje se iz izraza

$$S_p = \frac{Q}{V_m} = \frac{60}{6,412} \text{ m}^3/\text{hm}^3$$

$$S_p = 9,36 \text{ m}^3/\text{hm}^3$$

Specifično opterećenje ionske mase Na- izmjenjivača u koloni -filtru iznosi 9,36 m³/hm³

f) Volumen vode koja se pripremi između dvije regeneracije bit će

$$V_{uk} = Q \cdot t = 60 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 48\text{h}$$

$$V_{uk} = 2880 \text{ m}^3$$

Volumen vode koja se pripremi između dvije regeneracije iznosi 2880 m³

g) Dimenzije brzog reaktora određene su njegovim kapacitetom, protočnom brzinom vode kroz njega i vremenom reakcija dekarbonizacije

1) Volumen brzog reaktora, V_{BR} , određuje se iz izraza

$$V_{BR} = 0,25 Q = 0,25 \text{ h} \cdot 60 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{BR} = 15,00 \text{ m}^3$$

Volumen brzog reaktora iznosi 15,00 m³.

2) Gornja preljevna površina brzog reaktora, određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{c_{p(BR)}} = \frac{60}{12} \text{ m}^2$$

$$F = 5,00 \text{ m}^2$$

Gornja preljevna površina brzog reaktora, iznosi 5,00 m².

3) Visina brzog reaktora, H_{BR} , određuje se iz izraza

$$H_{BR} = \frac{3 \cdot V}{F} = \frac{3 \cdot 15,0}{5} \text{ m}$$

$$H_{BR} = 9,0 \text{ m}$$

Visina brzog reaktora iznosi 9,0 m.

4) Promjer gornje preljevne površine brzog reaktora, D_{BR} , određuje se iz izraza

$$D_{BR} = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 5,0}{3,14}} \text{ m}$$

$$D_{BR} = 2,52 \text{ m}$$

Promjer gornje preljevne površine brzog reaktora iznosi 2,52 m.

h) Dimenzije filtra ionskog izmjenjivača određuju se na osnovu potrebnog volumena ionske mase, V_m , i protočne brzine vode kroz njega.

1) Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{c_{p(\text{izm})}} = \frac{60}{15} \text{ m}^2$$

$$F = 4,0 \text{ m}^2$$

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra iznosi 4,0 m²

2) Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra određuje se iz izraza

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 4,0}{3,14}} \text{ m}$$

$$d = 2,26 \text{ m}$$

Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra iznosi 2,26 m.

3) Visina stupca ionske mase u koloni - filtru određuje se iz izraza

$$h_m = \frac{V_m}{F} = \frac{6,412}{4,00}$$

$$h_m = 1,60 \text{ m}$$

Visina stupca ionske mase u koloni iznosi 1,60 m

2) Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača bit će

$$H = 2,1h_m$$

$$H = 2,1 \cdot 1,60 \text{ m}$$

$$H = 3,36 \text{ m}$$

Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača iznosi 3,36 m.

i) Mase vapna kojoj odgovara iznos izmjenjenih iona na izmjenjivaču tijekom rada između dvije regeneracije iznosi

$$m(\text{CaO}) = Q \cdot t \cdot UT_{\text{ost}} \cdot 10 = 60 \cdot 48 \cdot 6,68 \cdot 10 \text{ g}$$

$$m(\text{CaO}) = 192,384 \text{ kg}$$

Kako vapno, CaO i NaCl s kojim se vrši regeneracija stoje u odnosu

$$\text{CaO} : \text{NaCl} = 1 : 2$$

i kako se masa sredstva za regeneraciju određuje na osnovu razmjera

$$m(\text{CaO}) : m(\text{NaCl}) = n_1 \cdot M(\text{CaO}) : n_2 \cdot M(\text{NaCl})$$

gdje je :

n_1 - broj molova CaO u stehiometrijskom odnosu prema NaCl

n_2 - broj molova NaCl u stehiometrijskom odnosu prema CaO,

masa NaCl za regeneraciju bit će

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{CaO}) \frac{2 \cdot M(\text{NaCl})}{M(\text{CaO})} = 192,384 \cdot \frac{2 \cdot 58,5}{56} \text{ kg}$$

$$m(\text{NaCl}) = 401,94 \text{ kg}$$

Dakle, masa čistog NaCl za regeneraciju Na - ionskog izmjenjivača iznosi 401,94 kg.
Kako se regeneracija provodi uz višak od 250 %, to znači da je stvarno potrebno

$$m(\text{NaCl})_{\text{stv}} = m(\text{NaCl}) + 2,5 m(\text{NaCl}) = 3,5 m(\text{NaCl})$$

$$m(\text{NaCl})_{\text{stv}} = 3,5 \cdot 401,94 \text{ kg}$$

$$m(\text{NaCl})_{\text{stv}} = 1406,80 \text{ kg}$$

Stvarno potrebna masa NaCl iznosi 1406,80 kg

Za regeneraciju se koristi 8 %-tna vodena otopina NaCl, kojoj je onda masa jednaka

$$m(8\% \text{ NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})_{\text{stv}}}{w\%(\text{NaCl})} \cdot 100 = \frac{1406,80}{8} \cdot 100 \text{ kg}$$

$$m(8\% \text{ NaCl}) = 17585,00 \text{ kg}$$

Masa 8%-tne NaCl za regeneraciju Na-izmjenjivača iznosi 17585,00 kg.

Volumen tako pripremljene vodene otopine 8 % - tne NaCl, uz njenu gustoću $\rho = 1,0559 \text{ kg/dm}^3$, bit će

$$V(8\% - \text{tne NaCl}) = \frac{m(8\% - \text{tne NaCl})}{\rho} = \frac{17585,00}{1,0559} \text{ dm}^3$$

$$V(8\% - \text{tne NaCl}) = 16654,04 \text{ dm}^3$$

$$V(8\% - \text{tne NaCl}) = 16,654 \text{ m}^3$$

Stvarni volumen 8%-tne NaCl za regeneraciju Na- izmjenjivača iznosi 16,654 m³.

Zadatak:

- Izvršite pripremu vode (vodovodna voda) kombiniranim postupkom s Na-izmjenjivačem uz prethodnu dekarbonizaciju s vapnom uz zadane pogonske uvjete, ako je protočna volumna brzina vode, $Q = \dots\dots\dots \text{m}^3/\text{h}$
- Izračunajte maseni iznos vapna, CaO, za zadanu dekarbonizaciju ako je protočna volumna brzina vode, $Q = \dots\dots\dots \text{m}^3/\text{h}$, a kakvoća svježje vode kao u zadatku a)
- Izračunajte volumen neutralnog Na- ionskog izmjenjivača u filtru – koloni, ako bi se regeneracija morala izvršiti nakon sati rada postrojenja, prema pogonskim podacima iz zadatka b) i ako je korisni volumni kapacitet Na-izmjenjivača, $K_{\text{Na-Iz}} = \dots\dots\dots \text{g CaO/dm}^3$
- Izračunajte praktični volumen 8% otopine NaCl za regeneraciju Na – ionskog izmjenjivača, prema podacima iz zadatka c)
- Kontrolirajte parametre kakvoće umekšane vode nakon provedenog postupka mekšanja u zadatku a), te na osnovu rezultata izvedite zaključke o ispravnosti rada postrojenja
- Izvršite regeneraciju zadanog ionskog izmjenjivača
- Odredite dimenzije brzog reaktora i Na - ionskog izmjenjivača, koji bi se koristili u zadatku b) i c)

VJEŽBA

DEMINERALIZACIJA I DEIONIZACIJA VODE IONSKIM IZMJENJIVAČIMA

Demineralizacija vode predstavlja postupak kojim se voda oslobađa, čisti, od prisutnih otopljenih soli u njoj.

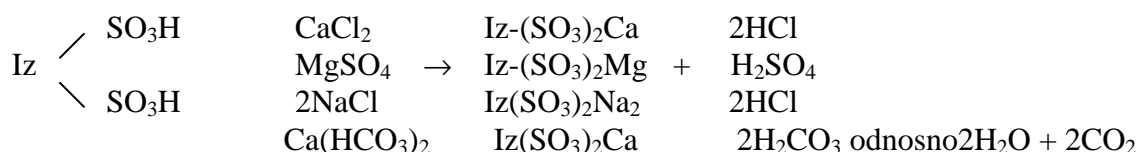
Potpuna demineralizacija znači da je voda potpuno čista i da se zapravo sastoji samo od molekula H₂O.

Da se provede potpuna demineralizacija vode i da se dobije čista voda, H₂O, nisu dostatni taložni postupci s kemikalijama. Nisu dostatne ni kombinacije taložnih postupaka s neutralnim Na – ionskim izmjenjivačem, jer i nakon obrade voda po ovim postupcima u vodi zaostaje dio otopljenih soli, bilo kao soli ostatne tvrdoće bilo kao alkalijske soli.

Demineralizacija se može izvesti samo primjenom kombinacije kationskih i anionskih ionskih izmjenjivača, pri čemu kationski izmjenjivači izmjenjuju svoje H⁺ - katione s kationima soli iz vode, a anionski zamjenjuju svoje OH⁻ anione s anionima nastalih kiselina iz prethodne kationske zamjene.

Time se iz vode u potpunosti uklanjaju izvorno prisutne soli, a zaostaje kemijski čista voda, H₂O.

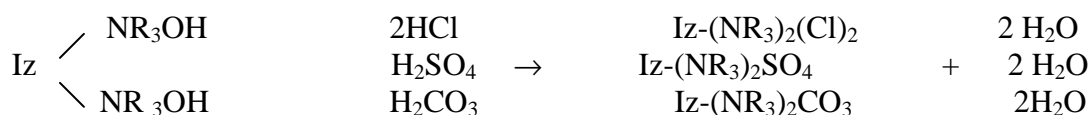
Ionska izmjena jako kiselim ionskim izmjenjivačem može se općenito prikazati kao:



Kiseli ionski izmjenjivači cijepaju sve soli prisutne u vodi i prevode ih u odgovarajuće kiseline, reakcija je jako pomaknuta u desno i izmjena ne ovisi o pH vode.

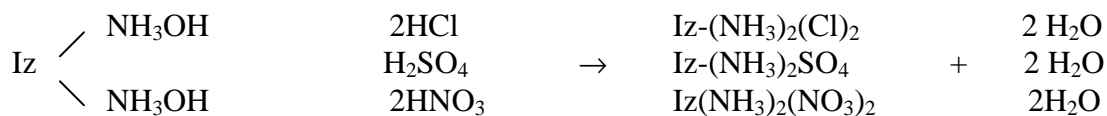
Jako disocirana aktivna grupa –SO₃H, ovih ionskih izmjenjivača, svoj H⁺ - kation, tj. H⁺-ion, mogu izmjeniti s kationom bilo koje otopljene soli u vodi, bez obzira na vrstu aniona s kojim su vezani u dotičnoj soli.

Jako bazni ionski izmjenjivači s jako disociranom aktivnom grupom, kao što je npr. –NR₃OH, svoj OH⁻ - ion mogu zamjeniti sa svim anionima prisutnima u vodi.



Za slabo bazne ionske izmjenjivače kod kojih je OH⁻ vezan na slabo disociranu aktivnu grupu kao što je –NH₃⁺, tj. kao –NH₃OH, (koji se u procesu demineralizacije postavljaju uvijek poslije jako kiselog ionskog izmjenjivača i ispred jako baznog, ako se koriste u postrojenju), vrijedi da svoje izmjenljive anione tj. OH⁻ - ion mogu zamjeniti samo s anionima jakih kiselina kao što su Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ - ioni.

Reakcija izmjene aniona kod slabo baznog ionskog izmjenjivača može se općenito prikazati



Zamjena s anionima slabih kiselina kao što su HCO_3^- i silikatni ion neće biti uspješna zbog niske vrijednost konstante disocijacije, aktivne grupe slabo baznog ionskog izmjenjivača

S obzirom na iskazano, anionskoj izmjeni iona mora prethoditi kationska ionska izmjena, jer se samo tako može dogoditi da se H^+ ion otpušten s kationskog izmjenjivača veže s OH^- ionom koji se otpušta iz anionskog izmjenjivača pri čemu nastaje voda, H_2O . Prema tome u procesu demineralizacije vode, primjenom ionskih izmjenjivača postrojenje mora biti sastavljeno tako da svježja voda ulazi prvo na kationsku izmjenu, a tek onda na anionsku izmjenu.

Regeneracija jako kisele ionske mase kod procesa demineralizacije izvodi se s 5-7% HCl uz 250-350% višak, a regeneracija slabo bazne ionske mase s 2-3% NaOH uz 120-200% višak, dok se jako bazna ionska masa regenerira s 5% NaOH uz 250-350% višak. (ukoliko su slabo bazni i jako bazni serijski spojeni, njihova regeneracija se vrši istom lužinom i to tako da ona prvo prolazi kroz jako bazni a zatim kroz slabo bazni).

Volumen jako kisele ionske mase određuje se iz izraza

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot \text{BT} \cdot 10}{K_{K(\text{Iz-H})}}$$

gdje je:

BT – bazna tvrdoća, koja se može izraziti kao $\text{BT} = \text{KT} + \text{AT}$

$K_{K(\text{Iz-H})}$ - korisni volumni kapacitet jako kiselog ionskog izmjenjivača

Volumen slabo bazne ionske mase određuje se iz izraza

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot \text{AT} \cdot 10}{K_{K(\text{Iz-OH})}}$$

gdje je:

AT – anionska tvrdoća, a čine je soli jekih kiselina

$K_{K(\text{Iz-OH})}$ - korisni volumni kapacitet slabo baznog ionskog izmjenjivača

Volumen jako bazne ionske mase određuje se iz izraza

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot \text{UAT} \cdot 10}{K_{K(\text{Iz-OH})}}$$

gdje je:

UAT – ukupna anionska tvrdoća, koja se može izraziti kao

$$\text{UAT} = (2\text{KT} + \text{AT} + \text{ST})$$

gdje je:

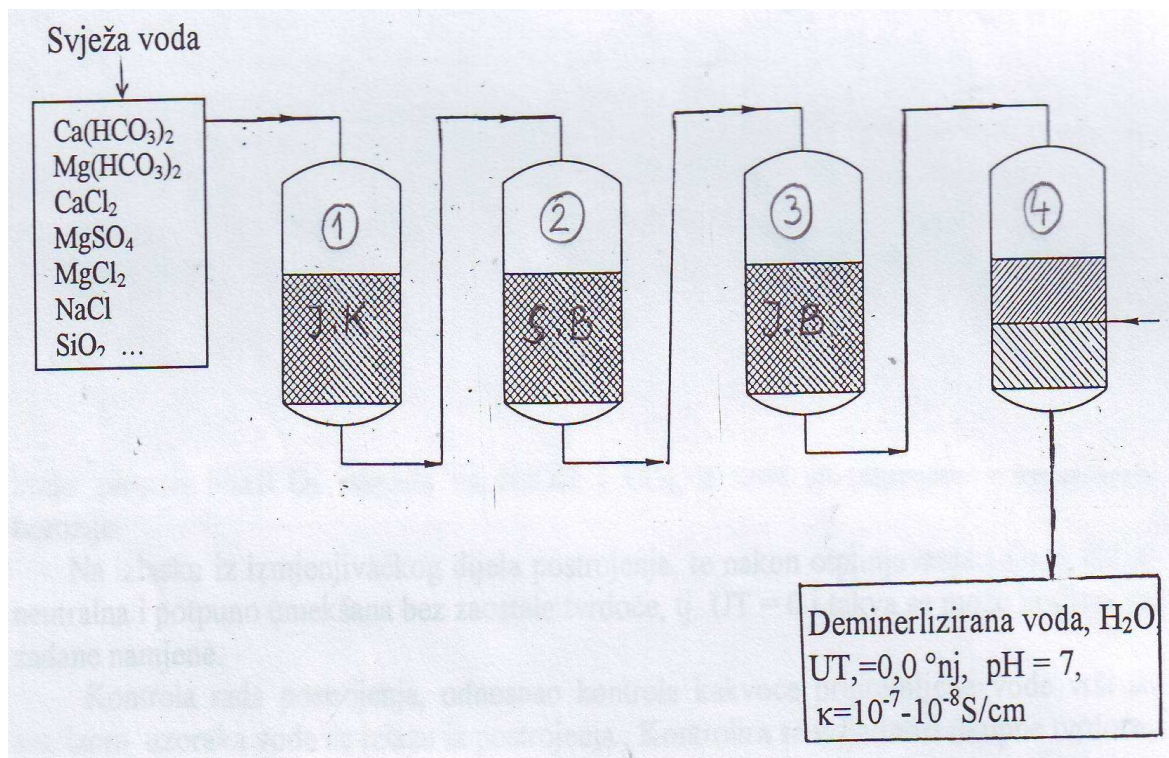
ST – tvrdoća vode koja pripada slobodnom CO_2 , kao T_{CO_2} te tvrdoća

koja pripada anionima silikatne kiseline.

$K_K (Iz-OH)$ - korisni volumni kapacitet jako baznog ionskog izmjenjivača

Dimenzije uređaja za provedbu postupka demineralizacije vode određuju se kao što je opisano u općem dijelu primjene ionskih izmjenjivača za pripremu voda. Ako se u postupku demineralizacije kao prvi stupanj pripreme primjenjuje i postupak dekarbonizacije, dimenzije dijela postrojenja za dekarbonizaciju određuju se na način prikazan kod "dekarbonizacije".

Priprema demineralizirane i deionizirane vode kombiniranjem kationskih i anionskih ionskih izmjenjivača provodi se u poluindustrijskom postrojenju, čija je shema prikazana na sl.7.



Sl.7. Shematski prikaz poluindustrijskog postrojenja za demineralizaciju vode

Postrojenje za demineralizaciju vode sastoji se iz međusobno serijski povezanih jakokiselog (1), slabobaznog (2) i jakobaznog ionskog izmjenjivača (3) te slabokiselog ili miješanog (4) (jakokiseli + jakobazni), koji služe kao sigurnosni filtri ako bi došlo do proboja i nepotpune izmjene iona.

Ionski izmjenjivači tako međusobno spojeni čine "bateriju" za demineralizaciju vode.

Sviježa ili sirova voda određenih karakteristika, tj. određenog sadržaja otopljenih soli u njoj ulazi na vrh jako kiselog ionskog izmjenjivača(1), zadanom protočnom volumnom brzinom, $Q(m^3/h)$. Prolazom kroz njega, jako kisela ionska masa, zamjenjuje svoj H^+ - ion s kationima prisutnih soli u vodi, i te soli prevodi u odgovarajuće kiseline.

Iz jako kiselog ionskog izmjenjivača, kisela vodena otopina uvodi se na vrh slabo bazne ionske mase (2).

Prolaskom kroz slabobazni izmjenjivač, vrši se izmjena, pri čemu se iz kisele vodene otopine zamjenjuju anioni jakih kiselina, a vodena otopina razrijeđuje stvaranjem

molekula vode iz reakcije koja je posljedica ionske zamjene, gdje voda nastaje iz H^+ iona u jakim kiselinama sa OH^- ionima otpuštenim iz slabobaznog ionskog izmjenjivača.

Nakon prolaska kroz slabobazni ionski izmjenjivač, još kisela vodena otopina (ukoliko je svježa voda sadržavala soli slabih kiselina, što obično i sadrži) uvodi se u jako bazni ionski izmjenjivač (3), gdje se OH^- - ion iz njegove jako disocirane aktivne grupe zamjenjuje sa svim preostlim anionima kiselina prisutnih u vodenoj otopini. Na taj način u potpunosti se iz vode uklanjaju prisutne topljive soli i zaostaje čista voda, H_2O .

Ovim je završen proces demineralizacije i dobivena demineralizirana voda trebala bi zadovoljavati po svojoj kakvoći i pokazivati $UT = 0^\circ$ nj; $pH = 7$ te vrlo nisku specifičnu električnu provodnost, koja iznosi od nekoliko desetinki do nekoliko $\mu S/cm$.

Također umjesto, prikazane "baterije za demineralizaciju" u kojoj se između jekokisele i jakobazne ionske mase nalazi slabobazna ionska masa može se, a često se i koristi baterija bez slabobazne ionske mase, tj. kombinacija jako kiseli – jako bazni ionski izmjenjivači.

Slabobazni ionski izmjenjivač ima ulogu rasterećenja i produženog rada jako baznog izmjenjivača.

Ukoliko su u "bateriju za demineralizaciju" uključeni i slabokiseli ili "mješani" ionski filter (4), voda nakon izlaska iz jako baznog ionskog filtra (3), prolazi i kroz njih. Nakon toga je demineralizirana voda spremna za uporabu.

U industrijskoj praksi za demineralizaciju vode kako bi se osigurao duži vijek trajanja i rada ionskih izmjenjivača kao prvi stupanj pripreme koristi se postrojenje za dekarbonizaciju, posebno ako napojne vode sadrže znatnije iznose soli karbonatne tvrdoće.

Kontrola kakvoće dobivene demineralizirane vode vrši se određivanjem ukupne tvrdoće, UT , pH -vrijednosti i konduktometrijski određivanjem specifične provodnosti.

Nakon zasićenja ionskih masa vrši se njihova regeneracija na način opisan u općem dijelu.

Primjer proračuna pojedinih važnih veličina za dimenzioniranje uređaja u postrojenju za demineralizaciju vode

U postrojenju za pripremu vode koje se sastoji iz pogona za dekarbonizaciju vapnom na hladno i pogona s ionskim izmjenjivačima koji čine "bateriju" za demineralizaciju u kojemu su međusobno povezani jako kiseli, slabo bazni i jako bazni ionski izmjenjivači, dobiva se demineralizirana voda, koja pokazuje $UT = 0,0^\circ$ nj, $pH = 7,0$ i specifičnu provodnost, $\kappa = 3 \cdot 10^{-7} S/cm$.

Svježa voda koja ulazi u postrojenje za pripremu vode onečišćena je otopljenim solima i pokazuje; $KT = 11,50^\circ$ nj, $NT = 2,00^\circ$ nj, $AT = 10,00^\circ$ nj, $ST = 2,54^\circ$ nj (predstavlja sadržaj slobodne ugljične kiseline, $CO_{2(s)}$).

Iz postrojenja za dekarbonizaciju voda izlazi s ostatnom karbonatnom tvrdoćom, $KT_{ost} = 2,8^\circ$ nj.

Ako postrojenje za demineralizaciju priprema demineraliziranu vodu s protočnom volumnom brzinom $Q = 120 m^3/h$,

odredite;

- a) UT, BT, i UAT svježe vode na ulazu u postrojenje
- b) Ulazne tvrdoće vode nakon dekarbonizacije vode vapnom, tj. na ulazu u jako kiseli, zatim slabo bazni te na ulazu u jako bazni ionski izmjenjivač.
- c) Volumene ionskih masa u svakom izmjenjivaču - koloni, ako su njihovi korisni volumni kapaciteti; jako kiselog izmjenjivača $K_{K(j-k)} = 40 \text{ g CaO/dm}^3$, slabo baznog $K_{K(s-b)} = 20 \text{ g CaO/dm}^3$, i jako baznog izmjenjivača $K_{K(j-b)} = 20 \text{ g CaO/dm}^3$ i ako se regeneracija ionskih masa vrši nakon 36 sati rada i pripreme vode.
- d) Specifična opterećenja svakog ionskog izmjenjivača u bateriji .
- e) Dimenzije ionskih filtera - kolona ionskih izmjenjivača, ako je protočna brzina vode kroz jako kiseli izmjenjivač $c_p = 16 \text{ m/h}$, slabo bazni $c_p = 10 \text{ m/h}$ i jako bazni $c_p = 16 \text{ m/h}$.
- f) Volumen 5 % vodene otopine NaOH za regeneraciju jako bazne ionske mase , ako je gustoća 5 % NaOH $\rho = 1,0538 \text{ kg/dm}^3$ i ako se sredstvo za regeneraciju koristi u suvišku od 250 %.

Rješenje

- a) Svježa voda na ulazu u postrojenje za dekarbonizaciju pokazuje:

Ukupnu tvrdoću, UT

$$UT = KT + NT = (11,50 + 2,00) \text{ °nj.}$$

$$UT = 13,50 \text{ °nj.}$$

Baznu tvrdoću BT

$$BT = KT + AT = (11,50 + 10,00) \text{ °nj.}$$

$$BT = 21,50 \text{ °nj.}$$

Ukupnu anionsku tvrdoću, UAT,

$$UAT = 2KT + AT + ST$$

$$UAT = (23,00 + 10,00 + 2,54) \text{ °nj.}$$

$$UAT = 35,54 \text{ °nj.}$$

- b) Tvrdoća vode nakon dekarbonizacije i na ulazu u jako kiseli ionski izmjenjivač pokazuje vrijednosti

Ukupnu tvrdoću, UT,

$$UT = KT + NT = (2,80 + 2,00) \text{ °nj.}$$

$$UT = 4,80 \text{ °nj.}$$

Baznu tvrdoću, BT,

$$BT = KT + AT = (2,80 + 10,00) \text{ °nj.}$$

$$BT = 12,80 \text{ °nj.}$$

Ukupnu anionsku tvrdoću, UAT,

$$UAT = 2KT + AT + ST$$

$$UAT = (5,60 + 10,00 + 0,00) \text{ °nj.}$$

$$UAT = 15,60 \text{ °nj.}$$

Na ulazu u slabo bazni ionski izmjenjivač tvrdoća vode određena je anionskom tvrdoću koju čine zaostali anioni , tj. UAT,

$$UAT = 2KT + AT + ST$$

$$UAT = (5,60 + 10,00 + 0,00) \text{ °nj.}$$

$$UAT = \mathbf{15,60 \text{ °nj.}}$$

Na ulazu u jako bazni ionski izmjenjivač tvrdoća vode određena je anionskom tvrdoće koju čine zaostali anioni, koji nisu vezani za slabo bazni ionski izmjenjivač tj. UAT, sada ne sadrži anione jakih kiselina pa je:

$$UAT = 2KT + AT + ST$$

$$UAT = (5,60 + 0,00 + 0,00) \text{ °nj.}$$

$$UAT = \mathbf{5,60 \text{ °nj.}}$$

c)

1) Volumen jako kiselog ionskog izmjenjivača određen je izrazom

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot BT \cdot 10}{K_{K(Iz-H)}}$$

$$V_m = \frac{120 \cdot 36 \cdot 12,80 \cdot 10}{40} \text{ dm}^3$$

$$V_m = \mathbf{13,824 \text{ m}^3}$$

Volumen jako kiselog ionskog izmjenjivača iznosi 13,824 m³.

2) Volumen slabo baznog ionskog izmjenjivača određen je izrazom

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot AT \cdot 10}{K_{K(Iz-OH)}}$$

$$V_m = \frac{120 \cdot 36 \cdot 10 \cdot 10}{20} \text{ dm}^3$$

$$V_m = \mathbf{21,600 \text{ m}^3}$$

Volumen slabo baznog ionskog izmjenjivača iznosi 21,600 m³.

3) Volumen jako baznog ionskog izmjenjivača određen je izrazom

$$V_m = \frac{Q \cdot t \cdot 2KT \cdot 10}{K_{K(Iz-OH)}}$$

$$V_m = \frac{120 \cdot 36 \cdot 5,60 \cdot 10}{20}, \text{ dm}^3$$

$$V_m = \mathbf{12,096 \text{ m}^3}$$

Volumen jako baznog ionskog izmjenjivača iznosi 12,096 m³.

d)

1) Specifično opterećenje jako kisele ionske mase, S_p, određeno je izrazom,

$$S_p = \frac{Q}{V_m} = \frac{120}{13,824} \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$$

$$S_p = 8,68 \text{ m}^3/\text{hm}^3$$

Specifično opterećenje jako kisele ionske mase iznosi $8,68 \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$

2) Specifično opterećenje slabo bazne ionske mase, S_p , određeno je izrazom,

$$S_p = \frac{Q}{V_m} = \frac{120}{21,600} \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$$

$$S_p = 5,56 \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$$

Specifično opterećenje slabo bazne ionske mase iznosi $5,56 \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$

3) Specifično opterećenje jako bazne ionske mase, S_p , određeno je izrazom,

$$S_p = \frac{Q}{V_m} = \frac{120}{12,096} \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3.$$

$$S_p = 9,92 \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$$

Specifično opterećenje jako bazne ionske mase iznosi $9,92 \text{ m}^3\text{h}^{-1}/\text{m}^3$.

e) Dimenzije ionskih filtera - kolona

1) Jako kisele ionski izmjenjivač

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{c_p} = \frac{120}{16}$$

$$F = 7,50 \text{ m}^2$$

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra iznosi $7,50 \text{ m}^2$

2) Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra određuje se iz izraza

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 7,50}{3,14}}$$

$$d = 3,09 \text{ m}$$

Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra iznosi $3,09 \text{ m}$.

3) Visina stupca ionske mase u koloni - filtru određuje se iz izraza

$$h_m = \frac{V_m}{F} = \frac{13,824}{7,50} \text{ m}$$

$$h_m = 1,84 \text{ m}$$

Visina stupca ionske mase u koloni iznosi 1,84m

4) Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača bit će

$$H = 2,1h_m$$

$$H = 2,1 \cdot 1,84 \text{ m}$$

$$H = 3,87 \text{ m}$$

Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača iznosi 3,87m.

Slabo bazni ionski izmjenjivač

1) Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{c_p} = \frac{120}{10} \text{ m}^2$$

$$F = 12,0 \text{ m}^2$$

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra iznosi 12,0 m²

2) Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra određuje se iz izraza

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 12,0}{3,14}} \text{ m}$$

$$d = 3,90 \text{ m}$$

Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra iznosi 3,90 m.

3) Visina stupca ionske mase u koloni - filtru određuje se iz izraza

$$h_m = \frac{V_m}{F} = \frac{21,600}{12,0} \text{ m}$$

$$h_m = 1,80 \text{ m}$$

Visina stupca ionske mase u koloni iznosi 1,80 m .

4) Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača bit će

$$H = 2,1h_m = 2,1 \cdot 1,80 \text{ m}$$

$$H = 3,78 \text{ m}$$

Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača iznosi 3,78 m.

Jako bazni ionski izmjenjivač

1) Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra određuje se iz izraza

$$F = \frac{Q}{c_p} = \frac{120}{16} \text{ m}^2$$

$$F = 7,50 \text{ m}^2$$

Površina poprečnog kružnog presjeka kolone - filtra iznosi $7,50 \text{ m}^2$

2) Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra određuje se iz izraza

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 7,50}{3,14}} \text{ m}$$

$$d = 3,09 \text{ m}$$

Promjer kruga poprečnog presjeka kolone-filtra iznosi $3,09 \text{ m}$.

3) Visina stupca ionske mase u koloni - filtru određuje se iz izraza

$$h_m = \frac{V_m}{F} = \frac{12,096}{7,50} \text{ m}$$

$$h_m = 1,61 \text{ m}$$

Visina stupca ionske mase u koloni iznosi $1,61 \text{ m}$.

2) Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača bit će

$$H = 2,1h_m = 2,1 \cdot 1,61 \text{ m}$$

$$H = 3,38 \text{ m}$$

Ukupna visina kolone-filtra ionskog izmjenjivača iznosi $3,38 \text{ m}$.

f) Određivanje sredstva za regeneraciju polazi od mase vapna kojoj odgovara iznos izmjenjenih iona na izmjenjivaču tijekom rada između dvije regeneracije. Ta masa vapna je

$$m(\text{CaO}) = Q \cdot t \cdot \text{UAT} \cdot 10$$

$$m(\text{CaO}) = Q \cdot t \cdot 2\text{KT} \cdot 10$$

$$m(\text{CaO}) = 120 \cdot 36 \cdot 5,6 \cdot 10 \text{ g}$$

$$m(\text{CaO}) = 241,920 \text{ kg}$$

Maseni iznos iona koji je vezan za ionski izmjenjivač, a koji odgovara ovoj masi vapna od $241,920 \text{ kg}$ i koju treba zamijeniti s OH^- - ionima iz NaOH , kojim se vrši regeneracija proizlazi iz odnosa vapna i sredstva za regeneraciju. Kako vapno, CaO i NaOH stoje u odnosu



i kako se masa sredstva za regeneraciju određuje na osnovu razmjera

$$m(\text{CaO}) : m(\text{NaOH}) = n_1 \cdot M(\text{CaO}) : n_2 \cdot M(\text{NaOH})$$

gdje je :

n_1 - broj molova CaO u stehiometrijskom odnosu prema NaOH

n_2 - broj molova HCl u stehiometrijskom odnosu prema CaO

masa čistog 100% -tnog NaOH za regeneraciju bit će

$$m(\text{NaOH}) = m(\text{CaO}) \frac{2 \cdot M(\text{NaOH})}{M(\text{CaO})} = 241,920 \frac{2 \cdot 40}{56}, \text{ kg}$$

$$m(\text{NaOH}) = 345,600 \text{ kg}$$

Dakle, teoretska masa čistog NaOH za regeneraciju jako baznog ionskog izmjenjivača iznosi 345,600 kg.

Kako se regeneracija provodi uz višak od 250%, to znači da je stvarno potrebno

$$m(\text{NaOH})_{\text{stv}} = m(\text{NaOH}) + 2,5 m(\text{NaOH}) = 3,5 m(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH})_{\text{stv}} = 3,5 \cdot 345,600 \text{ kg}$$

$$m(\text{NaOH})_{\text{stv}} = 1209,60 \text{ kg}$$

Stvarno potrebna masa NaOH iznosi 1209,60 kg

Za regeneraciju se koristi 5% vodena otopina NaOH, kojoj je onda masa jednaka

$$m(5\% \text{ NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})_{\text{stv}}}{w\%(\text{NaOH})} \cdot 100$$

$$m(5\% \text{ NaOH}) = \frac{1209,600}{5,0} \cdot 100$$

$$m(5\% \text{ NaOH}) = 24192,0 \text{ kg}$$

Volumen takve vodene otopine NaOH, uz njenu gustoću $\rho = 1,0538 \text{ kg/dm}^3$, bit će

$$V(5\% \text{ -tne NaOH}) = \frac{m(5\% \text{ -tne NaOH})}{\rho} = \frac{24192,0 \text{ kg}}{1,0538 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}}$$

$$V(5\% \text{ -tne NaOH}) = 22956,92 \text{ dm}^3$$

$$V(5\% \text{ -tne NaOH}) = 22,957 \text{ m}^3$$

Stvarni volumen 5%-tne NaOH za regeneraciju jako bazne ionske mase iznosi 22,957 m³.

Zadatak

- Izvršite pripremu demineralizirane vode primjenom kationskih i anionskih izmjenjivača, vezanih u " bateriju za demineralizaciju", ako je protočna volumna brzina vode $Q = \dots \text{ dm}^3/\text{h}$
- Odredite volumene ionskih masa i specifična volumna opterećenja u ionskim filtrima kod demineralizacije vode, ako postrojenje između dvije regeneracije radi \dots sati, i ako je volumna protočna brzina svježe vode, $Q = \dots \text{ m}^3/\text{h}$, a karakteristike svježe vode pokazuju vrijednosti: \dots ili sadržaj otopljenih onečišćenja \dots , ako su korisni volumni kapaciteti ionskih masa $K_K \dots \text{ g CaO/dm}^3$ $K_K \dots \text{ g CaO/dm}^3$ $K_K \dots \text{ g CaO/dm}^3$.
- Odredite dimenzije uređaja ionskih izmjenjivača prema zadatku b)
- Odredite parametre kakvoće pripremljene vode zadanim postupkom iz zadatka a) te na osnovu rezultata izvedite zaključke o ispravnosti rada postrojenja.
- Izvršite regeneraciju \dots ionskih masa, te izračunajte stvarne iznose (volumene) sredstava za regeneraciju zadanih ionskih masa prema zadatku b).

ENERGIJA, GORIVA , PROCESI SAGORIJEVANJA I PROCESI OPLEMENJIVANJA GORIVA

1. ENERGIJA

Energija predstavlja sposobnost nekog sustava za vršenje ili izvođenje rada i kao takva može se pojaviti u različitim oblicima. Neuništiva je i ne može se proizvesti, (Zakon o održanju i neuništivosti energije).

Može se pretvarati i prelaziti iz jednog oblika u druge oblike. Usko je vezana uz prostor i/ili materijal gdje može biti uskladištena ili sakupljena pa kao takva predstavlja nagomilanu energiju.

Kako ima sposobnost transformacije iz jednog oblika u drugi oblik, tako isto ima i sposobnost prijelaza s jednog tijela na drugo tijelo, odnosno iz jednog sustava u drugi sustav.

Nagomilana ili uskladištena energija može biti: potencijalna ili položajna, kinetička i unutarnja.

Ovi različiti oblici nagomilane energije mogu biti klasificirani i podijeljeni u tri vrste energija i to kao: primarna energija, transformirana i korisna energija.

Primarni oblik energije podrazumijeva nositelja energije u onom obliku u kojem se on nalazi ili pojavljuje u prirodi. Kao i transformirani oblik pretvara se u korisni u postrojenjima korisnika energije.

Korisni oblici energije mogu biti različiti kao npr: toplinska, mehanička, svjetlosna, kemijska energija i dr.

Prema fizičkim svojstvima, nositelje primarnih oblika energije, može se podijeliti na nositelje:

- kemijske energije (klasična goriva),
- nuklearne energije (nuklearna goriva),
- potencijalne i kinetičke energije (vodne snage, plima, oseka, vjetar i dr.),
- energije zračenja (Sunčeva energija),
- toplinske energije vrućih izvora, unutarnja energija mora i dr.

S obzirom na obnovljivost, primarni izvori energije dijele se na:

- prirodno obnovljive izvore (energija zračenja Sunca, položajna i kinetička energija vode, energija vjetra)
- neobnovljive izvore (nuklearna energija jezgre, kemijski vezana energija klasičnih goriva)

U tehnološkim procesima najčešći oblici energije koji se koriste su: toplinska, mehanička, električna, svjetlosna i kemijski vezana energija.

Svi ovi oblici energije mogu se pretvarati ili transformirati jedan u drugi uz odgovarajući stupanj ili koeficijent iskoristljivosti (stupanj djelovanja), koji se definira izrazom

$$\eta = \frac{\text{iskoristljiva energija}}{\text{upotrijebljena energija}} \leq 1$$

S obzirom na mogućnosti pretvorbe jednog oblika energije u druge, energiju se može podijeliti u tri osnovne grupe i to

- a) **eksergiju** - koja se neograničeno pretvara u druge oblike (potencijalna, kinetička, mehanička i električna)
- b) **eksergiju** - koja se ograničeno pretvara u druge oblike (unutarnja energija i toplina) te
- c) **anergiju** - energija koja se ne može pretvoriti u eksergiju, tj. druge oblike energije

Iz zakona o održanju energije proizlazi da je u svim energetskim procesima zbroj ili suma eksergije i anergije konstantan i da se svaka energija, W , sastoji iz eksergije E i anergije B , što se može prikazati kao:

$$W = E + B$$

Iz ovoga proizlazi da su energijski izvori stvarno eksergijski, jer je za sve energetske procese kao npr. grijanje, hlađenje, transport, obrada materijala i dr., potrebna energija i to ne bilo koja, već **eksergija** koja se može pretvoriti u druge oblike.

Toplinska energija je najčešći oblik energije s kojim se susreće u tehnološkim procesima i koja omogućuje njihovu provedbu kod povišenih ili visokih temperatura, odnosno primjenu za druge specifične namjene. Ona je oblik energije koji se nalazi uskladišen ili spremljen u prirodnim ili umjetnim, klasičnim te drugim vrstama goriva.

2. GORIVA KAO IZVORI TOPLINSKE ENERGIJE

Općenito, goriva su tvari, čiju se kemijski vezanu energiju, eksergiju, može ekonomično iskoristiti kao toplinsku energiju, a koja iz njih kontrolirano i u velikim iznosima oslobađa u brzim procesima oksidacije, odnosno sagorijevanja ili izgaranja.

Goriva kao posebna vrsta tvari, u svom sastavu sadrže određene osnovne komponente u kojima se nalaze elementi C, H, N, O i S. Ugljik i vodik uglavnom čine tzv. gorivu tvar, dok dušik, kisik, te mineralne soli, glina i druge negorive tvari predstavljaju inert ili balast.

Prema svom podrijetlu goriva mogu biti prirodna i umjetna. Prirodna goriva su: drvo (danas se već vrlo malo koristi kao gorivo), zemni plin i sve vrste ugljena (treset, lignit, smeđi i kameni te antracit), a umjetna koks, drveni ugljen, destilati nafte i industrijski plinovi.

Prema agregatnom stanju u kojem se nalaze goriva, ona mogu biti kruta ili čvrsta, tekuća ili kapljevita i plinovita.

Karakteristike goriva

Najvažnije karakteristike goriva za prosudbu njegove kakvoće ili kvalitete kao izvora toplinske energije te mogućnost njegove primjene za određene namjene su: sadržaj toplinske energije ili tzv. toplinska vrijednost, zatim njegov sastav, agregatno stanje, temperatura sagorijevanja i karakter promjena tijekom zagrijavanja i sagorijevanja.

Toplinska ili kalorična vrijednost goriva daje podatke o toplini s kojom se može računati pri potpunom sagorijevanju toga goriva u određenom ložištu.

Ova vrijednost se definira kao iznos topline koja se oslobodi sagorijevanjem definirane mase ili volumena goriva kada ono potpuno sagori kod tzv. standardnih uvjeta ili normalnih okolnosti pri čemu su produkti sagorijevanja CO_2 , H_2O , N_2 i SO_2 (ukoliko je gorivo sadržavalo gorivi sumpor), a pepeo i anorganske tvari zaostaju kao kruti ostatak pri sagorijevanju.

Pojam standardni uvjeti (S.U.) ili normalne okolnosti (N.O.) znače da su kako gorivo i zrak prije sagorijevanja tako isto i produkti sagorijevanja dovedeni na temperaturu $T = 273$ K ili $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ te tlak $P = 101325$ Pa ili $1,0$ bar.

Kod pojma toplinske vrijednosti goriva može se razlikovati :

- gornju toplinsku vrijednost ili sagorijevnu toplinu i
- donju toplinsku vrijednost ili ogrijevnu moć .

Kod određivanja gornje toplinske vrijednosti sagorijevna voda je u tekućem stanju , dok je kod određivanja donje toplinske vrijednosti sagorijevna voda u stanju pare. S toga se donja toplinska vrijednost razlikuje od gornje toplinske vrijednosti za iznos topline koja odgovara latentnoj toplini isparavanja sagorijevne vode pri N.O.

Gornja toplinska vrijednost, H_g , može se odrediti računski i eksperimentalno. Računski način određivanja koristi određene jednadžbe ili formule u koje se uvrštava podatke iz analize goriva (elementarni sastav, imediatna analiza).

Eksperimentalni način koji je ujedno i točniji način, koristi kalorimetrijska mjerenja. Toplinska ili kalorična vrijednost goriva, odnosno sagorijevna toplina, H_g , dobivena iz eksperimentalnih podataka kalorimetrijskih mjerenja određuje se na osnovu izraza.

$$H_g = C \cdot \Delta T$$

gdje je:

H_g - oslobođena toplina ispitivanog goriva,

C - toplinski kapacitet kalorimetrijskog sustava

ΔT - promjena temperature za vrijeme sagorijevanja goriva u kalorimetru. ΔT se može izraziti kao razlika temperatura na kraju i početku eksperimenta, tj. kao

$$\Delta T = T_K - T_P$$

Donja toplinska vrijednost ili ogrijevna moć, H_d , goriva određuje se iz gornje toplinske vrijednosti, H_g , oduzimanjem dijela topline potrebnog za isparivanje sagorijevne vode koja iz tekućeg stanja prelazi u parno stanje. Ta toplina odgovara vrijednosti latentne topline isparivanja vode, H_L .

Donja toplinska vrijednost ili ogrijevna moć goriva određuje se tada iz izraza:

$$H_d = H_g - H_L$$

Voda koja isparava prilikom sagorijevanja goriva je voda koja je nastala sagorijevanjem vodika sadržanog u gorivu, to je tzv. sagorijevna voda te vode sadržane u gorivu u obliku vlage. Sadržaj ukupno, nastale vode može se odrediti ili iz poznavanja sastava goriva, odnosno sadržaja vodika u gorivu te sadržaja vlage u gorivu.

Latentna toplina isparivanja ukupno isparene vode, tj. sagorijevne vode i vlage iz goriva, H_L , može se prikazati izrazom

$$H_L = H' + H''$$

gdje je:

H' - latentna toplina isparivanja sagorijevne vode

H'' - latentna toplina isparivanja vlage iz goriva

Sastav goriva definira komponente koje se nalaze u njemu bilo kao gorive ili pak negorive. Što je sadržaj gorivih komponenti veći gorivo je kvalitetnije. Osnovne gorive komponente su ugljik (C) i vodik (H) koje se u gorivima nalaze u obliku različitih spojeva.

Ugljik kao osnovni gorivi element u gorivu, nastao je karbonizacijskim procesima, dok se vodik u gorivu nalazi kao:

- disponibilni (slobodni), tj. $(H - \frac{O}{8})$ ili
- vezani vodik u spojevima

Sadržaj balastnih tvari u gorivu kao što su vlaga, pepeo i negorivi sumpor smanjuje njegovu toplinsku vrijednost, a mogu utjecati i na druga njegova fizikalno kemijska svojstva.

Bez obzira na sadašnji stupanj razvoja analitičkih tehnika kemijski spojevi u kojima se nalaze gorive komponente u nekim gorivima još u potpunosti nisu razjašnjeni.

Elementarna analiza pokazuje iznose elemenata od kojih je gorivo sačinjeno, ali ne pokazuje spojeve u kojima se ti elementi nalaze pa zbog toga i nije moguće na osnovu ove analize točno izračunati ni toplinsku vrijednost goriva. (Stoga se za određivanje toplinske vrijednosti goriva često koriste i empirijske ili iskustvene jednadžbe).

Goriva tvar se može dobiti iz elementarne analize ili iz određivanja i analize S, pepela i vlage. Sastav elementarni sastav važan je za:

- proračun nastalih dimnih plinova
- određivanje toplinske vrijednosti
- kemijsku sistematiku goriva
- određivanje odnosa C : H

Mineralni sastav pokazuje mineralnu sliku sastava goriva i posebno do izražaja dolazi u slučaju krutih goriva kao što su ugljeni, gdje se onda može razlikovati različite tipove ugljena (fuzitni, vitritni, duritni, klaritni).

Kod tekućih goriva kao što je nafta mogu se također razlikovati različiti tipovi nafte, prema podrijetlu ugljikovodika u njima (parafinske, aromatske i naftenske).

Agregatno stanje goriva definirano je međusobnim omjerom sadržaja ugljika prema vodik, tj. omjerom C : H, i što je vrijednost toga omjera veća odnosno što gorivo sadrži manje vodika agregatno stanje goriva se približava više krutom ili čvrstom stanju tvari. U koliko gorivo sadrži više vodika njegovo se agregatno stanje više približava manje kondenziranom, tj. plinovitom stanju.

Pojava goriva u određenom agregatnom stanju definira uvjete njegove primjene za "dobivanje topline", što za posljedicu ima i mogućnost učinkovitosti određenih ložišta u kojima se gorivo spaljuje i sagorijeva.

Kruta i tekuća goriva u odnosu na plinovita pokazuju određene nedostatke s obzirom da sagorijevaju uz stvaranje dima i pepela, te na taj način mogu onečistiti okoliš.

Kod plinovitih goriva zbog mogućnosti jednostavnog održavanja određenog odnosa "gorivo-zrak" pored ostalog moguće je regulirati i temperaturu i duljinu plamena, te održavati željenu oksidacijsku ili redukcijsku atmosferu u prostoru sagorijevanja (npr. peći) što ističe njihovu prednost kod uporabe.

Temperatura sagorijevanja je temperatura koja se teoretski može postići kada gorivo sagorijeva s teoretskim iznosom zraka i u idealnim uvjetima. Ova temperatura se u praksi nikada ne može postići, jer nije moguće zadovoljiti zahtjevane uvjete niti izbjeći "gubitke topline".

Stvarna temperatura sagorijevanja ovisi o nizu parametara kao što su: vrsta goriva, njegova toplinska vrijednost, odnos ili omjer gorivo-zrak, kvaliteta miješanja goriva i zraka, te izmjene topline s okolinom.

Da bi se postigla što veća temperatura sagorijevanja potrebno je:

- da dimni plinovi izlaze sa što nižom temperaturom
- da se ne koristi preveliki višak zraka kod sagorijevanja
- da se smanji gubitke topline i
- da se smanji gubitke goriva pri loženju (propadanje kroz rešetke kod krutih goriva)

Približna maksimalna temperatura sagorijevanja ili temperatura plamena, T_{max} , može se izračunati iz izraza

$$T_{max} = \frac{H_d}{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots + m_n c_n}, \text{ } ^\circ\text{C ili K}$$

gdje su :

H_d - donja toplinska vrijednost goriva

$m_1, m_2 \dots m_n$ - mase nastalih plinovitih produkata (dimni plinovi), a

$c_1, c_2, \dots c_n$ - specifični toplinski kapaciteti produkata sagorijevanja

Kod provedbe procesa sagorijevanja i određivanja temperature plamena potrebno je uzeti u obzir i osjetnu toplinu koju se unosi gorivom odnosno zrakom, što može biti značajno, posebno ako se sagorijevanje vrši uz predgrijavanje reaktanata, tj. goriva i zraka.

3. PROCESI SAGORIJEVANJA ILI IZGARANJA KLASIČNIH GORIVA

Procesi sagorijevanja ili izgaranja goriva predstavljaju oksidacijske procese pri čemu gorivo reagira s kisikom odnosno zrakom i to takvom brzinom da pri tome dolazi do pojave vatre, odnosno do razvijanja visokih trenutnih temperatura uz pojavu svjetlosti i plamena.

Procesom sagorijevanja iz goriva se oslobađa toplina koju gorivo sadrži u sebi u obliku kemijski vezane energije, eksergije. Kao produkti sagorijevanja nastaju dimni plinovi čiji sastav ovisi kako o sastavu goriva tako isto i o uvjetima sagorijevanja, te negorivi ostatak (u obliku pepela i/ili troske).

Da bi došlo do procesa sagorijevanja goriva, gorivo se mora zagrijati do temperature zapaljenja i to barem na jednom svom mjestu gdje se izaziva brza oksidacija, tj. sagorijevanje, i za svo vrijeme takve brze oksidacije mora biti osigurano dovoljno kisika ili zraka, a gorivo se pri tome ne smije "ohladiti" ispod temperature zapaljenja. Pri sagorijevanju se ne smije brže odvoditi toplina nego li se ona oslobađa sagorijevanjem goriva. Ukoliko se to dogodi dolazi do gašenja i prestanka sagorijevanja.

Temperatura zapaljenja za svako gorivo je karakteristična veličina i predstavlja minimalnu vrijednost temperature kod koje će se zagrijano gorivo u prisutnosti kisika odnosno zraka samo od sebe zapaliti.

Temperatura zapaljenja za svako gorivo ovisi o njegovom sastavu i fizikalno kemijskim karakteristikama. Goriva s više hlapljivog imaju nižu temperaturu zapaljenja.

Kod kondenziranih - krutih goriva, sadržaj hlapljivog ovisi i o njihovoj starosti i o poroznosti pa sadržaj hlapljivog opada od mlađih prema starijim gorivima.

Procesi sagorijevanja kao oksidacijski procesi odvijaju se u vrlo složenim uvjetima prijenosa mase i topline i to su složeniji što je i prijenos mase i prijenos topline to više ovisan o vrsti goriva i njegovim fizikalno kemijskim svojstvima. To znači da će i mehanizmi po kojima sagorijevaju kruta goriva biti drugačiji od onih koji vrijede za tekuća ili plinovita.

Stehiometrijski proračuni koji se primjenjuju za praćenje procesa sagorijevanja podrazumijevaju izračunavanje potrebnog količinskog iznosa kisika odnosno zraka za sagorijevanje goriva, količinskog iznosa i sastava nastalih produkata sagorijevanja - dimnih plinova, temperature sagorijevanja, te koeficijenta iskoristljivosti goriva.

Ove najčešće određivane veličine kojima se karakterizira pojedina goriva, obuhvaćaju u svakom slučaju i proračun bilanse materijala i bilanse energije.

Da bi se sami proračuni pojednostavnili uzima se pretpostavka da je gorivo potpuno izmješano sa zrakom (što u praksi posebno kod krutih goriva ne mora biti istinito) i da se proces sagorijevanja izvodi adijabatski.

Osnovni zadatak tih stehiometrijskih proračuna svodi se na postavljanje točnog stehiometrijskog odnosa između tri osnovna i glavna elementa i to: C, H₂ i O₂, dok se proračun sastava nastalih produkata sagorijevanja i odnos zrak-gorivo određuje ili na osnovu:

- analize nastalih produkata sagorijevanja, ili
- poznatog sastava goriva i zadanog viška zraka.

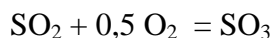
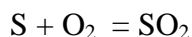
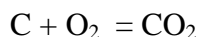
Kako su kemijske reakcije sagorijevanja vrlo složene i često se odvijaju preko složenih i nepoznatih mehanizama, ipak kod proračuna bilansi materijala potrebno je samo poznavanje početnog i konačnog stanja (Hessov zakon).

Stehiometrijska analiza se zasniva na primjeni zakona o održanju mase, zakona o održanju energije, Daltonovog zakona i zakona o idealnim plinovima.

Energetski proračuni obuhvaćaju određivanje topline, koja se oslobađa u kemijskim reakcijama kao i izračunavanje maksimalne temperature koja se može postići u zoni intezivnih kemijskih reakcija, tj. u zoni plamena. Ovi proračuni se zasnivaju na primjeni osnovnih zakona kemijske termodinamike.

Kod procesa sagorijevanja krutih goriva, sagorijevanje može biti potpuno ili nepotpuno. Kod potpunog sagorijevanja sav ugljik prelazi u CO₂, vodik u H₂O, sumpor u SO₂ (iako može prijeći i u SO₃) i dušik izlazi kao N₂, dok mineralni sastojci prelaze u pepeo.

Potreba za kisikom ili zrakom određuje se iz stehiometrijskih odnosa reakcija oksidacije pojedinih gorivih komponenti koje se nalaze u gorivu. Ako kruto gorivo potpuno sagorijeva reakcije oksidacije mogu se prikazati kao:



Kod nepotpunog sagorijevanja dio ugljika prelazi u CO₂ a dio u CO, što je u praksi nepoželjno. Nepotpuno sagorijevanje događa se kod sagorijevanja goriva uz nedovoljan iznos kisika i tada dimni plinovi pored CO₂ sadrže i CO.

Reakcija nepotpunog sagorijevanja ugljika može se prikazati jednadžbom



Razlog k tome proizlazi iz pretpostavke da , prvo sav C sagorijeva u CO, a ostatak kisika se troši za oksidaciju H₂, a ako još preostaje kisika on se tek tada troši za oksidaciju CO u CO₂. Ova pretpostavka se zasniva na relativnom afinitetu kisika prema C, H i CO.

Kod nepotpunog sagorijevanja i dio vodika može biti ne izreagiran, tj. da nije preveden u H₂O i u tom slučaju naći će se i H₂ u produktima sagorijevanja, tj. u dimnom plinu.

Dakle, na osnovu stehiometrijskih jednadžbi sagorijevanja, tj. oksidacije, uz poznavanje sastava za kruta i tekuća (kapljevita) goriva, kada se njihove pojedinačne mase svakog gorivog sastojka, tj. C, H, S te kisika, svedu na jediničnu masu goriva, G, može se definirati i odrediti potreba za kisikom odnosno zrakom. Ova **teoretska vrijednost potrebnog kisika** predstavlja minimalni iznos i može se prikazati kao:

$$O_{\text{teor}} = O_{\text{min}} = O_m$$

Za kruta goriva teoretski potreban kisik za sagorijevanje, a na osnovu jednadžbi oksidacije, te sastava toga goriva, izračunava se iz jednadžbe

$$O_m = 0,0833 \cdot (w)C + 0,250 \cdot (w)H + 0,03125 \cdot (w)S - 0,03125 \cdot (w)O, \text{ (kmol/kgG)}$$

gdje je:

- (w)C - maseni udio ugljika u gorivu
- (w)H- maseni udio vodika u gorivu
- (w)S - maseni udio sumpora u gorivu
- (w)O - maseni udio kisika u gorivu

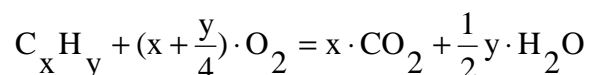
Ako se količinski iznos kisika teoretski potreban za sagorijevanje izražava u volumnim jedinicama svedenim na "normalne okolnosti", (N.O.) ili "standardne uvjete", (S.U.), gdje kmolu plina odgovara volumni iznos od 22,4 m³, tada se volumen teoretski potrebnog kisika određuje iz izraza

$$O_m = 0,01867 \cdot (w)C + 0,056 \cdot (w)H + 0,007 \cdot (w)S - 0,007 \cdot (w)O, \text{ (Nm}^3\text{/kgG)}$$

U slučaju kada dio ugljika kod sagorijevanja uopće ne izreagira s kisikom iz zraka pa ostaje u bliku čađe ili kada je ugljik uklopljen u trosku, govori se o nedostatnom ili oskudnom sagorijevanju.

Stehiometrijski proračuni u procesima sagorijevanja krutih goriva zahtijevaju poznavanje njegovog elementarnog sastava tj. poznavanje sadržaja C,H,O,N i S, te pepela i vlage.

Kod *tekućih goriva*, koja najčešće predstavljaju smjese ugljikovodika, za proračun stehiometrijske potrebe kisika ili zraka za sagorijevanje te sastava produkata sagorijevanja potrebno je poznavati elementarni sastav gorivih tvari te smjese, (C,H), tj. tekućeg goriva kao hipotetskog ugljikovodika opće formule C_xH_y. **Teotetski potreban kisik** određuje se iz jednadžbi oksidacije toga hipotetskog ugljikovodika prema izrazu:



gdje je:

$$x = \frac{w \% (C)}{A_r(C)} = \frac{w \% (C)}{12} \quad \text{i} \quad y = \frac{w \% (H)}{A_r(H)} = \frac{w \% (H)}{1},$$

a kao baza proračuna uzima se 100 masenih jedinica goriva.

Kod procesa sagorijevanja *plinovitih goriva*, koja predstavljaju smjese gorivih, a u nekim slučajevima i negorivih plinovitih komponenti, čiji se sastav najčešće izražava u volumnim udjelima, $w(\%)$, potrebna količina kisika za sagorijevanje određuje se preko stehiometrijskih reakcija svake komponente i kisika.

Osnovne gorive komponente su H_2 , CO i plinoviti ugljikovodici, dok su negorive N_2 , CO_2 i $H_2O(g)$. Ukoliko plinovito gorivo sadrži pored CO i H_2 još i H_2S te spojeve tipa $C_xH_yO_z$ teoretski potreban kisik, $O_{min} = O_m$, određuje se iz izraza

$$O_m = 0,5 w(CO) + 0,5w(H_2) + 1,5 w(H_2S) + (x + 0,25 y - 0,5z) w(C_xH_yO_z), \left(\frac{\text{kmol}}{100 \text{ kmol goriva}} \right)$$

Kao baza proračuna uzima se 100 molova ili 100 vol.% toga plinovitog goriva, jer su molni i volumni postotci identični. Na osnovu takve baze može se lako odrediti i sastav i količina produkata sagorijevanja kao i volumeni odnos zrak - gorivo.

Kako se većina procesa sagorijevanja vrši zrakom u kojem je sadržaj kisika konstantan i iznosi cca 21 vol. % , to se u praksi najčešće i određuje količinski iznos potrebnog zraka za zadane uvjete provedbe procesa sagorijevanja, a ne samo kisika. Dakle, **teoretski potrebna količina zraka, ili minimalni iznos zraka, $Z_{min} = Z_m$** , kada je već određen iznos potrebnog kisika može se jednostavno odrediti iz jednadžbe

$$Z_m = \frac{O_m}{21}, \left(\frac{\text{kmol zraka}}{\text{kg G}} \right)$$

Količinski iznos stvarno potrebnog zraka, $Z_{stv.}$, za potpuno sagorijevanje je veći od teoretski potrebnog iznosa i to za iznos koji se definira kao "**pretičak zraka**", **n** ili **λ**. Stvarno potrebni zrak izračunava se prema jednadžbi

$$Z_{stv.} = Z_{min} \cdot n$$

gdje je n veći od 1.

Pretičak zraka, n, definira se izrazom

$$n = \frac{\text{stvarno potreban zrak}}{\text{teoretski potreban zrak}} > 1$$

i može se odrediti iz sastava dimnih plinova, tj. iz sadržaja kisika u njemu, koristeći jednadžbu

$$n = \frac{21}{21 - \%O_2 \text{ u dimnom plinu}} = \frac{21}{21 - \frac{79 \cdot \%O_2}{\%N_2}}$$

Također, pretičak zraka može se odrediti i iz sadržaja CO₂ u dimnom plinu koristeći jednadžbu

$$n = \frac{\text{CO}_2 \text{ max}}{\text{CO}_2 \text{ izmjeren}}$$

Pretičak zraka ovisi o načinu loženja, vrsti uređaja za sagorijevanje goriva, te vrsti goriva. S obzirom na način loženja, pretičak zraka kreće se u vrijednostima za

- ručno loženje (kruta goriva) 1,6 - 5,0
- loženje kod mehaničkih roštilja (rešetke) 1,3 - 1,6
- ugljenu prašinu i tekuća goriva 1,2 - 1,4 te
- plinovita goriva 1,05 - 1,20

Goriva mogu sagorijevati i uz manjak kisika odnosno zraka, što se događa u motorima s unutarnjim sagorijevanjem (npr. benzinski motori kod automobila), gdje je omjer stvarno potrebnog zraka i teoretski potrebnog manji od 1.

Kao produkt procesa sagorijevanja goriva su *dimni plinovi* čiji se količinski iznos i sastav može izraziti na različite načine, ovisno o tome koje sve komponente ili sastojci čine njihov sastav. Količinski iznos i sam sastav nastalih dimnih plinova izražava se najčešće kao

- najmanja količina suhих dimnih plinova, $n(\text{min})$ ili V_{sm} ,
- stvarna količina suhих dimnih plinova, $n(\text{stv})$ ili $V_{\text{s.stv}}$,
- najmanja količina vlažnih dimnih plinova, $n(\text{vl})$ ili V_{vl} ,
- ukupna količina dimnih plinova, $n(\text{uk})$ ili V_{uk} ,

Najmanji količinski iznos suhих dimnih plinova, $n(\text{min})$ ili V_{sm} , predstavlja dimne plinove nastale potpunim sagorijevanjem toga goriva uz teoretski potreban zrak.

U njihovom sastavu nema vodene pare i sadrže CO₂, N₂ i SO₂ (ukoliko je gorivo sadržavalo gorivi S). Sadržaj pojedinog sastojka određen je izrazima

$$n(\text{CO}_2) = 0,0833 \cdot (w)C, \text{ kmol CO}_2/\text{kgG}$$

$$n(\text{SO}_2) = 0,03125 \cdot (w)S, \text{ kmol SO}_2/\text{kgG}$$

$$n(\text{N}_2) = 0,0357 \cdot (w)N_2 + 0,79 \cdot Z_m, \text{ kmol N}_2/\text{kgG}$$

Ukupna količina suhog plina nastalog sagorijevanjem goriva uz teoretsku potrebu zraka bit će jednak sumi pojedinih sastojaka u smjesi, tj.

$$n(\text{min}) = n(\text{CO}_2) + n(\text{SO}_2) + n(\text{N}_2)$$

odnosno

$$n(\text{min}) = 0,0833 \cdot w(C) + 0,03125 \cdot w(S) + 0,0357 \cdot w(N_2) + 0,79 \cdot Z_m, \text{ (kmol /kgG)}$$

Ukupni volumen suhog dimnog plina, V_{sm} , nastalog sagorijevanjem goriva uz teoretsku potrebu zraka jednak je sumi pojedinih volumena sastojaka u smjesi, tj. određen je jednažbom:

$$V_{sm} = V(\text{CO}_2) + V(\text{CO}) + V(\text{N}_2)$$

Odnos količine nastalog dimnog plina i njegovog odgovarajućeg volumena povezan je jednažbom stanja ,

$$P \cdot V = n \cdot RT$$

Kod sagorijevanja plinovitih goriva, koja sadrže CO, H₂S i ugljikovodike tipa C_xH_y sadržaj pojedinog sastojka u suhom dimnom plinu određen je izrazima :

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CO}) + x \cdot n(\text{C}_x\text{H}_y), \text{ [kmol CO}_2\text{/kmol G]}$$

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{S}), \text{ [kmol SO}_2\text{/kmol G]}$$

$$n(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) + 0,79 \cdot n(\text{Z}_m), \text{ [kmol N}_2\text{/kmol G]}$$

Sastav nastalog dimnog plina određen je pojedinačnim udjelima svakog njegovog sastojka u smjesi u odnosu na ukupni iznos nastalog dimnog plina i izračunava se iz jednažbe

$$w \% (X) = \frac{n(X)}{\sum_i X_i} \cdot 100$$

gdje je

w % (X) - molni ili volumni udio izražen u %

n(X)- količina ili volumen pojedine komponente dimnog plina

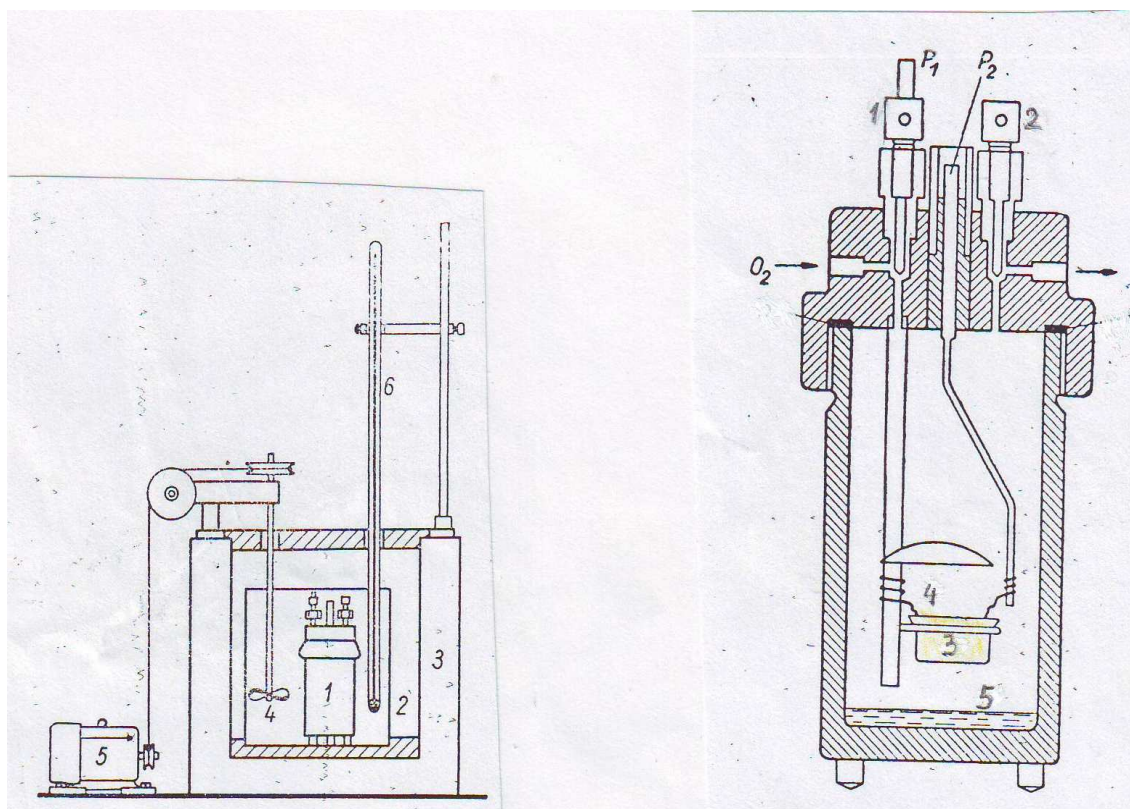
Ukupni količinski iznos nastalog suhog dimnog plina, **n(min)**, kod sagorijevanja plinovitog goriva zadanog sastava bit će:

$$n(\text{min}) = n(\text{CO}_2) + n(\text{SO}_2) + n(\text{N}_2)$$

VJEŽBA

ODREĐIVANJE KALORIČNE ILI TOPLINSKE VRIJEDNOSTI KRUTIH GORIVA

Kalorična vrijednost krutih goriva određuje se u kalorimetru za kruta goriva, koji je prikazan na sl. 8.



a) kalorimerar

b) Berthelot-Mahlerova bomba

Sl.8. Shematski prikaz kalorimetra za određivanje kalorične vrijednosti krutih goriva s Berthelot-Mahlerovom bombom

Kalorimetar se sastoji se od Berthelot-Mahlerove (ili koje druge) bombe (1), koja je snabdjevena priključcima za električno paljenje goriva. Čitava bomba je uronjena u vodu, koja se nalazi u posudi (2). Voda se miješa pomoću miješalice (4), koju okreće motor (5).

Temperatura vode se mjeri preciznim termometrom (6), (Beckmannov ili neki drugi), koji ima podjelu $1/100^{\circ}\text{C}$, tako da se mogu procijeniti i tisućinke stupnja. Posuda (2) stoji na gumenim ili plutenim nogama u unutrašnjem dijelu plašta kalorimetra (3). Plašt je velika posuda dvostrukih stjenki koja služi za izolaciju kalorimetrijske posude. Razmak stjenki kalorimetrijske posude (2) od unutrašnjih stjenki plašta (3) iznosi 1-2 cm.

Kod određivanja kalorične vrijednosti krutih goriva u praksi se ne pridržava strogo uvjeta koji proizlaze iz definicije. Gorivo se spaljuje kod sobne temperature, a produkti sagorijevanja imaju temperaturu za nekoliko stupnjeva višu, a i tlak je povećan. Kod ovog mjerenja stvarno se određuje kalorična vrijednost kod stalnog volumena, a ne kod stalnog tlaka.

Razlika između dobivene i prave vrijednosti po definiciji nije velika i za tehničke svrhe se zanemaruje. Također, kalorična vrijednost određena kalorimetrom za kruta goriva predstavlja gornju kaloričnu vrijednost ili sagorijevnu toplinu.

Eksperimentalno određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti krutih goriva sastoji se u tome da se jedna određena masa, oko 1 g toga goriva spali u Berthelot-Mahlerovoj bombi u atmosferi čistog kisika pod tlakom 2,5 MPa (25 bara), a sagorijevni produkti ohlade predajući oslobođenu toplinu vodi u kojoj se nalazi uronjena kalorimetrijska bomba.

Mjerenjem temperature vode, prije i poslije spaljivanja goriva i poznavajući toplinski kapacitet kalorimetra može se izračunati kalorična ili toplinska vrijednost goriva primjenom izraza

$$H_g = \frac{C \cdot \Delta T - \Sigma b}{m} = \frac{C \cdot (T_2 - T_1) - \Sigma b}{m}$$

gdje je:

H_g – kalorična ili toplinska vrijednost u kJ/kg

C – toplinski kapacitet kalorimetra ili tzv. vodena vrijednost kalorimetra u kJ/°C ili kJ/K

ΔT – razlika temperature u kalorimetru, u °C, (koja je jednaka razlici temperature kalorimetra nakon spaljivanja T_2 i temperature prije spaljivanja goriva T_1), a može

biti određen uz korekciju kao ΔT_{korig} , ili bez korekcije kao ΔT .

Σb – suma korekcija koje treba uzeti u obzir kod mjerenja, u kJ

m – masa krutog goriva, u g

Za primjenu izraza za određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti goriva potrebno je prethodno odrediti toplinski kapacitet ili vodenu vrijednost kalorimetra, C .

Toplinski kapacitet kalorimetra po definiciji predstavlja količinski iznos topline kojega treba dovesti kalorimetrijskom mjernom sustavu da se u njemu povisi temperatura za jedan stupanj, celzijev, (1°C), ili kelvinov, (1°K).

Određivanje toplinskog kapaciteta ili vodene vrijednosti kalorimetra izvodi se sagorijevanjem ili spaljivanjem određene mase tvari poznate topline sagorijevanja u tom kalorimetru pod istim uvjetima kao i kod određivanja kalorične vrijednosti samog goriva u njemu.

Tvari koje se koriste za ovu svrhu su internacionalno određene i isporučuju se s naznačenim vrijednostima toplina sagorijevanja.

Najčešće se koriste stabilne tvari čija je toplina sagorijevanja stalna, kao što su:

- benzojeva kiselina	26468,078 J/g;
- jantarna kiselina	12671,022 J/g;
- salicilna kiselina	21922,082 J/g, i
- tekući parafin	46004,140 J/g.

Kod izvođenje mjerenja odreže se i odvaže određena duljina nikelin žice za spaljivanje, zatim se odvagne cca 1 g uzorka goriva na zraku osušenog i prosijanog na situ 0,20 DIN 1171, napravi pastila (tableta) pomoću ručne prese.

Pastila se stavi u kalorimetrijsku bombu (sl. 8b.) i to u posudicu za spaljivanje (3), ili iznad nje. Pomoću tanke niklene žice (4), koja je utisnuta u pastilu objesi se ova za polove kalorimetrijske bombe (P_1) i (P_2). Kremena posudica (3), služi za sakupljanje pepela koji nastaje izgaranjem goriva. Na dno kalorimetrijske bombe (5), pomoću pipete doda se 5 cm³ (destilirane) vode radi apsorpcije nastalog SO₃ i N₂O₅, koje treba naknadno odrediti. (Po definiciji kalorične vrijednosti, nakon spaljivanja goriva trebalo bi nastati SO₂ i N₂,

međutim zbog uvjeta rada, tj. spaljivanja u struji kisika i zbog povećanog tlaka nastaje izvjesna količina SO_3 i N_2O_5).

Nakon dodavanja 5 cm^3 destilirane vode, kalorimetrijska bomba se zatvara i u nju se uvodi kisik kroz ventil (1). U početku je ventil (2) otvoren da se istjera zrak iz bombe, zatim se zatvara ventil (2) i bomba puni kisikom. Tlak kisika u bombi treba biti 2,5 MPa ili 25 bara.

Kod uzoraka goriva koja se teško spaljuju (visokotemperaturni koks, gorivo bogato pepelom) potrebno je primijeniti tlak kisika u bombi od 3,0-3,5 MPa, ili 30-35 bara, a za potpunije sagorijevanje može se u takve uzorke dodati tvari koje lako i potpuno sagorijevanju (škrob, parafinsko ulje – tvari čije su topline sagorijevanja poznate).

Nakon zatvaranja i uvođenja kisika, kalorimetrijska bomba se stavlja u kalorimetar koji sadrži točno izmjerenu masu vode tako da je bomba prekrivena vodom, a električni priključak za spaljivanje izvan vode.

Uključi se miješalica i čim temperatura vode koja se mjeri preciznim termometrom (Beckmannov termometar ili dr.) s podjelom od $0,01^\circ\text{C}$, koji omogućuje i procjenu očitavanja temperature od $0,005^\circ\text{C}$, ostaje konstantna, odnosno neznatno se i jednoliko mijenja u jedinici vremena, u 1 minuti, završen je tzv. predpokus. Ovu konstantnu promjenu temperature potrebno je postići radi izračunavanja izmjene topline s okolinom, te korekcije razvijene topline u kalorimetru.

Poslije završenog predpokusa, počinje se s glavnim dijelom pokusa, i to tako da se sada uključi struja za paljenje uzorka i započne spaljivanje goriva, uz očitavanje temperature svake minute kao i prije.

Glavni dio pokusa je završen kada se postigne konstantna temperatura ili kada se temperatura neznatno i jednoliko mijenja i jedinici vremena. Kod tehničke analize, određivanja kalorične ili toplinske vrijednosti krutih goriva, ako su primjenjeni precizni termometri s certifikatom točnosti, nije potrebno vršiti i izračunavati korekcije temperature (što se radi u analitičkoj kemiji).

Nakon završenog pokusa iz kalorimetrijske bombe oprezno se ispusti kisik, laganim otvaranjem ventila (2). Kalorimetrijska bomba se otvori, pogleda se jeli uzorak goriva potpuno izgorio, skine se neizgorjela žica za spaljivanje (ako je ima), ista se izvaži, kako bi se mogla uzeti u račun za korekciju.

Sadržaj bombe se isplahne u čašu, bomba iznutra ispere vodom i doda u istu čašu. Sadržaj čaše se zakuha da se istjera CO_2 . Zatim se titrira s $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $0,05 \text{ mol/dm}^3$ uz fenolftalein. Ovako se određuje suma $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ u cm^3 .

Želi li se točno odrediti koliko je nastalo H_2SO_4 , a koliko HNO_3 , onda se ovu titriranu otopinu zajedno sa talogom prenese u odmjernu tikvicu od 200 cm^3 , doda joj se 10 cm^3 pripremljene otopine Na_2CO_3 $0,05 \text{ mol/dm}^3$, zakuha i nakon hlađenja dopuni do oznake. Filtrira se kroz suhi filter papir u suhu čašu.

Prvu količinu filtrata se baci, a od preostalog se odpipetira 100 cm^3 i titrira otopinom HCl $0,1 \text{ mol/dm}^3$ uz metiloranž. Iz utrošenog volumena $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl može se izračunati nastali volumen HNO_3 , a njenim odbijanjem od sume kiselina, dobije se volumen nastale H_2SO_4 .

Korekcija za svaki cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 iznosi 15,07 J, a za svaki cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3 iznosi 6,0 J.

Titriranjem s $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pretvara se sva nastala H_2SO_4 u netopljivi BaSO_4 , dok nastala HNO_3 prelazi u topljivi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Dodatkom Na_2CO_3 pretvara se topljivi $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u netopljivi BaCO_3 zbog čega se alkalitet otopine mijenja i smanjuje za odgovarajuću vrijednost koja odgovara nastaloj HNO_3 .

Kad HNO_3 ne bi uopće nastala, za titraciju 100 cm^3 tekućine iz tikvice, trošilo bi se upravo 5 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl , jer je u 200 cm^3 dodano 10 cm^3 $0,05 \text{ mol/dm}^3$ Na_2CO_3 .

Ako se utrošilo "**b**" cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ onda je količina nastale HNO_3 jednaka "**(10-2b)**" cm^3 . Ako se za titraciju sveukupno nastalih kiselina H_2SO_4 i HNO_3 utrošilo "**a**" cm^3 $0,05 \text{ mol/dm}^3$ Ba(OH)_2 onda je :

$$\text{volumen, V, (cm}^3\text{), H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ mol/dm}^3 = \mathbf{a - (10 - 2b)}$$

$$\text{volumen, V, (cm}^3\text{) HNO}_3, 0,1 \text{ mol/dm}^3 = \mathbf{10 - 2b}$$

Nakon završenog određivanja iznosa nastalih kiselina H_2SO_4 i HNO_3 te nesagorjele niklene žice, gornja kalorična ili gornja toplinska vrijednost goriva određuje se primjenom izraza:

$$H_g = \frac{C \cdot \Delta T - \Sigma b}{m}$$

gdje se Σb , može prikazati kao:

$$\Sigma b = \Sigma(b_N + b_s + b_z)$$

u kojoj je:

b_N - količina topline koja se oslobađa djelomičnim izgaranjem N_2 koji potječe iz goriva i kisika, budući da upotrijebljeni kisik nije 100%. Dušik djelomično izgara u N_2O_5 , te s vodom koja se nalazi u kalorimetarskoj bombi stvara HNO_3 . Za 1 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3 korekcija iznosi 6J;

b_s - količina topline koja nastaje kod stvaranja SO_3 iz SO_2 . Za 1 cm^3 $0,05 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 korekcija iznosi 15,07J;

b_z - količina topline koja nastaje sagorijevanjem niklene žice. Za 1,0 mg izgorjele

niklene žice korekcija iznosi 3,35 J

Da bi se krutom gorivu odredilo donju kaloričnu ili toplinsku vrijednost odnosno "ogrijevnu moć", potrebno je prethodno odrediti iznos tzv. "sagorijevne vode" i njoj pripadajuće latentne topline isparavanja i nakon toga primijeniti izraz:

$$H_d = H_g - H_L$$

Količinski iznos sagorijevne vode određuje se iz elementarne analize ili određivanjem vode analitičkom metodom, spaljivanjem goriva kad visoke temperature u struji suhog zraka te apsorpcijom tako nastale vode u nekom sredstvu koje jako veže vodu, kao npr. $\text{Mg(ClO}_4)_2$.

Kada se odredi sagorijevna voda tada se i donja toplinska vrijednost, H_d , odredi iz izraza:

$$H_d = H_g - 2,45 \cdot W$$

gdje je:

2,45 - latentna toplina isparavanja vode, ($585 \cdot 4,186 \text{ J/g} = 2449 \text{ J/g}$), kJ/g

W - maseni udio vode u gorivu, a predstavlja se izrazom

$$W = [9 \cdot w(\text{H}) + w(\text{H}_2\text{O})]$$

gdje je:

$w(\text{H})$ - maseni udio vodika u gorivu

$w(\text{H}_2\text{O})$ - maseni udio vlage u gorivu

Donja toplinska vrijednost krutog goriva, na osnovu toga određuje se iz izraza

$$H_d = H_g - 2,45 [9 \cdot w(\text{H}) + w(\text{H}_2\text{O})], \text{ MJ/kg}$$

Primjer proračuna kod određivanja kalorične ili toplinske vrijednosti krutih goriva

Zadano je kruto gorivo kojemu treba odrediti toplinsku ili kaloričnu vrijednost. Kod eksperimentalnog određivanja korišten je kalorimetar za kruta goriva čija je vodena vrijednost, $C = 11406,85 \text{ J/}^\circ\text{C}$.

Masa krutog goriva (ugljena) koje je u kalorimetru spaljeno iznosi 1,0420 g, a masa nikelin žice za spaljivanje bila je 0,025 g.

Tijekom eksperimenta u kalorimetru je mjerena temperatura pomoću preciznog termometra s podjelom $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ i mogućnošću procjene očitavanja od $0,005 \text{ }^\circ\text{C}$, a dobiveni podaci prikazani su u tablici.4.

Tablica 4.

	Trajanje mjerenja, min	Izmjerena temperatura, $^\circ\text{C}$	Promjena temperature, $^\circ\text{C}$
P O Č E T N A P E R I O D A	0	17,740	
	1	17,745	-0,005
	2	17,748	-0,003
	3	17,750	-0,002
	4	17,752	-0,002
	5	17,755	-0,003
	6	17,757	-0,002
	7	17,760	-0,003
	8	17,762	-0,002
	9	17,762.	0,000
		$T_1 = 17,762 \text{ }^\circ\text{C}$	

Nastavak tablice 4.

	Trajanje mjerenja min	Izmjerena temperatura, °C	Broj intervala Očitavanja
G L A V N A P E R I O D A	10	18,160	1
	11	19,340	2
	12	20,260	3
	13	20,525	4
	14	20,606	5
	15	20,615	6
	16	20,616	7
	17	20,617T ₂ =20,617 °C	8
Z A V R Š N A P E R I O D A	18	20,615	0,002
	19	20,620	0,003
	20	20,610	0,002
	21	20,608	0,003
	22	20,605	

Ako se ne primjeni korekcija za izmjerene vrijednosti temperature , jer termometar ima certifikat i radi se o tehničkoj analizi, proizlazi da je

$$\Delta T = T_2 - T_1 = (20,617 - 17,762) ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 2,855 ^\circ\text{C}$$

Nakon završenog pokusa i određivanja sume kiselina , dobiveni su podaci

- za neutralizaciju $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ utrošeno je **a** = 10,5 cm³ 0,05 mol/dm³ Ba(OH)₂

- za neutralizaciju 1/2 volumena od 10 cm³ dodanog 0,05 mol/dm³ Na₂CO₃ u odmjernu tikvicu od 200 cm³ , utrošak HCl 0,1 mol/dm³ iznosi **b**= 4,5 cm³

Iz ovog proizlazi da je

$$\text{volumen, } V, (\text{cm}^3), \text{H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ mol/dm}^3 = a - (10 - 2b)$$

$$\text{volumen, } V, (\text{cm}^3), \text{H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ mol/dm}^3 = 10,5 - (10,0 - 2 \cdot 4,5)$$

$$\text{volumen, } V, (\text{cm}^3), \text{H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ mol/dm}^3 = 10,5 - 1,0$$

$$\text{volumen, } V, (\text{cm}^3), \text{H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ mol/dm}^3 = 9,5 \text{ cm}^3$$

i

$$\text{volumen, } V, (\text{cm}^3) \text{HNO}_3, 0,1 \text{ mol/dm}^3 = 10 - 2b$$

$$\text{volumen, } V, (\text{cm}^3) \text{HNO}_3, 0,1 \text{ mol/dm}^3 = 1,0 \text{ cm}^3$$

Ako je masa nikelin žice nakon spaljivanja i sagorijevanja goriva iznosila 0,010 g odnosno 10,0 mg te ako je za paljenje goriva utrošeno 33,5 J električne energije, tada se može izračunati suma korekcija, Σb , kao

$$\Sigma b = \Sigma(b_N + b_S + b_Z)$$

b_N - količina topline koja se oslobađa djelomičnim izgaranjem N_2 koji potječe iz goriva i kisika, budući da upotrijebljeni kisik nije 100%. Dušik djelomično izgara u N_2O_5 , te s vodom koja se nalazi u kalorimetarskoj bombi stvara HNO_3 . Za 1 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3 korekcija iznosi 6J;

$$b_N = 1 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{HNO}_3 \cdot 6 \text{ J/} 1 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{HNO}_3$$

$$b_N = 6 \text{ J}$$

b_S - količina topline koja nastaje kod stvaranja SO_3 iz SO_2 . Za 1 cm^3 $0,05 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 korekcija iznosi 15,07J;

$$b_S = 9,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 15,07 \text{ J/} \text{cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{HNO}_3 \quad b_S = 143,165 \text{ J}$$

b_Z - količina topline koja nastaje sagorijevanjem niklene žice + Joulova toplina dovedena električnom strujom. Za 1,0 mg niklene žice korekcija iznosi 3,35 J

$$b_Z = (10 \cdot 3,35 + 33,5) \text{ J} = (33,5 + 33,5) \text{ J}$$

$$b_Z = 67,0 \text{ J}$$

Prema tome ukupna korekcija iznosi

$$\Sigma b = \Sigma(b_N + b_S + b_Z) = 6,0 + 143,165 + 67,0$$

$$\Sigma b = 216,165 \text{ J}$$

Sada se na osnovu mjernih podataka dobivenih u eksperimentu može izračunati gornju toplinsku vrijednost krutog goriva (ugljena) iz izraza

$$H_g = \frac{C \cdot \Delta T - \Sigma b}{m} = \frac{C \cdot (T_2 - T_1) - \Sigma b}{m}$$

$$H_g = \frac{11406,85 \cdot (20,617 - 17,762) - 216,165}{1,0420} \text{ J/g}$$

$$H_g = 31046,45 \text{ J/g}$$

$$H_g = 31046,45 \text{ kJ/kg}$$

Gornja toplinska vrijednost ispitivanog krutog goriva iznosi 31046,45 kJ/kg

Da bi se krutom gorivu odredilo donju kaloričnu ili toplinsku vrijednost odnosno "ogrijevnu moć", potrebno je prethodno odrediti iznos tzv. "sagorijevne vode" i njoj pripadajuće latentne topline isparivanja i nakon toga primijeniti izraz:

$$H_d = H_g - H_L$$

Ako je iznos sagorijevne vode određen spaljivanjem goriva u struji suhog zraka, a sagorijevna vode određena apsorpcijom u "U" cijevi s $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ i ako iznosi 48,0 %, tada je

$$H_d = H_g - 2,45 \cdot 1000 \cdot W$$

$$H_d = (31046,45 - 2,45 \cdot 1000 \cdot 0,48) \text{ kJ/kg}$$

$$H_d = (31046,45 - 1176,00) \text{ kJ/kg}$$

$$H_d = 29870,45 \text{ kJ/kg}$$

Zadatak:

- a) Odredite gornju toplinsku vrijednost ili sagorijevnu toplinu, H_g , zadanog krutog goriva pomoću kalorimetra za kruta goriva .
- b) Odredite donju toplinsku vrijednost ili ogrijevnu moć zadanog krutog goriva ako je poznata njegova
 - 1) elementarna analiza koja pokazuje slijedeći sastav ...
.....
 - 2) imedijatna analiza
 - 3) sadržaj sagorijevne vode
- c) Na osnovu dobivenih rezultata procijenite kakvoću ispitivanog krutog goriva.

VJEŽBA

ODREĐIVANJE KALORIČNE ILI TOPLINSKE VRIJEDNOSTI TEKUĆIH GORIVA

Određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti tekućih goriva vrši se u Junkersovom kalorimetru sagorijevanjem određene mase goriva, te hlađenjem nastalih sagorjelih plinova vodom.

Iz temperaturne razlike ulazne i izlazne vode kojom se hladi kalorimetar te iz mase ili volumena protekle vode kroz kalorimetar izračunava se toplinska ili kalorična vrijednost tekućeg goriva. Sagorijevni plinovi se pri tome ohlade na sobnu temperaturu.

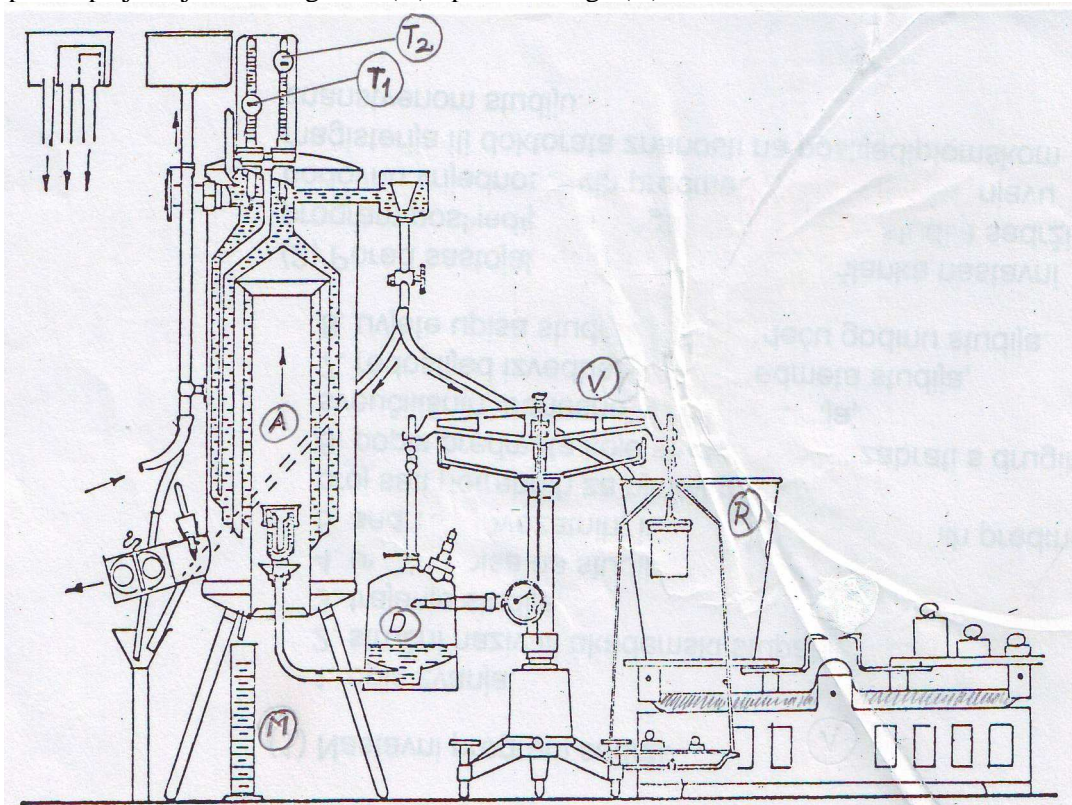
Na ovaj način određuje se kalorična ili toplinska vrijednost tekućih goriva čija je točka vrelišta niža od 240°C i koja se pri sagorijevanju ne pougljenjuju i ne stvaraju kruti ostatak.

Također treba spomenuti, da bi tekuće gorivo sagorijevalo na plameniku, potrebno je osigurati određeni pretlak u spremniku. Taj pretlak ovisi o viskoznosti goriva i što je viskoznost veća potreban je i veći pretlak.

Otvor dizni na plameniku ovisi o sadržaju ugljika koji se nalazi u gorivu. Otvor je manjeg promjera što gorivo sadrži više ugljika (npr. petrolej, benzini, otvor dizni oko $0,3\text{mm}$, a goriva s nižim sadržajem ugljika, tj. bogata vodom, imaju veći otvor (npr. alkohol pomiješan s vodom, otvor dizni kreće se oko $1,1\text{mm}$).

Kalorična ili toplinska vrijednost gustih i vrlo viskoznih tekućih goriva određuje se u kalorimetrima za kruta goriva.

Određivanje toplinske vrijednosti tekućih goriva čija je temperatura vrelišta ispod 240°C provodi se u Junkersovom kalorimetru koji je prikazan na sl.9. Aparatura se sastoji iz kalorimetra (A), lampe za spaljivanje tekućih goriva (D) i precizne vage (V).



Sl.9. Shematski prikaz aparature za određivanje toplinske vrijednosti tekućih goriva

U lampu za spaljivanje tekućeg goriva ulije se cca 150-200 cm³ goriva. Lampa se objesi na krak precizne vage, koja se uravnoteži utezima. Vaga se tako postavi da je glava plamenika u kalorimetru točno centrirana u prostoru za sagorijevanje, što se može lako ustanoviti pomoću ogledala. U lampu za spaljivanje nakon što je sagorjelo gorivo u maloj posudici na glavi plamenika, prije nego se postavi u kalorimetar tlači se zrak ručnom pumpom 200-490 kPa. Na ovaj način omogućeno je isparivanje tekućeg goriva i njegovo pravilno sagorijevanje u jednoličnom plamenu na plameniku. Tako pripremljena lampa unosi se u kalorimetar, kroz koji ujednačeno protječe rashladna voda.

Gorivo sagorijeva u kalorimetru i kada se postignu ravnotežni uvjeti (konstantna temperatura ulazne i izlazne vode, te konstantno kapanje kondenzirane vode) započne se s mjerenjem.

Na lampu (D) postavi se uteg od 5 ili 10 g (ovisno o kaloričnoj vrijednosti ispitivanog goriva, naime, spaljena količina goriva treba da oslobodi ili razvije oko 4 kJ/h topline), te kada se vaga ponovno uravnoteži znači da je spaljeno 5 ili 10 g goriva, i tada je mjerenje završeno.

Za vrijeme mjerenja svakih 0,5 ili 1,0 minuta vrši se očitavanje temperature vode na ulazu, (T₁) i na izlazu iz kalorimetra (T₂). U posebnu menzuru (M), hvata se kondenzirana voda koja nastaje sagorijevanjem goriva, a koja kapa s dna kalorimetra. Također u posebnu posudu (R), hvata se rashladna voda koja prolazi kroz kalorimetar za vrijeme mjerenja i njena masa se određuje vaganjem. Kalorimetar se postavlja na svjetlo mjesto bez propuha i pri stalnoj temperaturi.

Nakon provedenog mjerenja gornja kalorična ili toplinska vrijednost tekućih goriva izračunava se iz jednadžbe:

$$H_g = \frac{4,186 \cdot W}{m} \cdot \Delta T \text{ kJ/kg}$$

gdje je:

4,186 - specifični toplinski kapacitet vode, (kJ/kg °C)

W - masa rashladne vode koja je protekla kroz kalorimetar, (g)

m - masa sagorjelog tekućeg goriva, (g)

ΔT - razlika temperature vode na ulazu i izlazu iz kalorimetra (°C)

Donja kalorična ili toplinska vrijednost tekućih goriva izračunava se iz jednadžbe:

$$H_d = H_g - r$$

gdje je:

r - latentna toplina isparivanja kondenzirane vode koja nastaje sagorijevanjem 1 kg tekućeg goriva, a određuje se iz jednadžbe:

$$r = \frac{2,45 \cdot k \cdot 1000}{m} \text{ , (kJ/kg)}$$

u kojoj je:

2,45 – toplina isparivanja 1 g kondenzirane vode 0 °C u paru 0 °C, kJ/g

k – je masa (volumen) kondenzirane vode kod mjerenja izraženo u gramima ili cm³

m – je masa goriva sagorjela tijekom mjerenja u gramima

Primjer proračuna toplinske ili kalorične vrijednosti tekućeg goriva i maksimalne (adijabatske) temperature plamena kod sagorijevanja takvih goriva

Ako je zadano tekuće gorivo kojemu je određena elementarna analiza i koje pokazuje sastav izražen u w(%); C = 86%; H₂ = 8%; S = 3%; O₂ = 1,8%; N₂ = 1,2%. Gorivo sagorijeva u ložištu parnog kotla sa suhim zrakom pri čemu je početna temperatura goriva i zraka T = 298 K (25°C). Sagorijevanje se izvodi s teoretski potrebnim zrakom, pri čemu nastaje dimni plin, sastava izražen kao w (vol.) = %. CO₂ = 15,61%, H₂O = 8,71%, SO₂ = 0,20%, i N₂ (ukupni iz zraka i goriva) = 75,47%.

Odredite

- a) Gornju i donju toplinsku vrijednost pomoću kalorimetra za tekuća goriva, ako je pri određivanju spaljeno 5,0 g goriva. Mjerenjem i registriranjem mjernih podataka, svakih 0,5 minuta ili svake minute, započeto je, kada je ustaljena temperatura ulazne i izlazne rashladne vode kroz kalorimetar i kada je uspostavljeno konstantno kapanje kondenzirane vode., Rezultati dobiveni tijekom mjerenja prikazani u tablici 5. (U tablici je prikazano samo jedno mjerenje, a u praksi se uvijek izvodi najmanje 3 mjerenja)

Tablica 5..

Temperatura rashladne vode, °C	
Temperatura ulazne vode, T ₁ , (°C)	Temperatura izlazne vode, T ₂ , (°C)
14,500	22,760
14,490	22,755
14,505	22,758
14,500	22,760
T _{1(SR)} = 14,500	T _{2(SR)} = 22,758

Masa rashladne vode tijekom sagorijevanja 5,0 g goriva iznosila je W = 6300 g, a volumen kondenzirane vode, k = 3,54 cm³ ili 3,54 g.

- b) Približnu maksimalnu temperaturu sagorijevanja ili plamena toga goriva ako su specifični toplinski kapaciteti plinovitih komponenti koje se nalaze u dimnom plinu, C_p, zadani kao prosječne vrijednosti za temperaturno područje T₁ - T (20 - 2400°C) i ako te vrijednosti iznose za : CO₂ = 26.802 J/mol, H₂O = 29.174 J/mol, N₂ = 27.326 J/mol, SO₂ = 25.778 J/mol i O₂ = 28.176 J/mol

Rješenje:

a)

Na osnovu dobivenih mjernih podataka, razlika temperature rashladne vode na ulazi u kalorimetar i izlazu iz njega je

$$\Delta T = T_2 - T_1 = (22,758 - 14,500) \text{ °C}$$

$$\Delta T = 8,258 \text{ °C}$$

i gornja toplinska vrijednost tekućeg goriva izračuna se iz izraza

$$H_g = \frac{4,186 \cdot W}{m} \cdot \Delta T$$

$$H_g = \frac{4,186 \cdot 6300}{5} \cdot 8,258 \text{ kJ/kg}$$

$$H_g = 43555,66 \text{ kJ/kg}$$

Dakle, gornja toplinska vrijednost tekućeg goriva iznosi 43555,66 kJ/kg.

Da se odredi donja kalorična ili toplinska vrijednost tekućih goriva koristi se jednačba:

$$H_d = H_g - r$$

gdje je, r - latentna toplina isparivanja kondenzirane vode koja nastaje sagorijevanjem 1 kg tekućeg goriva, a određuje se iz jednačbe:

$$r = \frac{2,45 \cdot k \cdot 1000}{m} \text{ , (kJ/kg)}$$

$$r = \frac{2,45 \cdot 3,54 \cdot 1000}{5} \text{ , (kJ/kg)}$$

$$r = 1734,60 \text{ kJ/kg}$$

Prema tome, donja toplinska ili kalorična vrijednost tekućeg goriva bit će:

$$H_d = H_g - r = (43555,66 - 1734,60) \text{ kJ/kg}$$

$$H_d = 41821,06 \text{ kJ/kg}$$

Donja kalorična ili toplinska vrijednost tekućeg goriva iznosi 41821,06 kJ/kg

b)

Maksimalna temperatura sagorijevanja, $T_{max.}$, određuje se iz izraza:

$$(T - T_1) = T_{max.} = \frac{H_d}{\sum n_i C_{p_i}}$$

gdje je

$$\sum n_i \cdot C_{p_i} = n_{CO_2} \cdot C_{p_{CO_2}} + n_{H_2O} \cdot C_{p_{H_2O}} + n_{SO_2} \cdot C_{p_{SO_2}} + n_{N_2} \cdot C_{p_{N_2}} \cdot$$

Da se primjeni prikazani izraz treba odrediti količinske iznose pojedinih sastojaka u dimnom plinu. Ako se kao baza uzme 100 kg tekućeg goriva, tada nastaje iz 100 kg goriva

$$n(CO_2) = n(C) = \frac{m(C)}{12} = \frac{86}{12} = 7,167 \text{ kmol}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2)}{2} = \frac{8}{2} = 4,000 \text{ kmola}$$

$$n(SO_2) = n(S) = \frac{m(S)}{32} = \frac{3}{32} = 0,094 \text{ kmola}$$

Iznos dušika koji se nalazi u dimnom plinu jednak je

$$n(N_2) = n(N_2)_{iz \text{ goriva}} + n(N_2)_{iz \text{ zraka}}$$

$$n(\text{N}_2)_{\text{iz goriva}} = \frac{m(\text{N}_2)}{28} = \frac{1,2}{28} = 0,043 \text{ kmola}$$

$$n(\text{N}_2)_{\text{iz zraka}} = \frac{w(\text{N}_2)_{\text{zrak}}}{w(\text{O}_2)_{\text{zrak}}} \cdot n(\text{O}_2) = \frac{79}{21} \cdot n(\text{O}_2) = 3,76 n(\text{O}_2)$$

Iznos kisika koji se dovodi sa zrakom, $n(\text{O}_2)$, odgovara kisiku teoretski potrebnom za sagorijevanje C, H₂ i S, a umanjen za iznos kisika koji se nalazi u gorivu $n(\text{O}_2)_{\text{gorivu}}$

$$n(\text{O}_2) = (7,167 + 2,000 + 0,043 - 0,056) \text{ kmola}$$

$$n(\text{O}_2)_{\text{gorivu}} = \frac{m(\text{O}_2)}{32} = \frac{1,8}{32} = 0,056 \text{ kmola}$$

$$n(\text{O}_2) = 9,154 \text{ kmola}$$

Dušik u dimnom plinu doveden sa zrakom je

$$n(\text{N}_2)_{\text{iz zraka}} = 3,76 n(\text{O}_2) = 3,76 \cdot 9,154 \text{ kmola}$$

$$n(\text{N}_2)_{\text{iz zraka}} = 34,419 \text{ kmola}$$

Prema tome maksimalna temperatura plamena ispitivanog tekućeg goriva bit će

$$T_{\text{max.}} = \frac{41821,06 \cdot 100}{7,167 \cdot 26,802 + 4,000 \cdot 29,174 + 0,094 \cdot 25,778 + 34,419 \cdot 27,326}$$

$$T_{\text{max.}} = \frac{4182106,00}{192,0899 + 116,696 + 2,423 + 940,535} = \frac{4182106}{1251,744} = 3341,02 \text{ K}$$

$$T_{\text{max.}} = 3341,02 - 273 = 3068,02 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Maksimalna temperatura plamena ispitivanog tekućeg goriva je 3068,02 °C

Zadatak:

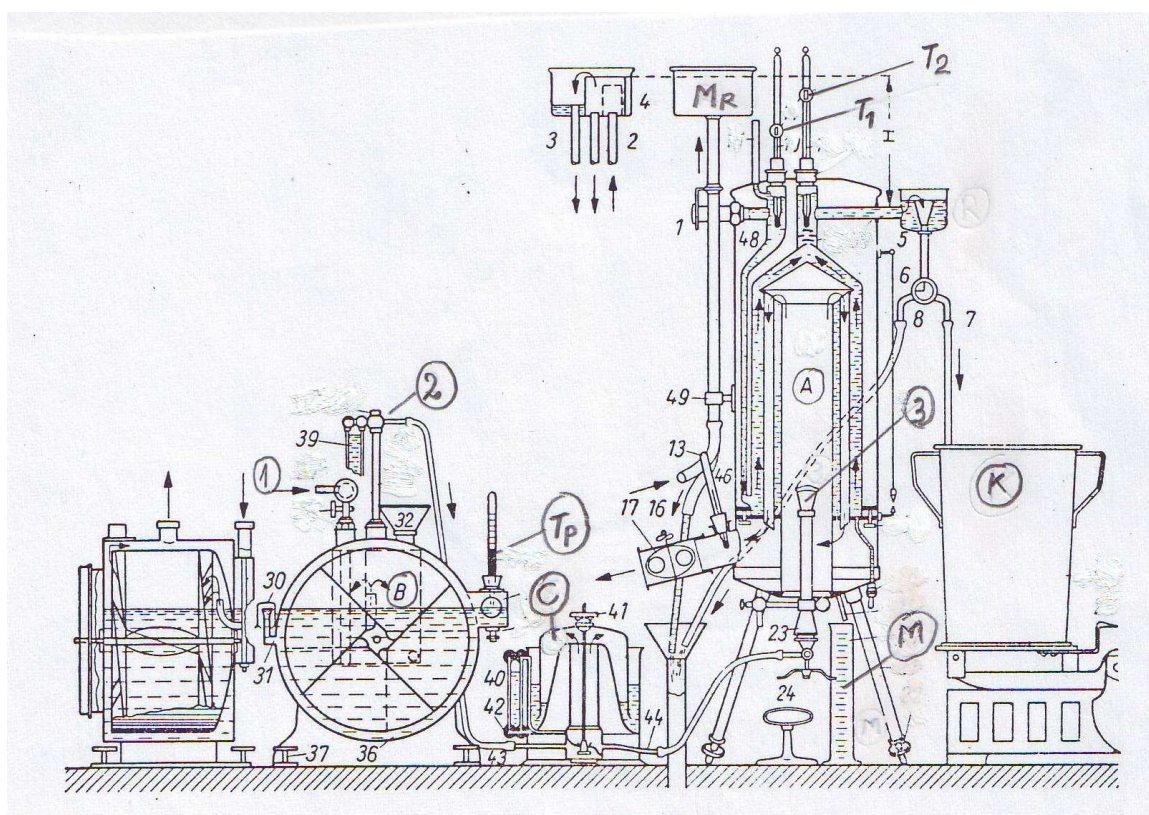
- Odredite gornju toplinsku vrijednost ili sagorijevnu toplinu, H_g, zadanog tekućeg goriva pomoću kalorimetra za tekuća goriva .
- Odredite donju toplinsku vrijednost ili ogrijevnu moć zadanom tekućem gorivu
- Ako zadano tekuće gorivo kojemu je određivana toplinska vrijednost, pokazuje elementarni sastav izražen u w(%): C = 84,0 %; H₂ = 10,0 %; S = 3,0%; O₂ = 1,8%; i N₂ = 1,2%. te ako gorivo sagorijeva u ložištu parnog kotla sa suhim zrakom pri čemu je početna temperatura goriva i zraka T = 298 K (25°C), a sagorijevanje se izvodi s teoretski potrebnim zrakom, odredite njegovu maksimalnu temperaturu plamena. Pretpostavite da su specifični toplinski kapaciteti plinovitih komponenti koje se nalaze u dimnom plinu, C_p, zadani kao prosječne vrijednosti za temperaturno područje T₁ - T (20 - 2400°C) i ako te vrijednosti iznose za : CO₂ = 26.802 J/mol, H₂O = 29.174 J/mol, N₂ = 27.326 J/mol, SO₂ = 25.778 J/mol i O₂ = 28.176 J/mol
- Na osnovu dobivenih rezultata procijenite kakvoću ispitivanog tekućeg goriva.

VJEŽBA

ODREĐIVANJE KALORIČNE ILI TOPLINSKE VRIJEDNOSTI PLINOVITIH GORIVA

Određivanje kalorične ili toplinske vrijednosti plinovitih goriva vrši se slično kao i određivanje toplinske vrijednosti tekućih goriva, u Junkersovom kalorimetru, pri čemu sagorijeva određeni volumen goriva, a nastali sagorjevni plinovi se hlade vodom. Iz temperaturne razlike ulazne i izlazne vode kojom se hladi kalorimetar te iz mase ili volumena protekle vode kroz kalorimetar izračunava se toplinska ili kalorična vrijednost plinovitog goriva. Sagorijevni plinovi se pri tome ohlade na sobnu temperaturu.

Schema aparatura za određivanje kalorične vrijednosti plinovitih goriva po Junkersu prikazana je na sl.10.



Sl.10. Shematski prikaz aparature za određivanje toplinske vrijednosti plinovitih goriva

Aparatura se sastoji od kalorimetra (A), regulatora tlaka (C) i plinske ure (B). Plin koji se analizira ulazi u plinsku uru kod (1), a izlazi kod (2), zatim prolazi kroz regulator tlaka (C) do plamenika (3), koji je postavljen u kalorimetru gdje gorivo sagorijeva. Prolaskom kroz plinsku uru u kojoj se nalazi voda, gorivo koje sagorijeva je ovlaženo, a temperatura vode u plinskoj uri mjeri se termometrom (T_p). Zrak potreban za sagorijevanje također se ovlažuje prolazom kroz ovlaživač zraka, koji ima zadatak da održava konstantnu vlažnost zraka. Zrak se tako zasićuje vodenom parom kod te temperature, pa se ova vlažnost uzima u obzir kod izračunavanja kalorične vrijednosti i preračunavanja rezultata na "normalne okolnosti".

Regulator tlaka ima zadatak da osigura jednolično sagorijevanje plina u kalorimetru. Na taj način su temperature izlazne vode ujednačenih vrijednosti, pa njihova izračunata srednja

vrijednost predstavlja srednju temperaturu izlazne vode, što ne bi bio slučaj kada bi plin nejednolično sagorijevao.

Voda za hlađenje sagorijevanih plinova dolazi iz malog rezervoara (M_R) i ulazi u vanjski dio kalorimetra, gdje cirkulira i hladi sagorijevne plinove. Ova voda se kod mjerenja sakuplja u posebnu posudu (K) i nakon mjerenja odredi se njena masa ili volumen. Kod svakog prolaza plina od 0,5 ili 1,0 dm³, pomoću preciznih termometara, T_1 i T_2 s podjelom 10^{-2} °C, očitavaju se temperature ulazne i izlazne vode.

Optimalna temperaturna razlika iznosi 10 -12 °C (regulira se protokom vode). Kod veće temperaturne razlike, nastaju veći gubici topline u okolinu. Da bi sagorijevanje goriva u kalorimetru bilo potpuno koriste se odgovarajuće dizne na plameniku (za kaloričnija goriva otvor dizne manji). Ako gorivo sagorijeva s nedovoljnom količinom zraka plamen je svjetleći.

Nakon što se vodom napuni rashladni sustav, tj. vanjski dio kalorimetra u njega se postavlja plamenik. Plin sagorijeva u kalorimetru i kad se uspostavi ravnotežno stanje tj. kada temperature ulazne i izlazne vode postanu konstantne te nakon što kondenzirana voda sagorijevnih plinova konstantno kaplje iz dna kalorimetra u postavljenu menzuru (M), može se započeti s mjerenjem.

Masa ili volumen sagorijevne vode određuje se sagorijevanjem 60 dm³ plina, dok se za određivanje kalorične vrijednosti sagorijeva 3-10 dm³ plina, već prema kaloričnoj vrijednosti samog plina, tako da se u kalorimetru razvija cca 4 kJ/h toplinske energije.

Prije početka i nakon završetka mjerenja utvrđuje se temperatura i tlak plina, te barometarski tlak. Kalorična ili toplinska vrijednost plina izražava se u kJ/Nm³.

Gornja kalorična ili toplinska vrijednost plinovitih goriva izračunava se primjenom jednadžbe

$$H_g = \frac{4,186 \cdot W}{V} \cdot \Delta T, \text{ (kJ/m}^3\text{)}$$

gdje je:

W – masa rashladne vode, koja je protekla kroz kalorimetar, izraženo u gramima

V- volumen sagorjelog plina, (dm³)

ΔT – razlika temperature vode na ulazu i izlazu iz kalorimetra, (°C)

Donja toplinska ili kalorična vrijednost plinovitog goriva izračunava se iz jednadžbe:

$$H_d = H_g - r$$

gdje je:

r – toplina isparavanja kondenzirane vode u kJ/m³, koja nastaje spaljivanjem 1 m³ plina, a izračunava se iz izraza:

$$r = \frac{2,45 \cdot k \cdot 1000}{V} \text{ kJ/m}^3$$

u kojoj je:

2,45 – toplina isparavanja 1g kondenzirane vode od 0°C u paru 0°C, kJ/g

k – masa kondenzirane vode izražena u g, a nastala sagorijevanjem volumena plina V dm³

1000 - faktor odnosa veličine m³ prema dm³

Da se toplinska ili kalorična vrijednost izrazi za suhi plin sveden na N.O. u kJ/Nm³ potrebno je provesti preračunavanje, uvođenjem faktora F_R , koji se može izraziti kao:

$$F_R = \frac{1013,25}{273} \cdot \frac{273 + T_p}{P_o + p_n - S}$$

gdje je:

T_p - temperatura plina u plinskoj uri, °C

S - tenzija vodene pare u h Pa, kod temperature plina T_p

P_n - pretlak plina na manometru kod regulatora tlaka u h Pa

P_o - očitani barometarski tlak sveden (reduciran) na 0°C

Očitani barometarski tlak sveden (reduciran) na 0°C, P_o , izračunava se po jednadžbi

$$P_o = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} P_t$$

gdje je:

P_t - tlak očitani na barometru, u hPa

α - koeficijent rastezanja žive = 0,000181

β - koeficijent linearnog rastezanja stakla = 0,0000085

Praktički je P_o skoro jednako P_t , odnosno nešto manji, tako da se za određene temperaturne intervale može uzeti slijedeća korekcija kako bi se iz P_t dobilo:

za temperaturu od 5 do 13°C, $P_o = (P_t - 1,33)$ hPa

od 13 do 21°C, $P_o = (P_t - 2,66)$ hPa

od 21 do 29°C, $P_o = (P_t - 4,00)$ hPa

od 29 do 35°C, $P_o = (P_t - 5,33)$ hPa

Napomena: kako se barometarski tlak očitava u mm Hg na barometru, kao i tenzija vodene pare, to je zbog primjene SI – jedinica potrebno mm stupca žive pretvarati u Pa, (1 mm Hg = 133,3 Pa ili 1,333 hPa).

Uzimajući u obzir faktor korekcije F_R , toplinska ili kalorična vrijednost plinovitog goriva, izražena po Nm^3 , iznosi

$$H_{g\ N.O.} = H_g \cdot F_R, \text{ kJ/Nm}^3 \text{ i}$$

$$H_{d\ N.O.} = H_d \cdot F_R, \text{ kJ/Nm}^3.$$

Primjer određivanja toplinske vrijednosti plinovitih goriva Junkersovim kalorimetrom

Treba odrediti toplinsku ili kaloričnu vrijednost plinovitog goriva pomoću Junkersovog kalorimetra, ako je u kalorimetru ukupno spaljeno 60 dm³ toga plina pri čemu je nastalo 45 cm³ kondenzirane vode. Izvršena su dva eksperimenta pri čemu su srednje vrijednosti (kao aritmetička sredina) temperature ulazne vode, $T_{1(ul)1} = 15,000$ °C i izlazne vode $T_{2(iz)1} = 26,990$ °C za prvo mjerenje, a za drugo $T_{1(ul)2} = 14,460$ °C i $T_{2(iz)2} = 28,880$ °C. Termometri s kojima

je mjerena temperatura vode , prije paljenja plina pokazivali su istu temperaturu rashladne vode pa nije potrebna korekcija. Razlika temperature u prvom mjerenju iznosi

$$\Delta T(I) = T_{2(iz)1} - T_{1(ul)1} = (26,990 - 15,000) \text{ }^\circ\text{C} = 11,990 \text{ }^\circ\text{C}, i$$

$$\Delta T(II) = T_{2(iz)2} - T_{1(ul)2} = (28,880 - 14,460) \text{ }^\circ\text{C} = 14,420 \text{ }^\circ\text{C}, i$$

Kod prvog mjerenja, masa protekle vode je $W_1 = 2255 \text{ g}$ i volumen sagorjelog plina je $V_1 = 6 \text{ dm}^3$

Kod drugog mjerenja, masa protekle vode je $W_2 = 1876 \text{ g}$ i volumen sagorjelog plina je $V_2 = 6 \text{ dm}^3$

Rješenje

Gornja toplinska vrijednost određuje se iz izraza

$$H_g = \frac{4,186 \cdot W}{V} \cdot \Delta T, \text{ (kJ/m}^3\text{)}$$

Za I. mjerenje
$$H_g = \frac{4,186 \cdot 2225}{6} \cdot 11,990 \text{ (kJ/m}^3\text{)} = 18863,126 \text{ kJ/m}^3$$

Za II. mjerenje
$$H_g = \frac{4,186 \cdot 1876}{6} \cdot 14,420 \text{ (kJ/m}^3\text{)} = 18873,221 \text{ kJ/m}^3$$

Srednja vrijednost
$$H_{g(sr)} = 18868,173 \text{ kJ/m}^3$$

Donja toplinska vrijednost određuje se iz $H_d = H_g - r$, gdje se r izračunava iz

$$r = \frac{2,45 \cdot k \cdot 1000}{V} \text{ kJ/m}^3$$

Vrijednost k određuje se kao $k = \frac{k'}{60} = \frac{45}{60}$ iz toga slijedi da je

$$r = \frac{2,45 \cdot \frac{45}{60} \cdot 1000}{6} = 306,25 \text{ kJ/m}^3$$

$$H_d = (18868,173 - 306,25) \text{ kJ/m}^3$$

$$H_d = 18561,92 \text{ kJ/m}^3$$

Prilike pod kojima je plin ušao u kalorimetar bile su :

- temperatura plina u plinskoj uri, $T_p = 16 \text{ }^\circ\text{C}$
- tenzija vodene pare u h Pa, kod temperature plina T_p , $S = 18,129 \text{ hPa}$
- pretlak plina na manometru kod regulatora tlaka u hPa, $P_n = 20 \text{ hPa}$
- očitani barometarski tlak, $P_t = 1000 \text{ hPa}$, sveden (reduciran) na 0°C , je $P_o = (P_t - 2,66) \text{ hPa}$, tj. $P_o = 997,34 \text{ hPa}$

Da se toplinska vrijednost izrazi za suhi plin sveden na standardne uvjete, (S.U) ili normalne okolnosti dobivene vrijednosti treba pomnožiti s faktorom F_R , koji se prikazuje kao

$$F_R = \frac{1013,25}{273} \cdot \frac{273 + T_p}{P_o + p_n - S} = \frac{1013,25}{273} \cdot \frac{273 + 16}{997,34 + 20,0 - 18,129}$$

$$F_R = 1,0713$$

Prema tome gornja toplinska vrijednost plina svedena na N.O. je

$$H_{g\text{ N.O.}} = H_g \cdot F_R$$

$$H_{g\text{ N.O.}} = 18868,173 \cdot 1,0713 \text{ kJ/Nm}^3$$

$$H_{g\text{ N.O.}} = \mathbf{20213,473 \text{ kJ/Nm}^3}$$

Donja toplinska vrijednost suhog plina i na N.O svedene uvjete bit će

$$H_{d\text{ N.O.}} = H_d \cdot F_R$$

$$H_{d\text{ N.O.}} = 18561,92 \cdot 1,0713 \text{ kJ/Nm}^3$$

$$H_{d\text{ N.O.}} = \mathbf{19885,385 \text{ kJ/Nm}^3}$$

Zadatak

a) Odredite gornju toplinsku vrijednost ili sagorijevnu toplinu, H_g , zadanog plinovitog

goriva pomoću kalorimetra za plinovita goriva .

b) Odredite donju toplinsku vrijednost ili ogrijevnu moć zadanog plinovitog goriva

c) Na osnovu dobivenih rezultata procijenite kakvoću ispitivanog plinovitog goriva.

4. PROCESI I POSTUPCI OPLEMENJIVANJA KRUTIH GORIVA

FIZIKALNO-MEHANIČKI POSTUPCI OPLEMENJIVANJE GORIVA

Fizikalno - mehaničko oplemenjivanje krutih goriva podrazumijeva fizičke procese tj. operacije, kojima se gorivo (ugljen) koncentrira, i kojima se smanjuje sadržaj inertnih primjesa u njemu ili se gorivu daje bolji tehnički oblik.

Postupci ovakvog oplemenjivanja zasnivaju se na razlikama nekih fizikalnih veličina goriva (ugljena) i mineralnih tvari primjesa koje se nalaze u njemu (razlike gustoće, kvašenje, oblik i veličina komada, te koeficijent trenja).

U ovu grupu postupaka može se ubrojiti i miješanje različitih vrsta goriva (ugljena) u cilju dobivanja mješavina željenih svojstava, kao i briketiranje čime se željenom komadu određene veličine može povećati sadržaj ugljene tvari.

KEMIJSKO OPLEMENJIVANJE GORIVA

Kemijsko oplemenjivanje podrazumijeva primjenu kemijskih procesa čime se kakvoća krutog goriva podiže na određenu veću razinu. Ono može biti izvedeno karboniziranjem ili suhom destilacijom, hidrogeniranjem i rasplinjavanjem. Kemijsko oplemenjivanje krutih goriva ima za cilj dobivanje kvalitetnijih goriva i sirovina za kemijsku industriju.

VJEŽBA

OPLEMENJIVANJE KRUTIH GORIVA PROCESIMA RASPLINJAVANJA

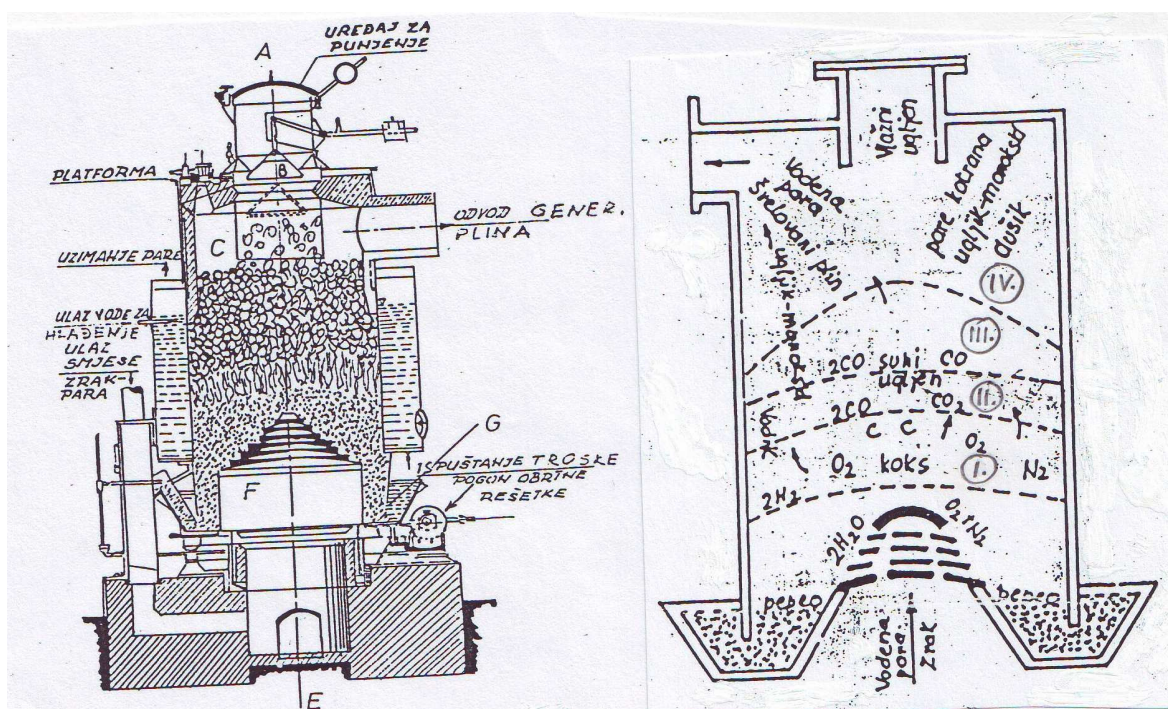
Rasplinjavanje krutih goriva predstavlja proces pretvorbe gorivih sastojaka iz goriva u gorive plinove s najvećim mogućim sadržajem toplinske energije ili u plinove određenog sastava, a negorivih sastojaka u trosku.

Proces rasplinjavanja izvodi se u plinskim generatorima, čime se dobiva plinovito gorivo, koje pokazuje niz prednosti kod primjene u odnosu na kruto.

Ovaj proces dolazi u obzir onda kada kruto gorivo nije pogodno za direktno loženje ili za suhu destilaciju (slabija kvaliteta) i onda kada se žele proizvesti plinovi određenog sastava. U svakom slučaju dobiveno plinovito gorivo ima manji sadržaj topline od izvornog krutog goriva.

Postupci i uvjeti rada plinskih generatora za rasplinjavanje krutih goriva ovise o uporabi dobivenih generatorskih plinova. Ako se generatorski plin koristi za loženje tada treba da ima visoku toplinsku vrijednost, tj. sadržaj topline i visoku temperaturu sagorijevanja, dok plinovi za sintezu trebaju određeni sastav i ne smiju sadržavati katalitičke otrove i onečišćenja.

Proces rasplinjavanja može biti izveden pomoću zraka, vodene pare i/ili zraka i vodene pare zajedno, pa se ovisno o tome rasplinjavanjem krutog goriva mogu dobiti i različiti generatorski plinovi (zračni, vodeni ili miješani). Plinski generator prikazan je shematski na sl. 11.



Sl.11. Shematski prikaz plinskog generatora.

Prema procesima koji se odvijaju u plinskom generatoru, tj. u njegovom prostoru, moguće je razlikovati i uočiti pojedine različite reakcijske zone kao što su: zona oksidacije zona redukcije zona suhe destilacije i zona sušenja.

U zoni oksidacije (I) gorivo potpuno sagorijeva s kisikom iz zraka, čime se oslobađa toplina sagorijevanja i postiže temperatura oko 1200 °C. Osnovna reakcija oksidacije prikazuje se jednadžbom



U zoni redukcije (II) koja se nalazi iznad zone oksidacije vrši se rasplinjavanje krutog goriva . Reakcija se može opisati Boudouard -ovom reakcijom



koja je jako endotermna i koja se odvija ako je zadovoljena visoka temperatura od oko 1100 °C, što se održava zonom oksidacije u plinskom generatoru.

U zoni suhe destilacije (III) vrši se isplinjavanje sastojaka ugljena . Ova zona se često naziva i zona švelovanja ili zona isplinjavanja kod nižih temperatura ,250- 500 °C ..

U zoni sušenja (IV) koja se nalazi pri vrhu plinskog generatora i u kojoj je temperatura oko 180 - 230 °C gorivo se suši.

Osim klasične izvedbe plinskih generatora, danas su u primjeni i plinski generatori koji rade u tzv. "fluidiziranom" stanju , kao npr. izvedbe Winkler-ovog plinskog generatora, gdje se mogu rasplinjavati i kruta goriva slabijih kakvoća.

Rasplinjavanje krutog goriva u izvedbi klasičnog plinskog generatora sastoji se u tome da se kruto gorivo koje se rasplinjuje uvodi u njega na njegovom vrhu, a zrak ili zrak i vodena para zajedno ili odvojeno , ovisno o vrsti generatorskog plina koji se želi proizvesti procesima rasplinjavanja, uvode se na njegovom dnu. Nastali generatorski plin izvodi se iz prostora na samom njegovom vrhu, odmah ispod prostora za punjenje.

Upuhivanje zraka i/ili zraka i vodene pare vrši se ravnomjerno preko raspršivača u području zone oksidacije , čiji se položaj i visina prate pomoću čelične šipke koja se postavlja kroz određeni otvor, rupicu na vrhu generatora i koja doseže do njegovog dna.

Visina zone oksidacije određena je visinom užarenog dijela čelične šipke. Visina zone oksidacije ne smije biti previsoka, jer se time smanjuje najvažnija zona u plinskom reaktoru, tj. zona redukcije u kojoj se odvija Boudouardova ravnotežna reakcija, odnosno zona rasplinjavanja i pretvorbe krutog goriva u plinovito stanje.

Gorivo koje se rasplinjava (ugljen) treba da je komadasto i što jednoličnije granulometrijske slike, bez prašine, kako bi se osigurali najpovoljniji uvjeti kako za prolaz zraka tako i za odvijanje pojedinih procesa u pojedinim zonama plinskog generatora.

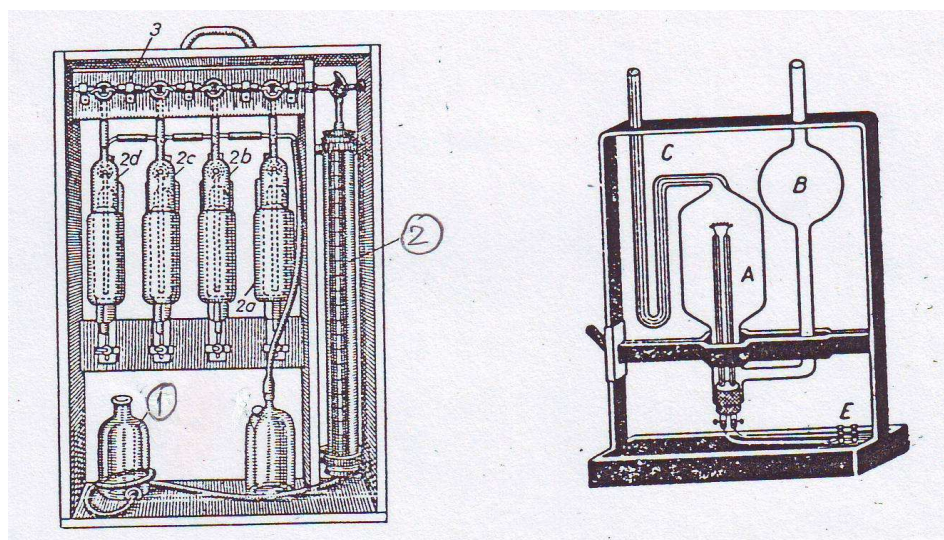
Kontrola kvalitete dobivenog generatorskog plina a time i uspješnost procesa rasplinjavanja u plinskom generatoru vrši se njegovom analizom na sadržaja pojedinih plinskih sastojaka.

Analiza generatorskog plina

Analiza obuhvaća određivanje CO₂, C_nH_m , O₂, CO, H₂, CH₄ i N₂, ponekad se određuje i sumpor, vodena para, prašina, katran, benzen, te kalorična moć i gustoća.

Kao zaporna tekućina kod analize plina upotrebljava se 20% vodena otopina NaCl, zakiseljena s H₂SO₄ uz dodatak nekoliko kapi metiloranža. Sama analiza izvodi se u aparatima koji su sastavljeni od jedne (ili dvije) birete, te nekoliko apsorpcijskih pipeta, koje su spojene u jednom okviru. Ovi aparati mogu imati jedan ili dva uređaja za spaljivanje i izgaranje (mirno ili eksplozivno), vodika i metana. Potrebni dijelovi su međusobno spojeni kratkim gumenim cijevima, koje treba često mijenjati. Spojena mjesta moraju biti tako izvedena da ne propuštaju plinove. Postoji čitavi niz ovakvih aparata koje proizvode različiti proizvođači.

Na slici.12. prikazan je jedan jednostavniji aparat za analizu generatorskih plinova po Orsat-Kleineu, koji ima pipetu za spaljivanje po Winkler-Dennisu.



a) Orsat aparat

b) Pipeta po Winkler - Dennisu

Sl.12. Shematski prikaz Orsat-aparata za analizu dimnog plina s pipetom za spaljivanje po Winkler-Dennisu.

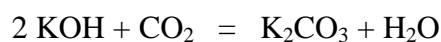
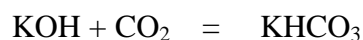
Uzorak plina se uzima iz cijevi za izlaz generatorskog plina, pomoću aspiratora. Pri uzimanju uzorka treba paziti da u posudu za hvatanje plina ne uđe zrak. Također pomoću samog plina prethodno treba iz spojenih cijevi istjerati zrak.

Kako na točnost analize plina bitno utječe promjena temperature, to aparati, zaporna tekućina, uzorak plina i reagensi treba da poprime temperaturu okoline prije početka same analize. Promjena temperature od 10°C mijenja volumen plina za cca 3,5%. Da se izbjegnu znatnije promjene temperature, često su birete s plinom u tzv. "vodenom plaštu". Volumen plinova ne smije se očitavati odmah nakon izvedene apsorpcije, već treba sačekati oko 2 minute da se zaporna tekućina ocijedi sa stijenki birete.

Iz posude za hvatanje plina, pomoću nivo posude (1) napuni se bireta (2) ispitivanim plinom. Nakon toga se vrši analiza plina apsorpcijom u pogodnim sredstvima. Na osnovu razlike volumena prije i poslije apsorpcije odredi se sadržaj pojedine komponente. Na vježbama će se vršiti određivanje CO₂, O₂, CO, te H₂ i CH₄.

Određivanje CO₂

Ugljik (IV) oksid ili CO₂ određuje se apsorpcijom u KOH. Otopina KOH pripremi se otapanjem 100g KOH u 200 cm³ vode. Apsorpcijska sposobnost ovakve otopine je da 1 cm³ može sigurno apsorbirati 4cm³ CO₂, a također i brzina apsorpcije je velika. Reakcije apsorpcije mogu se izraziti kao:



Ugljik (IV) oksid, CO₂, se dobro apsorbira i u NaOH, međutim, zbog slabe topljivosti NaHCO₃ koji bi mogao začepiti kapilarne cijevi apsorpcijske posude, ne upotrebljava se za ove svrhe.

Osim CO₂, KOH apsorbira Cl₂, HCl, H₂S i SO₂, ali za čitavi niz tehničkih analiza odijeljeno određivanje tih plinova ne dolazi u obzir.

Određivanje O₂

Kod određivanja kisika u generatorskom plinu koristi se alkalna otopina pirogalola ili alkalna otopina natrijeva hidrosulfita. Alkalna otopina pirogalola priprema se otapanjem 200g KOH u 150 cm³ vode, te u 100 cm³ ove otopine doda se 15g pirogalola. 1 cm³ pripremljene otopine može apsorbirati 12 cm³ kisika, ali ispod 12°C opada apsorpcijska moć otopine pirogalola. Temperatura kod apsorpcije treba da je najmanje 15°C.

Pirogalol se vrlo lako oksidira i na taj način veže kisik, zbog čega se tekućina oboji smeđe ili crno. Apsorpcijsko sredstvo treba čuvati dobro zatvoreno, da ne dolazi u doticaj sa zrakom, da se ne kvari. Zbog toga se preporuča da se češće pripremaju manji volumeni svježih otopina.

Odjeljivanje CO

Ugljik (II) oksid ili ugljični monoksid, (CO), određuje se apsorpcijom u amonijakalnoj otopini Cu(I) klorida ili kuproklorida. Ova otopina se priprema iz 200g CuCl koji se mučka u zatvorenoj boci s otopinom od 250g NH₄Cl i 750 cm³ vode. Na tri volumena dobivene otopine doda se 1 volumen konc. amonijaka. Otopina je plava, stvoreni talog se odfiltrira ili se otopina odjeli od taloga dekantacijom. U otopinu se stave spirale bakrene žice, koja djeluje reduktivno, tako da je bakar u otopini stalno u kupro-obliku. Kod apsorpcije nastaje adicijski spoj, karbonil-kupro-klorid $[Cu(H_2O)(CO)]Cl$.

Prije uvođenja plina u otopinu kupro-klorida mora biti uklonjen kisik, acetilen i teški ugljikovodici. Apsorpcijska moć otopine je dosta mala jer se otopina brzo kvari, pa je dobro, za svaku sigurnost, upotrebljavati redom dvije otopine, najprije stariju onda svježiju. U točnim analizama treba nakon apsorpcije CO iz zaostalog plina ukloniti pare amonijaka ispiranjem plina u razrijeđenoj H₂SO₄.

Tijekom rada s plinovima koji sadrže CO treba voditi računa, da je CO jaki krvni otrov i da koncentracija od 0,01 vol.% već izaziva trovanje. Udisanje zraka koji sadrži 0,05 vol.% može dovesti do smrti, a koncentracija 0,5 vol.% izaziva smrt već za 5-10 minuta. Opasnost od CO je to veća jer je plin bez boje, okusa i mirisa, pa se njegova prisutnost u zraku ne može osjetiti.

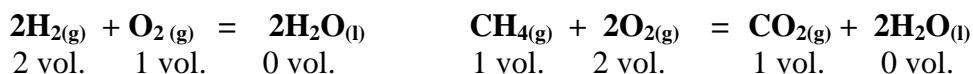
Određivanje vodika i metana

Nakon određivanja CO₂, O₂ i CO u generatorskom plinu se odjeljuje vodik i metan. Zaostalom plinu u bireti nakon određivanja CO₂, O₂ i CO doda se cca 20 cm³ kisika (kisik se dodaje iz boce pod tlakom od 15,0 Mpa, 150 bara), i zraka da volumen plina u bireti ponovno iznosi točno 100 cm³.

Kisik se dodaje radi boljeg spaljivanja, a zrak da spaljivanje ne bude previše naglo (N₂ iz zraka smanjuje koncentraciju O₂ u smjesi plina). Iz birete se pomoću nivo posude u pipetu za spaljivanje po Winkler-Dennisu, uvodi toliko plina da se Pt-spirala ne nalazi u zapornoj tekućini već u plinu i uključi struja. Struja se uvodi preko otpornika, pomoću kojeg se može po potrebi regulirati temperatura platinske spirale (njena usijanost). Spaljivanje se vrši veoma oprezno (povremeno se uključuje i isključuje struja). Kod prvog uključivanja struje prestane se s uvođenjem plina u pipetu, a zatim se plin uvodi veoma polagano. U protivnom može doći do naglog zapaljenja plina – eksplozije, koja može izbaciti čep pipete ili čak oštetiti pipetu. Nakon potpunog spaljivanja plina i ohlađenja pipete, plin se pomoću nivo posude vrati u biretu, sačeka oko 2 minute da se tekućina ocijedi sa stijenke birete i očita smanjenje volumena (kontrakcija volumena) nastalo spaljivanjem vodika i metana.

Nakon toga plin uvodimo u pipetu s KOH gdje se apsorbira CO₂, koji je nastao spaljivanjem metana. Plin se ponovo vraća u biretu gdje mu se očita volumen nakon apsorpcije, te se tako odredi smanjenje volumena zbog spaljenog metana.

Spaljivanjem H₂ i CH₄ nastaje voda i CO₂ prema slijedećim jednažbama:



Nakon ohlađivanja pipete za spaljivanje, voda se nalazi u tekućem stanju i zaostaje zajedno sa zapornom tekućinom, tako da je njen volumen zanemarljiv.

Iz reakcije sagorijevanja vodika vidi se da iz dva volumena H₂ i jednog volumena O₂, nastaje voda u tekućem stanju, dakle, nestaje 3 volumena plina tj. kontrakcija volumena V_k iznosi 3 volumena, a od toga je ²/₃ toga volumena je vodik, pa je:

$$V(\text{H}_2) = \frac{2}{3} V_k$$

odnosno

$$V_k = \frac{3}{2} V(\text{H}_2).$$

Iz reakcije sagorijevanja metana, CH₄, također se vidi, da iz 1. vol. CH₄ i 2 vol. O₂ nastaje spaljivanjem 1 vol. CO₂. Dakle, iz ove reakcije spaljivanja kontrakcija volumena je jednaka 2 volumena, a polovica ove kontrakcije je volumen uzetog metana. Prema tome je:

$$V(\text{CH}_4) = V(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} V_k$$

$$V_k = 2V(\text{CH}_4).$$

Dakle, da bi odredili sadržaj H₂ i CH₄ u ispitivanom plinu potrebno je registrirati kontrakciju volumena nakon spaljivanja u pipeti V_k, zatim kontrakciju volumena nakon apsorpcije CO₂ u lužini, tj. V_(CO₂). Tako npr. ako u uzetoj smjesi ima x volumena H₂ i y volumena CH₄, može se prikazati da :

za x volumena H₂ kontrakcija volumena, V_k, iznosi 3/2 x, i

za y volumena CH₄ kontrakcija volumena, V_k, iznosi 2y.

Tada je ukupna kontrakcija volumena

$$V_k = 3/2 x + 2y.$$

Kako iz y vol. CH₄ nastaje y vol CO₂, to je:

$$y = V_{(\text{CO}_2)} = V_{(\text{CH}_4)}.$$

Iz toga slijedi da je:

$$x = V_{(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} [V_k - 2V_{(\text{CO}_2)}].$$

Tako provedenim mjerenjima, može se izvršiti analizu generatorskog plina i na osnovu nje procijeniti uspješnost provedbe procesa rasplinjavanja i ciljane proizvodnje generatorskog plina, bilo kao energenta ili kao sirovine za provedbu željene sinteze.

Primjer analize generatorskog plina uz određivanje sadržaja metana i vodika

Dobiveni generatorski plin analizom 100,0 cm³ analiziranog plina Orsatovim aparatom pokazuje.

Nakon apsorpcije u KOH u bireti je 98,0 cm³, tj. (100-98) cm³ = 2 cm³ CO₂ = 2,0 % CO₂
Nakon apsorpcije u pirogalolu(98-97,5) cm³ = 0,5 cm³ O₂ = 0,5 % O₂
Nakon apsorpcije u kuprokloridu (97,5-69)cm³ = 28,5cm³ CO = 28,5%CO

Zaostali neapsorbirani plin u mjernoj bireti iznosi 69,0 cm³. Od tog plina u pipetu po Winkler-Denisu uzeto 15 cm³ pomiješano s 83 cm³ zraka, što zajedno čini plinsku smjesu od (15 + 83) = 98 cm³

Nakon spaljivanja u pipeti te hlađenja i vraćanja plina u biretu, volumen u bireti je 74 cm³, što znači da je ukupna kontrakcija volumena V_k = (98-90)cm³ = 8 cm³.

Ova kontrakcija volumena odgovara volumenu prisutnog H₂ u generatorskom plinu i vodika u metanu, koji je s kisikom preveden u vodu iz 15 cm³ spaljenog plina.

Nakon apsorpcije u KOH, volumen u bireti je 73 cm³, kontrakcija volumena koja odgovara volumenu CO₂ nastalom iz prisutnog metana, iznosi (74- 73) = 1,0 cm³ i odgovara V_{CO₂} u 15 cm³ spaljenog generatorskog plina.

Volumen metana u svih 69 cm³ zaostalog plina nakon određivanja CO₂, O₂ i CO u 100 cm³ generatorskog plina, bit će

$$y = V_{(\text{CO}_2)} = V_{(\text{CH}_4)} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot 69}{15} = \frac{1,0 \cdot 69}{15} = 4,6 \text{ cm}^3$$

Sadržaj metana u generatorskom plinu je 4,6%,

Sadržaj vodika u 15 cm³ bit će

$$x = V_{(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} [V_k - 2V_{(\text{CO}_2)}] = \frac{2}{3} (8,0 - 2 \cdot 1) = 3,93 \text{ cm}^3$$

Vodik u svih 69 cm³ iznosi V_{H₂} = 3,93 · $\frac{69}{15}$ = 18,1 cm³

Prema tome sadržaj vodika u generatorskom plinu iznosi 18,1 %

Sadržaj dušika u generatorskom plinu uz pretpostavku da je sadržaj svih drugih ugljikovodika zanemarljiv i da su određivanjem pribrojani metanu iznosi

$$w\%(\text{N}_2) = 100 - \Sigma(\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2) = 100 - \Sigma(2,0 + 0,5 + 28,5 + 4,6 + 18,1) = 46,3 \%$$

Sadržaj dušika u generatorskom plinu iznosi 46,3 %.

Zadatak:

- Provedite postupak oplemenjivanja zadanog krutog goriva (koks, polukoks, ugljen) potpunim rasplinjavanjem u plinskom generatoru uz zadane uvjete rada (rasplinjavanje samo zrakom, zrakom i vodenom parom ...).
- Izvršite analizu dobivenog generatorskog plina.
- Na osnovu dobivenih rezultata procijenite kakvoću dobivenog generatorskog plina te uspješnost postupka rasplinjavanja.

REAKCIJE U HETEROGENIM SUSTAVIMA KOD TERMIČKIH RAZLAGANJA I REAKCIJA STVARANJA SILIKATNIH I SLIČNIH MATERIJALA

A. PROCESI TERMIČKIH RAZLAGANJA

Termička razlaganja - predstavljaju procese razlaganja složenih spojeva na jednostavnije spojeve, molekule ili atome, a do kojih dolazi termičkom obradom ili zagrijavanjem početnog materijala ili sirovine. To su procesi kojima se vrši istjerivanje jedne ili više komponenti iz sastava krutog materijala u obliku plina ili pare.

Temperatura termičkog razlaganja, tj. temperatura pri kojoj plinovita ili parna faza izlaze iz reakcijskog sustava ovisi o načinu na koji je plinska ili parna faza vezana u materijalu koji se termički razlaže. Ako je plinovita ili parna faza vezana kao voda, H_2O , govori se o procesima dehidracije i dehidroksilacije. U slučaju razlaganja metalnih oksida plinska ili parna faza je kisik, O_2 , a u slučaju razlaganja karbonata plinska faza je CO_2 .

U industrijskoj praksi, kod dobivanja vezivnog gipsa posebno značenje imaju procesi dehidracije, a kod prerade boksita i glina u cilju dobivanja različitih vatrootalnih te keramičkih materijala značajni su procesi dehidracije i dehidroksilacije, dekarbonatizacije (kalcinacije).

Procesi termičkih razlaganja karbonata ili dekarbonatizacije kao osnovni procesi, mogu biti procesi dobivanja konačnog proizvoda, kao kod dobivanja vapna, CaO , gdje isto služi kao zračno ili nehidraulično vezivo ili pak kao važna i jeftina kemikalija.

Procesi dekarbonatizacije, isto tako mogu biti osnovni procesi pripreme faze kojima se stvara vapno, CaO , i to kao intermedijarni spoj, reakcijska komponenta. Ovako stvoreno vapno, CaO , se dalje termički obrađuje kod visokih temperatura gdje u reakcijskom sustavu sudjeluje u procesima sintriranja i stvaranja tehničkih važnih silikata, a što je posebno značajno kod dobivanja hidrauličnih veziva, kao što je silikatni ili portland cement, ili pak u procesima dobivanja tehničkog stakla procesima taljenja.

Za provedbu procesa termičkih razlaganja posebnu važnost ima temperatura razlaganja. Ona ovisi o načinu na koji je plinska komponenta vezana u sastavu toga materijala koji se termički razlaže.

Ako je plinska faza vezana pravom kemijskom vezom, ravnotežno razlaganje je monovarijantno (npr., razlaganje karbonata i kristaliziranih hidroksida).

Reakcije razlaganja postaju spontane, tj. idu same od sebe, tek onda kada se prekorači vrijednost temperature razlaganja, što onda omogućuje i industrijsku primjenu za dobivanje ili nastajanje željenog konačnog proizvoda, odnosno željene reakcijske komponente u reakcijskom sustavu.

PROCESI TERMIČKIH RAZLAGANJA KARBONATA I DOBIVANJE VAPNENOG VEZIVA

RAZLAGANJE VAPNENCA I DOBIVANJE VAPNA

Reakcija dobivanja vapna, tj. dekarbonatizacija (kalcinacija) vapnenca, koji se uglavnom sastoji iz CaCO_3 , može se jednostavno prikazati jednadžbom:



Ravnoteža ove reakcije može se prikazati kao

$$K_p = p_{\text{CO}_2},$$

Kako svakoj temperaturi odgovara točno određeni ravnotežni tlak, p_{CO_2} , koji se naziva i napon disocijacije karbonata, to je i

$$K_p = f(T).$$

Ovaj reakcijski sustav predstavlja jedan heterogeni sustav u kojem se proces termičke disocijacije karbonata i reakcije razlaganja odvijaju pod određenim uvjetima temperature i tlaka.

Vapnenac, CaCO_3 , djelovanjem visoke temperature se razlaže na vapno, CaO , i CO_2 . U početku u ovom dvokomponentnom reakcijskom sustavu postoje 3 faze i to 2 kondenzirane i 1 plinovita. Gibbsovo pravilo faza koje povezuje varijantnost sustava, S , s brojem faza, F , u ravnoteži, prikazuje se izrazom

$$F + S = K + 2$$

Varijantnost ili broj stupnjeva slobode, S , za ovaj sustav bit će

$$S = K + 2 - F$$

gdje je:

K - broj neovisnih komponenti

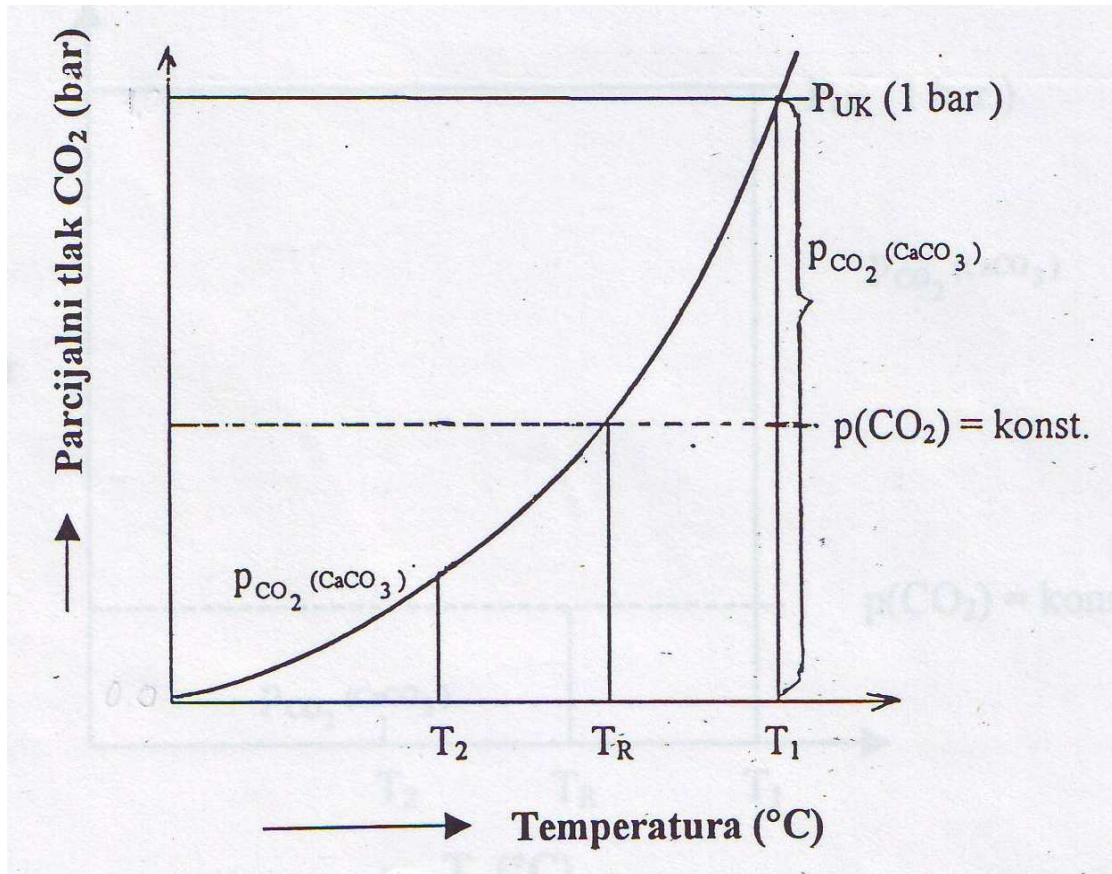
Iz ovog proizlazi da je broj stupnjeva slobode, $S = 2 + 2 - 3$, tj. $S = 1$, odnosno sustav je monovarijantan. Monovarijantnost sustava govori da ravnotežni tlak CO_2 ovisi samo o temperaturi, što se može izraziti kao

$$p_{\text{CO}_2} = f(T)$$

Kod 910°C ovaj ravnotežni tlak postiže vrijednost 0.101 MPa (1 bar). Zbog toga se kod proizvodnje vapna mora temperatura u peći održavati iznad 910°C , kako bi p_{CO_2} bio

veći od vanjskog atmosferskog tlaka koji iznosi 1 bar i kako bi se CaCO_3 potpuno razlagao pri čemu kao konačni produkt ostaje živo vapno, CaO .

Tehnološki procesi proizvodnje vapna mogu se izvoditi i izvode se pod određenim uvjetima sastava i tlaka atmosfere u peći, to se koristeći dijagram $p_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3) - t$ može naći temperatura i sastav plina pri kojima je moguća disocijacija. Proces termičke disocijacije i ishod ravnoteže kod takvih zadanih uvjeta gdje je $p_{\text{CO}_2} = \text{konst.}$ prikazan je grafički na sl.13.



Sl. 13. Ovisnost napona disocijacije karbonata o temperaturi

Iz dijagrama se vidi da će proces termičke disocijacije karbonata započeti kada temperatura u peći postigne vrijednost jednaku ili nešto veću od vrijednosti koja odgovara T_R . Sve dok temperatura u peći ne postigne vrijednost T_1 , kod koje je napon disocijacije karbonata jednak ukupnom vanjskom tlaku P_{UK} u reakcijskom sustavu postoje u ravnoteži karbonat, CaCO_3 , CaO i CO_2 . Kada se postigne T_1 ili nešto iznad te vrijednosti, napon disocijacije karbonata jednak je ukupnom tlaku, iz sustava iščezava CO_2 , CaCO_3 potpuno prelazi u CaO . Ova temperatura T_1 predstavlja temperaturu potpunog razlaganja ili kalcinacije, odnosno temperaturu termičkog vrenja karbonata.

Za slučaj da je $P_{UK} = 1 \text{ bar}$ (0.1 MPa), temperatura termičkog razlaganja vapnenca, ili temperatura termičkog vrenja, T_{KV} , za CaCO_3 , iznosi $910 \text{ }^\circ\text{C}$. U praksi se ova temperatura održava na znatno višem iznosu (1000 - 1200 $^\circ\text{C}$) i disocijacija kod ovih temperatura odvija se znatno brže nego što bi se odvijala da je temperatura u peći $910 \text{ }^\circ\text{C}$.

Niske temperature uvjetuju dobivanje slabo pečenog ili "nepečenog" vapna, a previsoke opet uvjetuju dobivanje tzv. "mrtvo pečenog" vapna koje se teško gasi. Najbolji kvalitet vapna dobiva se pečenjem kod temperatura 1000-1200°C.

U tehnološkom procesu proizvodnje i dobivanja vapna, vapno se proizvodi u vertikalnim ili rotacijskim pećima. U vertikalnim pećima klasične izvedbe, gdje je peć slična visokoj peći za dobivanje željeza, sirovina, vapnenac, se zagrijava gorivom bilo direktno ili indirektno, i sirovina je komadasti vapnenac određene granulacije.

U vertikalnim pećima posebne izvedbe, koje rade u tzv. "fluidiziranom stanju" sirovina se uvodi u obliku praha (vrlo usitnjena) i pomoću strujanja toplog plina (zrak i produkti sagorijevanja zajedno s CO₂ iz disocijacije karbonata) fluidizira i prevodi u zone s određenom temperaturom gdje se vrši kalcinacija i stvaranje vapna. Kao proizvod dobiva se vapno u obliku praha.

U rotacijskim pećima proces dobivanja vapna sličan je procesu dobivanja cementnog klinkera u industriji cementa.

Osnovna sirovina za proizvodnju vapna je prirodni kamen, vapnenac, koji je po svom kemijskom sastavu CaCO₃, sa sadržajem iznad 90 mas.% CaCO₃, a samo u neznatnim količinama sadrži primjese kao onečišćenja. Kao onečišćenja u vapnencu često se nalaze oksidi željeza, silicija i aluminijski.

Vapnenac je jedna od najrasprostranjenijih karbonatnih stijena u prirodi. Uglavnom je organskog podrijetla. Javlja se u svim geološkim formacijama. Ovisno o prisutnim primjesama vapnenac može biti i različito obojen tj. može biti bijel, žućkast, žut, sivkast, siv, smeđ do crn.

Prema sadržaju primjesa razlikuju se dolomitni vapnenci koji kao primjese sadrže dolomite, zatim vapnenci koji sadrže lapore, glinu, pijesak, itd.

Za proizvodnju vapna koristi se što je moguće čistije vapnence. Sirovina se po pravilu eksploatira u otvorenim kamenolomima s dnevnim kopom.

Priprema sirovine sastoji se u usitnjavanju na određenu veličinu komada ili zrna pomoću drobilica odnosno mljevenja u čeličnim mlinovima, što ovisi o primijenjenoj vrsti i izvedbi peći za kalcinaciju.

U slučaju prisutnih onečišćenja kao što su gline usitnjeni vapnenac se ispiru vodom, a zatim se klasira prosijavanjem. Vapnenac se peče, kod temperature 1000° do 1300°C.

Na pravilno odvijanje procesa i visinu temperature kod koje će se proizvoditi kvalitetno vapno utječu i dimenzije sirovog vapnenca koji ulazi u peć.

Ukoliko su komadi vapnenca veći, proces pečenja mora dulje trajati, odnosno temperatura u peći mora biti veća.

Temperatura u peći, te vrijeme pečenja s obzirom na dimenzije zrna vapnenca tj. granulometrijski sastav mogu se regulirati primjenom uvjeta rada (vakuum).

Osim granulometrijskog sastava i kemijski sastav sirovine utječe na uspješnost (ekonomičnost) te kakvoću dobivenog vapna.

Ukoliko vapnenac sadrži manje količine gline ona neće bitno utjecati na njegovu kakvoću, međutim, ako pak vapnenac sadrži više gline onda se govori o glinastim vapnencima koji prelaze u lapore ili tupinu kod kojih je iznos glinastih tvari i do 25 mas.%, pa i dobiveni produkt više nije živo vapno, CaO, već hidraulično vezivo sa svojstvima cementa.

Ukoliko sadržaj nečistoća ne prelazi 4 mas.%, dobiva se uz uvjete normalnog pečenja, tzv. "masno" vapno, koje ima izgled bijelih nepravilnih komada i koje naglo upija vodu zagrijavajući se i raspadajući u fini bijeli prah sastava Ca(OH)₂, tj. hidratizirano ili gašeno vapno. Hidratizirano ili gašeno vapno dodatkom daljnjih količina vode prelazi u vapnenu pastu ili vapneno tijesto.

Ukoliko vapnenac sadrži 5 - 6 mas.% gline dobiva se tzv. "mršavo" ili "posno" vapno, a iz vapnenca koji sadrži 6 - 22 mas.% gline dobiva se tzv. "hidraulično" vapno.

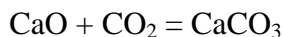
Prisutne primjese također utječu i na temperaturu disocijacije vapnenca. Izvjesne primjese djeluju tako da snižavaju temperaturu razlaganja, kao npr., SiO₂. Teoretsko objašnjenje ove pojave vezano je s kemijskim reakcijama i površinskim pojavama.

Osim primjesa kao što su glinene tvari ovisno o primjeni vapna, na sirovinu, a to je vapnenac postavljaju se i drugi određeni uvjeti u pogledu iznosa drugih tvari, kao što su primjese: P₂O₅, MgO, SiO₂, Fe₂O₃ itd. o čemu treba posebno voditi računa, kako bi proizvedeno vapno zadovoljilo svoju primjenu za određenu namjenu.

Samo vapno, kao industrijski proizvod uglavnom sadrži CaO. Ono se osim kao vezivo, tj. građevno vapno često koristi i kao jedna od najjeftinijih kemikalija za druge industrijske i ine svrhe.

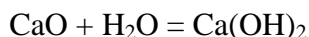
HIDRATACIJA VAPNA I DOBIVANJE VAPNENOG VEZIVA

Samo vapno, kao industrijski proizvod uglavnom sadrži CaO, a kao građevno vapno predstavlja izrazito zračno ili nehidraulično vezivo. Kao vezivo kod pripreme morta ili maltera, vapno se najčešće dozira u masenom iznosu prema pijesku (agregat ili punilo) u omjerima ; vapno : pijesak = 1:2,5 zatim 1:3 i 1:4. Vapneno malterno vezivo stvrdnjava na zraku i svoja vezivna svojstva iskazuje realizacijom uvjeta za provedbu reakcije;

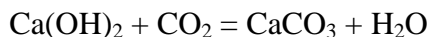


Ova reakcija karbonatizacije realizira se u dva stupnja.

U prvom stupnju, posebnim procesom vrši se hidratacija živog vapna, a priprava hidratiziranog vapna kao Ca(OH)₂ izvodi se ili kod pripreme samog zračnog veziva s anhidridnim CaO i reakcijom s vodom ili u mješavini vapno-voda-agregat gdje se također odvija ova ista reakcija hidratacije vapna. Reakcija se može prikazati kao



U drugom stupnju koji predstavlja vezivanje i stvrdnjavanje vapnenog veziva, karbonatizacija vapna kao vremenski proces vezivanja, odvija se reakcijom



Građevno vapno kao vezivni materijal može se podijeliti na dvije osnovne grupe i to:

- živo vapno, CaO i
- hidratizirano vapno, Ca(OH)₂

Živo vapno, CaO, koje se dobiva termičkom disocijacijom vapnenca, tj. kalcinacijom kao građevno vapno i vezivni materijal mora kao produkt zadovoljiti određene propisane norme ili standarde. Stoga se kao najvažnije karakteristike i fizikalno-kemijska svojstva živog vapna navode i ispituju : kemijski sastav, izdašnost, sadržaj neugašenih čestica, vodovapneni faktor, sposobnost zadržavanja vode, čvrstoća, i reaktivnost

Kemijski sastav vapna, usko je vezan s kemijskim sastavom sirovine, tj. vapnenca. Osnovne komponente koje ulaze u sastav vapna su: CaO, MgO, CaSO₄, SiO₂, R₂O₃. Određuje se i izražava prema standardu za vapno (HRN B.C8. 040

Izdašnost vapna predstavlja volumen vapnenog tijesta, gašenog ili hidratiziranog vapna, vapnene paste što se dobije iz 1 kg živog vapna, ako se "gašenje" ili hidratacija izvodi pod uvjetima i na način propisan standardom za ispitivanje vapna, HRN B.C8.042. Dobro pečena vapna imaju izdašnost 2,5 - 3.5 dm³/kg

Sadržaj neugašenih čestica, posljedica je prisutnosti primjesa u vapnencu, kao što su oksidi SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ itd. Sadržaj ovih čestica određuje se prema standardu HRN B.C8.042.

Vodovapneni faktor, predstavlja odnos mase vode potrebne za pripremu vapnene paste normalne konzistencije. Vodovapneni faktor je funkcija sadržaja stranih primjesa u vapnu. Što je sadržaj stranih primjesa veći, to je vodovapneni faktor niži. Određuje se prema HRN B.C8.042.

Sposobnost zadržavanja vode je jedno od najvažnijih svojstava vapna. Ukoliko se žele malteri visokih čvrstoća i velike prionljivosti upotrijebljeno vapno mora imati izraženu sposobnost zadržavanja vode.

Ovo svojstvo vapno bi moglo izgubiti zbog kapilarnog upijanja vode od strane opeke zida koju se žbuka vapnenim malterom. Određuje se prema standardu HRN B.C8.042.

Sposobnost zadržavanja vode u uskoj je vezi i sa svojstvom vapna koje se naziva "masnoćom". Vapna koja su kategorizirana kao masna vapna pokazuju veliku sposobnost zadržavanja vode.

Čvrstoća vapnenog morta je čvrstoća, koju postižu malteri izrađeni od živog prethodno ugašenog vapna. Određuje se prema standardu HRN B.C8.042. Ona je u pravilu vrlo niska. Što su vapna čistija to je njihova čvrstoća niža. Razlog za ovo leži u činjenici što prisutne primjese u obliku SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ dovode do stvaranja spojeva s vapnom, a koji se odlikuju znatno većim čvrstoćama od čvrstoća koje postiže čisto vapno, CaO.

Reaktivnost vapna je fizikalno-kemijsko svojstvo koje daje podatak o ponašanju vapna pri hidrataciji ili gašenju vodom. Određuje se pomoću kalorimetra prema standardu HRN B.C8.042. Na taj način, mjerenjem topline hidratacije i brzine oslobađanja topline dobiva se slika o njegovoj reaktivnosti.

Na osnovu brzine oslobađanja topline, tj. slike promjene temperature u ovisnosti o vremenu hidratacije, vapna se po svojoj reaktivnosti mogu razvrstati i klasificirati u nekoliko vrsta kao što su: visokoreaktivna vapna, srednje reaktivna vapna i nisko ili slabo reaktivna vapna.

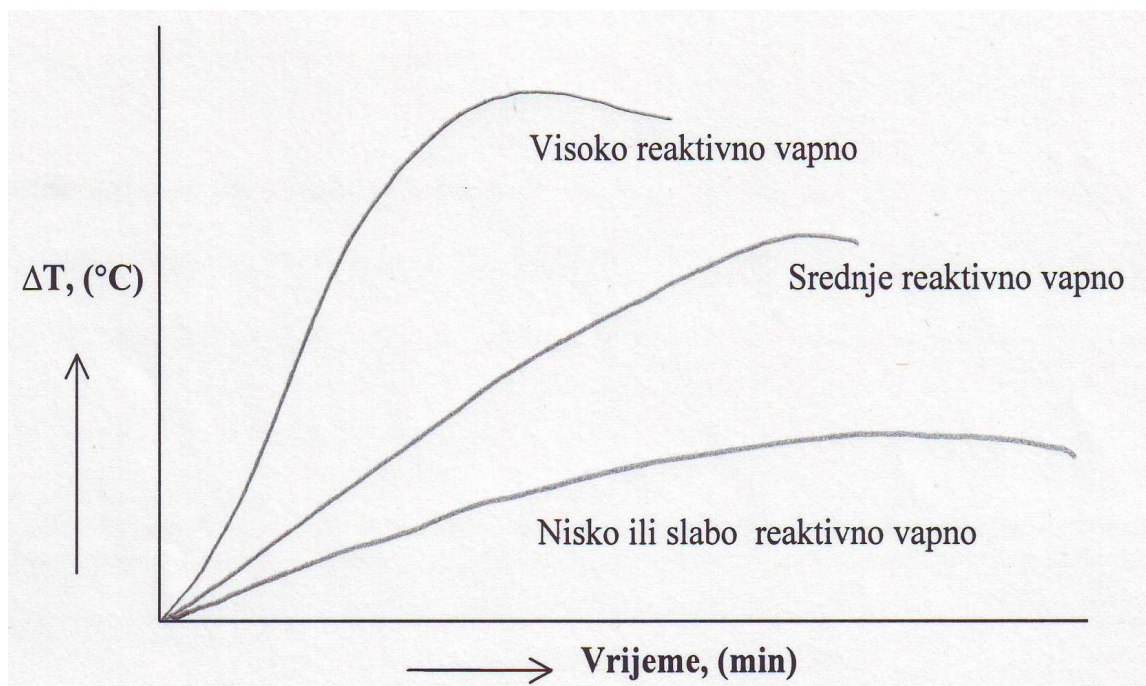
Visokoreaktivna vapna brzo se hidratiziraju ili gase, karakterizira ih nagla promjena temperature i postizanje maksimuma za kratko vrijeme, to su tzv. meko pečena vapna.

Srednje reaktivna vapna hidratiziraju sporije od visokoreaktivnih, porast temperature je umjeren, a maksimalni iznos postižu za relativno duže vrijeme. To su vapna koja su srednje pečena i često se nazivaju i srednjegasivim vapnima.

Niskoreaktivna vapna karakterizira spori porast temperature zbog sporog procesa hidratacije i sporog oslobađanja topline reakcijom "gašenja". To su "mrtvo" pečena vapna, koja su dobivena kod viših temperatura, tj. u uvjetima gdje je moglo doći i do procesa sintriranja čestica vapna međusobno ili s česticama primjesa, kao što su SiO₂.

Time su mogli nastati i produkti sintiranja kao što su Ca-silikati. Zbog mogućeg procesa sintiranja kojega karakterizira dobivanje produkta veće gustoće i smanjene reakcijske površine i za očekivati je sporiji proces hidratacije. Zbog niske brzine hidratacije, postizanje maksimalne temperature pri hidrataciji pomiče se prema kasnijim vremenima.

Ako se brzinu hidratacije u kalorimetrijskom uređaju prikaže kao funkciju promjene temperature u ovisnosti o vremenu hidratacije dobit će se dijagram kao na slici 14.

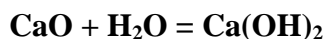


Sl.14 . Ovisnost promjene temperature o vremenu kod hidratacije ili gašenja vapna

Na osnovu rezultata ispitivanja reaktivnosti vapna kao veličine za prosudbu kakvoće produkta , definirana je i njegova reakcijska sposobnost kao reagensa te, potpunost provedbe procesa razlaganja karbonata (dekarbonatizacija) ili potpunost "pečenja" vapna.

Ovo svojstvo reaktivnosti je važno, i kada se donosi odluka o uporabi izvjesnog živog vapna kao polazne sirovine za proizvodnju hidratiziranog vapna.

Gradevno vapno kao hidratizirano vapno je produkt koji nastaje reakcijom živog vapna, CaO i vode prema jednadžbi:



Pri ovoj reakciji koristi se dovoljna količina vode za nastajanje Ca(OH)₂. Proces hidratacije provodi se u posebnim reaktorima , hidratorima , koji rade na principu normalne hidratacije ili gašenja vapna.

Živo vapno, CaO, kao sirovina prije hidratacije se usitnjava na određenu veličinu čestica pomoću uređaja za usitnjavanje (drobilice i mlinovi) kako bi proces hidratacije bio što potpuniji i kako bi se što jednostavnije kontroliralo oslobađanje topline i brzina hidratacije.

Proces hidratacije je vrlo egzoterman proces pri kojem se oslobađa veliki iznos topline (cca 1,167 kJ/g) kojom se iz reaktora može ukloniti sav višak vode koja

isparava, a kao produkt ostaje suhi prah $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nakon odjeljivanja nastalog hidratiziranog vapna, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kao lakšeg iz hidratora, (hidratizirano vapno pokazuje nižu gustoću od neizreagiranog dijela kao što je jalovina i djelovi koji se slabo "gase"), nastalo hidratizirano vapno se odvodi u zračne separatore gdje se odjeljuje krupnije čestice koje se vraćaju na ponovno mljevenje i separaciju. Fina frakcija se vodi u silose hidratiziranog vapna i pakiranje gotovog proizvoda. Tako proizvedeno hidratizirano vapno, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kao konačni proizvod isporučuje se tržištu za uporabu.

VJEŽBA

Procesi termičkih razlaganja i dobivanje vapnenog veziva izvodi se kao terenska nastava.

B. VISOKOTEMPERATURNI PROCESI I REAKCIJE STVARANJA SILIKATA

Visokotemperaturni procesi i reakcije stvaranja silikata događaju se nakon prethodno provedenih procesa termičkih razlaganja. Ovim procesima i reakcijama dobivaju se vrlo važni tehnički proizvodi, kao što su cementi, keramički materijali, vatrostalni materijali i stakla.

Osnovne sirovine za njihovo dobivanje su kvarc, glinica i vapno u kojima se nalaze osnovne komponente reakcijskog sustava, kao što su: SiO_2 , Al_2O_3 i CaO . Ove reakcijske komponente međusobnim reakcijama kod visokih temperatura stvaraju različite Ca-silikate i alumo-silikate. Kod cementa su još značajne komponente Fe_2O_3 i MgO , dok su kod vatrostalnih materijala značajni i MgO a kod stakla alkalijski oksidi.

Razlike koje međusobno pokazuju pojedini tehnički silikati posljedica su reakcija, njihovih brzina i ravnoteža koje se realiziraju tijekom njihove proizvodnje a koju se realizira termičkom obradom sirovina.

Osnovna svojstva i kakvoća dobivenih proizvoda ovisit će kako o sadržaju pojedinih glavnih komponenti koje predstavljaju ternarne sustave $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ odnosno $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ili $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, tako isto i o uvjetima odvijanja kemijskih procesa po kojima se stvaraju.

Industrijska proizvodnja provodi se nakon pripreme sirovina, njenim zagrijavanjem u procesu pečenja, gdje se heterogeni finodisperzni reakcijski sustav sirovine transformira u djelomično povezani odnosno potpuno povezani proizvod. U ovom složenom reakcijskom sustavu toplinskom obradom (pečenjem) dolazi do niza fizikalno-kemijskih promjena koje su nastale kao produkt procesa sintiranja i odvijanja reakcija u krutom stanju.

Reakcije u krutom stanju odvijaju se na površini dodira reaktanata, gdje se produkt najčešće stvara u obliku sloja koji dijeli reaktante.

Daljnji napredak reakcija i stvaranje produkata određuje difuzija kroz sloj već nastaloga produkta.

Kako se ove reakcije obično odigravaju neposredno nakon termičkih disocijacija karbonata te dehidratacije i dehidroksilacije glina one prethode osnovnom procesu djelomočnog ili potpunog taljenja i imaju odlučnu ulogu za kvalitet proizvoda.

Same reakcije u krutom stanju su vrlo složene jer u njihovoj realizaciji moraju biti zadovoljena dva osnovna procesa a to su:

- kemijska reakcija na površini dodira između reaktanata i
- prijenos tvari do zone reagiranja

Svaki od ovih procesa može biti složen i može se odvijati preko stvaranja aktiviranog kompleksa kojeg definira određeni iznos energije aktivacije.

Dokazano je da prije nastajanja tekuće faze kod visokih temperatura dolazi do znatnijeg porasta pokretljivosti atoma, iona ili molekula (ovisno o tome koja vrsta čestica sudjeluje u izgradnji kristalne rešetke pojedine tvari). Kod tih uvjeta su veze između čestica olabavljene i reakcije se mogu odvijati bez pristunosti tekuće ili plinske faze. Temperatura kod koje će započeti ove reakcije u krutom stanju naziva se "kritičnom temperaturom mekšanja" ili sintriranja i ona obično za silikate iznosi

$T_{KS} = (0,8-0,9)T$, gdje je T - temperatura taljenja.

Pri procesu stvaranja silikata ne postiže se stanje prave ravnoteže u čitavom reakcijskom sustavu, jer su koncentracijski odnosi uvjetovani raznolikošću difuzije reakcijskih komponenti i sudjelovanjem drugih procesa, kao što su procesi sintriranja. Mehanizam i intezitet procesa sintriranja ovisni su o nizu parametara , a posebno ovise o :

- svojstvima površine reagirajućih čestica (veličina i oblik zrna),
- strukturoj izgradnji zrna (kristalinična ili amorfna forma te prisutna onečišćenja),
- karakteru veza (homeopolarne ili heteropolarne), i
- kapilarnom efektu (napetost površine i površinska energija koje nastoje da poprime minimalne vrijednosti).

Procesom sintriranja finodisperzne krute čestice se spajaju u jednu cijelinu uz znatno smanjenje poroznosti materijala i povećanje njegove gustoće. Da se to dogodi nužno je, da čestice dođu u međusobni dodir i da se pri tome prekorači kritična temperatura mekšanja T_{KS} .

Pri tom procesu dolazi do izmjene mjesta strukturnih djelića tvari. Transport ili prijenos tvari difuzijom ima za posljedicu skupnu kristalizaciju, a ovisno o tome je li kod sintriranja prisutna faza taline ili ne, razlikuje se tzv. mokro, odnosno suho sintriranje.

Pogonska sila sintriranja je velika površinska energija reakcijskog sustava, koja proizlazi iz velike specifične površine fino disperznih čestica reaktanata. Zbog toga se sintriranjem smanjuje ukupna razvijenost površine sustava, što za posljedicu ima smanjenje volumena pora i povećanje gustoće materijala. Zbog smanjenja površine, tj. smanjenja površinske energije, promjena slobodne energije ΔG , kao posljedica procesa sintriranja je negativna, tj. $\Delta G < 0$, pa je zbog toga proces sintriranja spontan proces.

Procesi sintriranja i stvaranja silikata koji se provode u industrijskoj praksi imaju za cilj, postizanje takve geometrije sustava koja ga vodi ili pomiče u stanje to manje razvijenosti površine. Pri tome se u produktu postiže veća čvrstoća i veća gustoća, a isto tako odvijanjem reakcija (u krutom ili čvrstom stanju) uspostavljaju se rezultirajući ravnotežni uvjeti, koji omogućuju proizvodnju gotovih proizvoda ili poluproizvoda

određenog kemijskog i mineralnog sastava. Ovakvom provedbom procesa definirani su željena kakvoća i svojstva produkta.

PROCESI STVARANJA SILIKATA SINTRIRANJEM I NASTAJANJE CEMENTNOG KLINKERA TE DOBIVANJE CEMENTA

Silikatini ili portland cement je izrazito hidraulično vezivo koje se proizvodi pečenjem karbonatne i glinene komponente do temperatura sintriranja. Sirovina se sastoji od oko 3 (tri) dijela vapnenca i 1 (jednog) dijela glinene komponente. Tim procesom nastaje cementni klinker koji je sastavljen od klinker minirela. To su kemijski spojevi definiranog sastava kao što su kalcij - silikati, kalcij - aluminati i kalcij - alumoferiti. Ovi spojevi čine glavne komponentne cementnog klinkera. Osim njih u cementnom klinkeru nalaze se i druge manje važne i manje zastupljene komponente (alkalije i drugi spojevi).

Mljevenjem dobivenog cementnog klinkera nakon hlađenja s 2-4 mas.% gipsa dobiva se cement. Za dobivanje dobrog i kvalitetnog cementa moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti, kako kvalitete sirovine po njenom sastavu tako i uvjeti odvijanja visokotemperaturnih reakcija te stvaranja klinker minerala koji čine osnovu samoga cementa.

Zagrijavanjem sirovinske smjese od 50 - 100 °C iz nje izlazi mehanički vezana voda a od 100 - 300 °C i voda vezana adsorpcijom te voda u međuslojevima. Ili općenito se može reći da se do 200 °C vrši proces sušenja nakon čega slijedi dehidratacija i dehidroksilacija glinenih komponenti što sve skupa traje do temperature od oko 900 °C (ovisno o sadržaju pojedinih minerala u glinenoj komponenti te vrsti glinenog materijala). Pri temperaturi od 900 - 1100 °C odvija se proces termičkog razlaganja karbonata, tj. dekarbonatizacija, a iznad 1100°C procesi sintriranja i stvaranja silikata, odnosno stvaranje klinker minerala i konačnog proizvoda cementnog klinkera.

Ove reakcije stvaranja ili sinteze klinker minerala, zbog prisutnih mineralizatora i topitelja započinju već iznad 700 °C. Iznad 1260 pa do 1450 °C stvara se trikalcij - silikat, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ili C_3S kao glavni i osnovni klinker mineral, alitnih klinkera, čime se smanjuje količina slobodnog CaO u sustavu.

Stvaranjem taline dolazi do povećane brzine reakcija između same taline i pojedinih krutih komponenti koje se u tom sustavu izdvajaju kao klinker minerali.

Kod ovih uvjeta rada uspostavlja se određeno stabilno ravnotežno stanje, koje se naglim hlađenjem "zamrzne", što omogućuje da se postigne odgovarajuća stabilnost ovog sustava i kod sobne temperature.

Naime kada bi se cementni klinker koji je nastao reakcijama sintriranja i izdvajanja kod 1450 °C lagano hladio došlo bi do njegovog raspadanja usljed pomicanja ravnoteže na stranu reaktanata, tj. došlo bi do nestabilnosti tako nastalih klinker minerala na sobnoj temperaturi.

Zbog toga je neophodno brzo hlađenje da bi se ravnoteža "zamrzla" i dobio produkt stabilan i kod niskih temperatura.

Dakle, stvaranje cementnog klinkera u tehnološkom procesu dobivanja silikatnog cementa je jedan složen kemijski proces koji se realizira termičkom obradom više ili manje reaktivne sirovinske smjese.

Ovim tehnološkim procesom želi se postići određena strukturna, kemijska i fizikalno-kemijska svojstva cementnog klinkera odnosno njegovih konstituenata od kojih su najvažniji:

- određeni kemijski sastav
- hidraulička aktivnost glavnih konstituenata
- zadani sadržaj pojedinih glavnih konstituenata uključujući i minor komponente
- optimalna veličina pojedinih nastalih kristala klinker minerala te njihova strukturna izgrađenost.

Ponašanje sirovinske smjese prije i tijekom procesa sintriranja ovisit će o njenom kemijskom, mineralnom i granulometrijskom sastavu te uvjetima toplinske obrade koji se provodi u širokom temperaturnom intervalu od 200 - 1450 °C.

Uvjeti koji se postavljaju na kvalitet sirovine za dobivanje cementnog klinkera definiraju se preko cementnih modula koji daju odnose između pojedinih komponenti.

Najvažniji cementni moduli koji karakteriziraju kakvoću dobivenog proizvoda su hidraulični, silikatni i aluminatni modul te stupanj zasićenja.

Hidraulični modul, HM, određen je izrazom :

$$HM = \frac{w \% (\text{CaO})}{w \% (\text{SiO}_2) + w \% (\text{Al}_2\text{O}_3) + w \% (\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Optimalne vrijednosti nalaze se u granicama 1.7 do 2.3 .

Silikatni modul, SM, određen je izrazom:

$$SM = \frac{w \% (\text{SiO}_2)}{w \% (\text{Al}_2\text{O}_3) + w \% (\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Vrijednosti silikatnog modula, SM, za prosječnu kakvoću cementnog klinkera kreću se u okviru vrijednosti 1.9 - 2.7 . Optimalne vrijednosti su između 2.2 i 2.6 .

Aluminatni modul, AM, je odlučujući za stvaranje faze taline u klinkeru. Definira se izrazom:

$$AM = \frac{w \% (\text{Al}_2\text{O}_3)}{w \% (\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Optimalna vrijednost AM općenito se kreće između vrijednosti 1,5 do 2,5 .

Viša vrijednost AM uz istovremeno niski SM karakterizira cement s brzim vezivanjem, koji zahtjeva i veći iznos dodatka gipsa za reguliranje vezivanja.

Stupanj zasićenosti ili standard vapna, SZ, definira se izrazom

$$SZ = \frac{w \% (\text{CaO})}{2,8 w \% (\text{SiO}_2) + 1,18 w \% (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,65 w \% (\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot 100$$

čija vrijednost se kreće između 66 - 100%. Ovaj izraz ukazuje na zasićenost vapnom mogućih spojeva cementnog klinkera, i izreagiranoš vapna u reakcijskom sustavu.

Kao ciljne vrijednosti ovog standarda u proizvodnji kvalitetnog cementnog klinkera uzimaju se, vrijednosti stupnja zasićenosti od 90 - 95%, a za cimente visoke aktivnosti stupanj zasićenosti trebao bi imati vrijednosti između 95% i 98%.

Sirovinska smjesa koja zadovoljava spomenute kriterije s obzirom na sastav, isto tako mora zadovoljiti i određeni granulometrijski sastav (veličinu čestica od oko 75 μm) te dobru homogenizaciju i tek tada se može podvrći termičkoj obradi i procesu sinteze i stvaranja cementnog klinkera.

Sam tehnološki postupak dobivanja silikatnog cementa može se podijeliti na više osnovnih faza i to:

- pripremu sirovine
- proces pečenja do temperature sintriranja
- mljevenje klinkera s gipsom i
- proizvodnju cementa.

Priprema sirovine obuhvaća niz operacija drobljenja, usitnjavanja, komponiranja i homogeniziranja. Ovisno o postupcima dobivanja ova priprema može biti izvršena suhim ili mokrim načinom. U suvremenoj praksi više se koristi suhi postupak zbog uštede energije.

Proces pečenja kao druga faza obuhvaća reakcije kojima dolazi do stvaranja tj. sinteze klinker minerala kao nositelja svojstava cementa koji mu daju konačnu kakvoću kao hidrauličnom vezivu. Glavni nositelji hidrauličnih svojstava ovog veziva pisani u oksidnom ili skraćenom obliku su:

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S ; trikalcij-silikat ili alit,
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S ; dikalcij- silikat ili belit,
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A ; trikalcij-aluminat i
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF ; tetrakalcij-aluminat ferit ili feritna faza

Proces hlađenja se izvodi zrakom u protustruji kroz hladnjake klinkera gdje se klinker hladi a zrak predgrijava za sagorijevanje goriva. Hladnjaci mogu biti izvedeni kao:

- cijevni direktni (zahtijevaju visoko postolje i skupi su)
- satelitski (sastoje se od vijenca cijevnih hladnjaka)
- fuller hladnjaci koji se izvode u obliku pokretnog roštilja i koji rade na principu beskonačne trake

Nakon hlađenja dobiveni klinker se transportira do spremnika za klinker (klinker hale) gdje odstoji određeno vrijeme prije mljevenja kako bi eventualno zaostalo slobodno vapno izreagiralo s vlagom i CO₂ iz zraka.

Mljevenje dobivenog klinkera izvodi se u kugličnim mlinovima gdje se dodaje prirodnog gipsa, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u iznosu $w = 2 - 4 \%$, radi reguliranja vremena vezivanja dobivenog cementa. Osim gipsa prilikom mljevenja mogu se dodavati i drugi dodaci kao što su troska i/ili pucolani pa se na taj način proizvode ili čisti cement ili cement s dodacima.

Troske (visoke peći - bazične) i pucolani sami za sebe ne pokazuju vezivna hidraulična svojstva ali dodani vapnu ili cementu dobivaju ta svojstva pa se stoga i nazivaju hidraulitima.

Cementi s dodacima pokazuju ista ili još i bolja fizikalno-kemijska i vezivna svojstva od samog čistog cementa.

Nakon mljevenja cementnog klinkera s dodacima dobiju se konačni proizvodi, cementi, koji se nakon toga ili pakiraju u papirnate vreće za transport ili na druge načine skladište i odvođe do potrošača kao konačni proizvod.

PROCESI HIDRATACIJE SILIKATNOG ILI PORTLAND CEMENTA

Kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom dolazi do procesa, koji se naziva hidratacijom. Ovakav složeni reakcijski sustav, procesima hidratacije, tijekom vremena se počinje ugušćivati, i to nakon određenog vremena, kada dolazi do nagle promjene i porasta viskoznosti sustava. Ta nagla promjena i porast viskoznosti sustava definira tzv. "početak vezivanja". Do tog vremena, tj. do početka vezivanja, posljedica kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode je transformacija plastične, fluidne ("kvazi tekuće") obradljive cementne paste u krutu ili čvrstu kamenu sličnu tvorevinu, koja ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Stoga se i prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u kruto, kamenu slično stanje ili solidifikacija naziva jednostavno vezivanjem cementa. Ova solidifikacija posljedica je stvaranja ili formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje, tj. otvrdlu pastu ili cementni kamen.

Reakcijski sustav cement-voda kao vrlo složeni sustav pokazuje karakteristike finodisperznih heterogenih sustava. Brzina reakcije i mehanizmi odvijanja procesa u tim sustavima su usko vezani za granične ili sučelne površine faza. U njima su komponente reakcijske smjese raspodijeljene u dvije ili više faza i reakcije se u njima mogu odvijati u volumenu jedne, jedne i druge ili na granici odnosno sučelju površina faza. Odvijanje procesa obuhvaća i kemijsku reakciju i prijenos mase do granične površine reagiranja.

Dosadašnje spoznaje o hidrataciji cementa izdvajaju tri teorije koje pokušavaju objasniti taj fenomen koji rezultira hidratacijskim procesima s vezivanjem i očvršćavanjem hidratiziranog cementa.

Prva teorija je Le Chatelierova, tzv. kristalizacijska teorija iz 1887 godine, po kojoj se proces hidratacije pripisuje kristalizaciji hidratiziranih cementnih faza iz prezasićene otopine, a čvrstoća se pripisuje postojanju adhezijskih sila između kristalica hidratiziranih cementnih faza.

Michaelis oko 1892.-1900. uvodi hipotezu o postojanju takvih koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Očvršćivanje nastaje kao posljedica sušenja mekog i vlažnog gela, zbog povlačenja vode, djelovanjem još neizregiranih tvari.

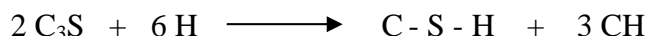
Bajkow 1930. objavljuje koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije, prema kojoj se sve tvari mogu iz zasićenih otopina pojaviti u koloidnom obliku da bi kasnije te stvorene koloidne tvorevine bile transformirane u kristalne faze. Ova teorija interpretira hidrataciju cementa kroz nekoliko faza, počevši od kvašenja preko stvaranja intermedijera, preko gela do konačnog stanja i tako povezuje kristalizacijsku teoriju s koloidnom i daje daljni doprinos u objašnjavanju procesa hidratacije.

Zbog toga što je cement tako složeni kompozit i proces njegove hidratacije tako kompliciran, pokušava se njegova hidratacija pojednostavljeno interpretirati razlučivanjem hidratacije pojedinačnih konstituenata cementnog klinkera, jer oni čine glavninu mase samog cementa.

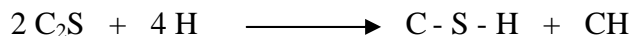
Tako se hidratacijom glavnih minerala cementnog klinkera zaključuje o procesima i mehanizmima te kinetici reakcija koje za posljedicu imaju fenomen vezivanja i očvršćivanja cementa kao mineralnog veziva.

Klinker minerali od kojih se sastoji silikatni cement su bezvodni spojevi ili anhidridi. Oni se u dodiru s vodom kao reagensom prvo hidroliziraju, pri čemu se razara njihova kristalna rešetka, a ioni prelaze u otopinu nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja uz stvaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida.

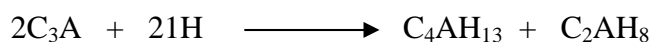
Kako procesom hidratacije silikatnih komponenti iz cementnog klinkera, a time i silikatnog cementa ne nastaju silikathidrati točno definiranog sastava, što znači da su indeksi uz C, S i H promjenjivi, radi jednostavnosti prikaza hidratacije i C₃S i C₂S uobičajeno je iste označavati samo kao C-S-H. Iz toga razloga hidratacija C₃S ili alita se općenito prikazuje kao:



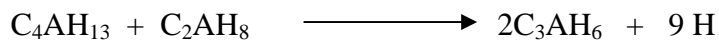
a hidratacija C₂S, belita, jednadžbom



Aluminatna faza, C₃A, hidratizira prema jednadžbi



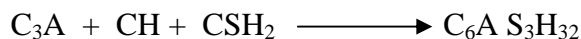
Zbog brne reakcije i visoke topline hidratacije pri čemu se povećava temperatura dolazi do spontanog prijelaza nastalih hidrata heksagonske strukture u kubičnu strukturu koja je stabilnija, a hidrati dobivaju heksahidratni oblik prema jednadžbi



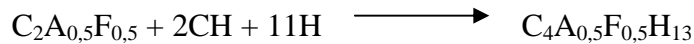
U prisutnosti vapna, aluminatna faza reagira s vodom prema jednadžbi



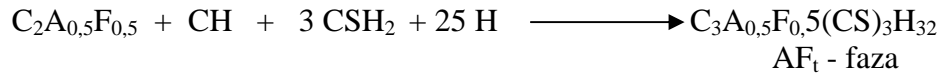
a u prisutnosti i gipsa uz vapno koje nastaje hidratacijom silikatnih minerala (C₃S i C₂S), aluminatna faza hidratizira stvarajući etringit, C₆A S₃H₃₂,



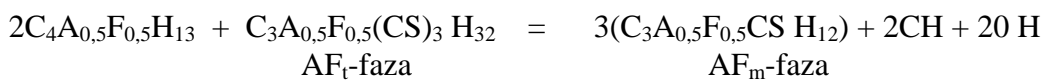
Aluminat-feritna faza, C_4AF , hidratizira slično aluminatnoj fazi, C_3A , ali ne tako burno. Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati kao



U prisutnosti vapna, CH, i gipsa, CSH_2 , hidratacijom feritne faze nastaje produkt sličan produktu hidratacije C_3A , a što se može prikazati kao

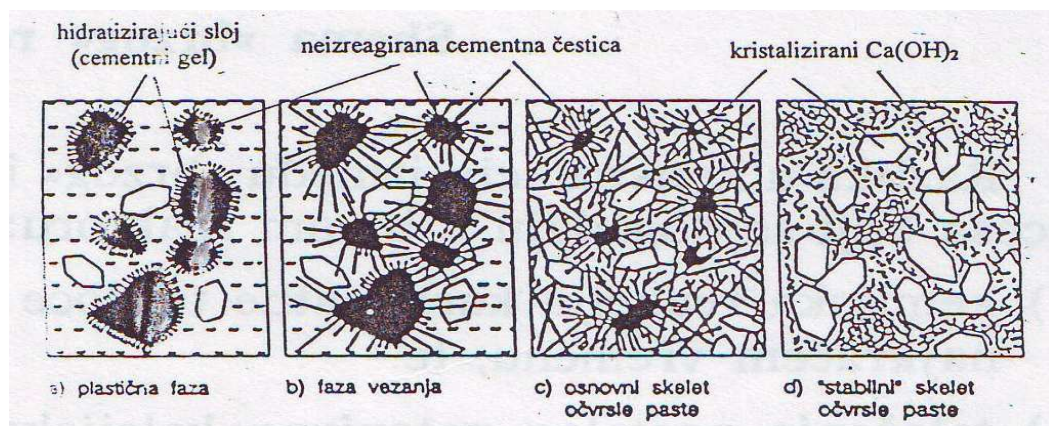


Kada se sav gips utroši tada $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s AF_t - fazom stvarajući monosulfatnu fazu prema reakciji



Produkti hidratacije cementa su spojevi niske topljivosti, zbog čega mogu nastajati i pod vodom. To su uglavnom kalcijevi silikathidrati kao C-S-H faze, te kalcij hidroksid, $Ca(OH)_2$ ili CH, koji nastaju iz kalcij – silikata, C_3S i C_2S . Hidratacijom aluminatne faze, C_3A i feritne faze C_4AF , nastaju kalcij – aluminat - hidrati, C_4AH_{13} i C_2AH_8 , odnosno kalcij – aluminat - feriti, $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$, koji zbog prisutnosti gipsa, tj. sulfata stvaraju kalcij – sulfoaluminat - hidrate, kao AF_t ili AF_m faze. Već nakon nekoliko sati hidratacije može se potvrditi i vidjeti kako se oko svake čestice cementa stvara C-S-H gel, dok kalcij hidroksid kristalizira i raste u brojnim centrima unutar mase. Tijekom vremena tako nastali C-S-H i CH kao produkti kristalizacije, stalno rastu, popunjavaju prostor, razvijajući i stvarajući određenu mikrostrukturu cementnog veziva.

Formiranje strukture očvrslag cementa kao kompozitnog vezivnog materijala u ranom periodu hidratacije, a na osnovu danog koncepta hidratacije glavnih ili osnovnih minerala iz cementnog klinkera, shematski se može prikazati kao na slici.15.



Sl.15. Shematski prikaz stvaranja strukture očvrslag cementne paste

Iz ove sheme vide se osnove procesa hidratacije i razvoja strukture, odnosno tijekom odvijanja osnovnih procesa i reakcija te njihove posljedice na reakcijski sustav koji iz jednog "fluidnog stanja" stanja "paste" odnosno suspenzije prelazi u novo nefluidno stanje, stanje slično kamenu, s određenim fizikalno kemijskim i mehaničkim svojstvima.

Ovakav pristup omogućuje da se objasni fenomenologija transformacije fluidne cementne paste u kruti ili čvrsti cementni kamen - cementni gel, te formiranje njegove strukture, kao temelja njegove stabilnosti i trajnosti tijekom uporabe u praktičnoj primjeni kao hidrauličnog veziva za proizvodnju i primjenu morta (maltera) te betona u suvremenom graditeljstvu.

Najvažnije fizikalne i fizikalno - kemijske karakteristike cementnih veziva kroz koje se često procjenjuje i sama vezivna svojstva cementa su: finoća mljevenja i specifična površina čestica, normalna konzistencija, vrijeme vezivanja, lažno vezivanje, stalnost volumena, toplina hidratacije i otpornost na koroziju

VJEŽBA

Visoko temperaturni procesi i reakcije stvaranja oksida i silikata te procesi hidratacije cementnih veziva izvode se kao terenska nastava .

C. DISPERZNOST REAKCIJSKOG SUSTAVA ZA PROVEDBU VISOKOTEMPERATURNIH REAKCIJA STVARANJA SILIKATNIH (KERAMIČKIH) I SLIČNIH MATERIJALA

GRANULOMETRIJSKI SASTAV SIROVINA ZA DOBIVANJE KERAMIČKIH MATERIJALA

Kod visokotemperaturnih procesa kojima se stvaraju keramički (silikatni i slični složeni) materijali, termičkoj obradi se podvrgava fino usitnjena i homogenizirana sirovinska smjesa, materijal, kristalne ili nekristalne strukture. Za provedbu ovih reakcija i uspješnost transformacije sirovinskih komponenti u produkte, od posebnog značaja je disperznost reakcijskog sustava, tj. veličina i raspodjela reagirajućih čestica u njemu. Njegova granulometrijska analiza daje sliku o veličini prisutnih čestica i njihovoj raspodjeli, tj. o njegovom granulometrijskom sastavu.

Disperznost reakcijskog sustava igra vrlo važnu ulogu kako kod sinteze i stvaranja, tako isto i u primjeni produkata ovih visokotemperaturnih reakcija. To se posebno očituje kod produkata, kao što su veziva, (cement) u njihovim reakcijama hidratacije i stvrdnjavanja . Isto tako treba spomenuti da kod većine ovih procesa gdje su jako izražene i od utjecaja pojave karakteristične za granične ili sučelne površine faza (površinski naponi, adsorpcija, potencijali graničnih površina i sl.) disperznost sustava i veličina čestica su nezaobilazni i od velikog utjecaja.

U složenim reakcijskim sustavima dobivanja keramičkih, silikatnih i sličnih proizvoda gdje se javlja i glina kao osnovna ili sporedna komponenta, mogu se posebno izdvojiti sustavi kao što su: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$, zatim $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ i drugi., Počevši od pripreme sirovine, njihovog oblikovanja i sušenja te

visokotemperaturne obrade (pečenja) u svim ovim reakcijskim sustavima javlja se i voda, tj. sustav **glina-voda**, koji onda ima i posebni značaj.

Svojstva ovog disperznog sustava, glina-voda, imaju izravnu vezu kako s procesima i reakcijama nastajanja produkata, stvaranja njihove mikrostrukture, tako i reoloških i drugih njegovih fizikalno-kemijskih svojstava.

Zbog svoje velike specifične površine, odnosno visoke disperznosti i vrlo male veličine čestica reakcijski sustav glina-voda pokazuje i niz posebnih i karakterističnih svojstava kao što su: disperzijska stabilnost, tecljivost, viskoznost i tiksotropnost.

Glina u suspenziji s vodom pokazuje i svojstva karakteristična za liofilne i liofobne koloide, tj. ima relativno visoku viskoznost kao liofilni koloidi, a osjetljiva je na djelovanje elektrolita kao liofobni koloidi.

ODREĐIVANJE VELIČINE I RASPODJELE ČESTICA

Postupci određivanja veličine i raspodjele čestica u nekom reakcijskom sustavu nazivaju se granulometrijskom analizom. Granulometrijska analiza za određivanje granulometrijskog sastava, koristi dva osnovna principa i to:

- princip fizikalnog odjeljivanja, razdvajanja ili separacije, odnosno klasiranja i
- princip mjerenja bez fizikalne separacije

Kod mjerenja po principu fizikalnog odjeljivanja ili separacije koriste se

- analiza pomoću sita, i
- analiza elutriacijom

Kod mjerenja po principu bez fizikalnog odjeljivanja, tj. bez separacije, koriste se:

- mikroskopske analize, i
- sedimentacijske analize

Kod mjerenja po principu fizikalnog odjeljivanja ili separacije vrši se klasiranje određenih iznosa čestica u granicama relativno malih razlika u veličini između najveće i najmanje čestice.

Kod mjerenja po principu bez fizikalnog odjeljivanja ili separacije dobiveni rezultati pokazuju veličinu čestica i njihovu raspodjelu veličina.

Analiza pomoću sita

Ova analiza je najbrža i najpogodnija za određivanje granulometrijskog sastava krupnozrnatog materijala čije se veličine čestica nalaze u području od $8 \cdot 10^{-3}$ m pa do $4 \cdot 10^{-5}$ m.

Mjerenja se izvode pomoću standardnih sita, prema određenom standardu, tako da se serija sita posloži po veličini otvora njihovih očica, pri čemu je gornje sito s najvećim

otvorom očica a donje s najmanjim. Kada je sisanje završeno, određuje se ostatak na zadanom situ pomoću izraza

$$P = \frac{m - R}{m} \cdot 100$$

gdje je:

P - finoća mljevenja, tj. postotak mase uzorka koja prođe kroz zadano sito

m - masa uzorka koja se prosijava (obično se za **m** uzima masa od 100 ili 50 g)

R - masa uzorka koja je zaostala na zadanom situ ili ostatak na situ

Na osnovu tako provedenih mjerenja i određivanja izračunava se granulometrijski sastav ispitivanog materijala.

Analiza elutriacijom

Ova se analiza zasniva na odjeljivanju ili separaciji u grupe jednakih ili sličnih veličina čestica u struji određenog fluida konstantne brzine strujanja. Mjerenja se provode tako da se na struju fluida određene konstantne brzine strujanja uvode čestice ispitivanog materijala (iste gustoće) čija je brzina padanja manja od brzine strujanja fluida. Ispitivanja se provode više puta uz različite brzine strujanja fluida, a veličina čestica, (grupe čestica), određuje se izračunavanjem prema Stokes-ovom zakonu za laminarno i prema Newton-ovom zakonu za turbulentno strujanje fluida. Ova analiza je pogodna za veličine čestica čije se dimenzije nalaze u području od $6 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ m.

Mikroskopska analiza

Ova analiza se zasniva na primjeni optičkih mikroskopa za mjerenja veličina čestica čije se dimenzije nalaze u području do 10^{-6} m i elektronskih mikroskopa za područje veličine čestica manjih od 10^{-6} m. Za primjenu ove analize vrlo je bitna priprema uzoraka za mjerenje.

Praškasti materijali se moraju dobro dispergirati kako ne bi došlo do preklapanja samih čestica.

Današnji suvremeni mikroskopi opremljeni su automatskom i softeriziranom opremom koja pojednostavljuje mjerenja i povećava točnost dobivenih rezultata.

Sedimentacijske analize

Sve sedimentacijske analize se temelje na određivanju brzine taloženja (brzini propadanja) krute ili čvrste faze u fluidu određene gustoće. Brzina sedimentacije ili taloženja ovisna je o veličini ili dimenzijama čestica koje sedimentiraju.

Osnove ovih određivanja proizlaze iz primjene Stokes-ova zakona i mjerenja promjena (smanjenja) koncentracije čestica u određenoj ravnini ili iznad ravnine tijekom sedimentacije.

Kada bi sve čestice krute tvari imale istu veličinu (uz njihovu zadanu gustoću) imale bi i istu masu, tada bi one i padale istom brzinom, jer na njih djeluje ista gravitacijska sila. U tom slučaju i koncentracija čestica u bilo kojoj ravnini bila bi ista sve dotle dok tu ravninu ne prijeđu i čestice najgornjeg sloja. Obrnuto, u slučaju da su čestice različitih dimenzija, različite veličine a time i mase, brzine padanja bit će različite i njihova raspodjela čestica bit će različita, kao i njihova koncentracija.

Kod ove analize, veličina čestica određuje se primjenom Stokes-ova zakona kojim se opisuje brzinu padanja čestica u nekom mirnom mediju ili fluidu i to onda kada je brzina padanja čestica konstantna. Ovaj uvjet je zadovoljen kada se u ravnoteži nalazi sila viskoznosti s jedne strane i razlika sila gravitacije i uzgona s druge strane. Ovaj se uvjet opisuje jednačbom

$$F_{\eta} = F_g - F_U$$

gdje je:

F_{η} - sila viskoznosti

F_g - sila gravitacije

F_U - sila uzgona

Uz pretpostavku da su čestice sfernog ili kugličnog oblika čija je veličina karakterizirana polumjerom, r , ravnotežna jednačina se može prikazati kao:

$$6 \cdot r \cdot \pi \cdot \mu \cdot v = \frac{4}{3} r^3 \cdot \pi \cdot g \cdot \rho_{\check{c}} - \frac{4}{3} r^3 \cdot \pi \cdot g \cdot \rho_{FL}$$

tj.

$$6 \cdot r \cdot \pi \cdot \mu \cdot v = \frac{4}{3} r^3 \cdot \pi \cdot g \cdot (\rho_{\check{c}} - \rho_{FL})$$

gdje je:

v - brzina padanja čestica, m/s

μ - viskoznost fluida u kojem se vrši sedimentacija, Pa·s

$\rho_{\check{c}}$ - gustoća čestica koje sedimentiraju, kg/m³

ρ_{FL} - gustoća fluida u kojem se vrši sedimentacija, kg/m³

g - gravitacijska akceleracija, m/s²

Sređivanjem izraza, brzina padanja čestica kroz medij ili fluid bit će:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot g \cdot (\rho_{\check{c}} - \rho_{FL})}{\mu}$$

Iz izraza za brzinu proizlazi polumjer čestica, r , koji se može izraziti kao

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \mu \cdot v}{2 \cdot g \cdot (\rho_{\check{c}} - \rho_{FL})}}$$

U praktičnoj provedbi mjerenja, brzina, v , može se zamjeniti s duljinom puta, h , kojeg čestice prijeđu do ravnine na kojoj se istalože u određenom vremenu, t , odnosno s visinom od gornjeg nivoa fluida do ravnine taloženja. Brzina v se tada može prikazati kao, $v = h/t$. Iz toga proizlazi i konačni izraz za veličinu čestice prikazan pomoću njenog polumjera kao:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \mu \cdot h}{2 \cdot g \cdot (\rho_{\check{c}} - \rho_{FL}) \cdot t}}$$

Sedimentacijske analize najčešće se primjenjuju za mjerenja veličine i raspodjele čestica tamo gdje se čestice nalaze u području dimenzija od oko 10⁻⁶ m ili oko 1 μm.

Za ispravnu primjenu ove analize potrebno je osigurati određene uvjete i to:

- pripremiti stabilan disperzijski sustav (suspenciju)
- osigurati nesmetano sedimentiranje čestica u suspenciji
- osigurati konstantnu temperaturu u mjernom sustavu

Stabilna disperzija podrazumijeva sustav u kojem disperzna faza (krute čestice čija se veličina i raspodjela određuju) ne reagira s disperznim sredstvom (medij, fluid, tekućina u kojoj se vrši suspendiranje ili taloženje).

Disperzno sredstvo mora dobro kvasiti disperznu fazu. Ukoliko kvašenje nije potpuno ili je otežano dodaju se disperzijski agensi.

Da bi Stokes-ov zakon bio primjenjiv za ovakva mjerenja, razlika gustoća disperzne faze (čestica) i disperznog sredstva (fluida) mora biti dovoljna, da se može pratiti i registrirati brzina padanja čestica.

Također mora biti osigurana niska koncentracija čestica, koje se kreću kroz medij, fluid, (tekućinu ili plin) neograničenog prostora gdje čestice nesmetano sedimentiraju i gdje se ima slučaj laminarnog kretanja čestica kroz fluid, što zadovoljavaju samo kugle polumjera od $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ m, odnosno 0,1 - 100 μm . Čestice većih dimenzija, polumjera iznad 100 μm sedimentacijom se kreću kroz fluid turbulentno, a na čestice čiji je polumjer manji od 0,1 μm djeluje Brown-ovo gibanje.

Temperatura mora biti konstantna, jer o konstantnosti temperature ovisi konstantnost viskoznosti koja se znatno mijenja s promjenom temperature, a isto tako i gustoća ovisi o temperaturi.

Greške kod ove analize uglavnom su posljedica promjena temperature tijekom analize, kada se javljaju konvekcijska gibanja i strujanja. Iz spomenutih razloga mjerenja se moraju izvoditi u termostatiranim uvjetima.

S obzirom na uvjete izvođenja sedimentacijske analize, točnost same analize i pogreške koje se javljaju su posljedica niza ne ispunjenih uvjeta (uvjeta koje je vrlo teško zadovoljiti) kao npr.

- realne čestice koje sedimentiraju obično nemaju oblik kugle
- volumen fluida (disperznog sredstva) u kojem se vrši sedimentacija nije neograničen, prema tome teško je pri sedimentaciji izbjeći utjecaj prisutnih čestica jednih na druge
- kod proračuna se uzima prosječna gustoća čestica, koja se može razlikovati od stvarne itd.

Sedimentacijske analize mogu se podijeliti u tri osnovne grupe i to: kumulativnu, centrifugalnu i diferencijalnu

Kumulativna sedimentacijska metoda

Kumulativna sedimentacijska metoda temelji se na mjerenju mase sakupljenog materijala (čestica) na određenoj ravnini bilo vaganjem bilo određivanjem smanjenja koncentracije iznad određene ravnine.

Centrifugalna sedimentacijska analiza

Centrifugalna sedimentacijska analiza temelji se na djelovanju centrifugalne sile na taloženje čestica. Nadomješta ostale sedimentacijske analize i primjenjuje se za veličine čestica koje se nalaze u području ispod 3 μm ili $3 \cdot 10^{-6}$ m.

Ova analiza umjesto gravitacijske akceleracije, g , u izrazu Stokes-ova zakona primjenjuje akceleraciju centrifugalne sile. Time se analiza skraćuje, a mjerenje u principu ostaje isto.

Diferencijalna sedimentacijska analiza

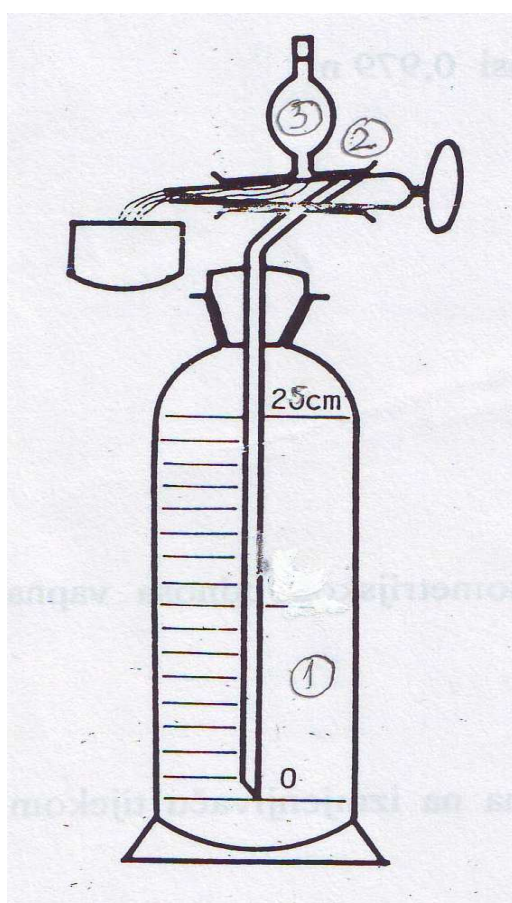
Diferencijalna sedimentacijska analiza predstavlja analizu koja se zasniva na određivanju promjena koncentracije čestica u suspenziji u ravnini koja se nalazi na određenoj udaljenosti od njene površine. Postoji više tipova izvedbe mjerenja kod

analize, a u praksi se najčešće primjenjuje sedimentacijska analiza Andreasenovom pipetom.

VJEŽBA

ODREĐIVANJE VELIČINE I RASPODJELE ČESTICA DIFERENCIJALNOM METODOM POMOĆU ANDREASENOVE PIPETE

Ova metoda daje vrlo točne rezultate ($\pm 1\%$), a zbog svoje jednostavnosti je veoma raširena i često se koristi u laboratoriju. Shema aparature prikazana je na sl. 16.



Sl. 16. Shematski prikaz Andreasenove pipete

Andreasenova pipeta sastoji se od graduiranog cilindra (1), a trokrakim pipcem (2) je povezana sa spremnikom (3) volumena 10 cm^3 . Kroz otvor na proširenom dijelu pipete može ulaziti zrak u sedimentacijsku posudu za vrijeme uzimanja uzorka. Vrh pipete nalazi se u ravnini nulne točke graduiranog cilindra.

Za analizu se priredi suspenzija približno 3-5 postotna (prethodno dobro dispergirana) koja se ulije u graduirani cilindar u koji se nakon toga postavi pipeta. Da bi točnost mjerenja bila zadovoljavajuća mjerenje se mora vršiti u kupelji s konstantnom temperaturom.

Nakon pripreme uzorka te postavljanja uzorka i pipete u cilindar, suspenzija se homogenizira, okretanjem pipete i mućkanjem. Odmah nakon toga uzima se uzorak pomoću pipete.

Uzorke za analizu treba uzimati brzo i to u vremenu do 30 sekundi. Nakon svakog uzimanja uzorka zabilježi se novi nivo suspenzije. Uzorak se zatim ispušta iz malog spremnika i analizira na sadržaj čvrstog materijala.

Ako je C_0 koncentracija početne suspenzije, a C_t koncentracija suspenzije u ravni h u vremenu t , onda je C_t/C_0 frakcija početne količine materijala, koja ima veličinu čestica manju od veličine koja odgovara brzini padanja h/t , jer će sve veće čestice pasti ispod vrha pipete.

Veličina čestica računa se na osnovu Stokes-ovog zakona. Vrijeme mjerenja prvenstveno ovisi o veličini čestica. Ovisno o tome uzima se izbor disperznog sredstva i to:

- glicerol za područje 0,3- 0,03 mm
- etilenglikol za područje 0,1- 0,01 mm
- voda za područje 0,03- 0,003 mm.

Izvođenje analize

Ispitivani uzorak glinenog ili sličnog materijala osuši se kod 105 °C i prosije kroz sito DIN 0,06 (10000 oč/cm²). Od ovako pripljemenog uzorka izvaže se točno 5 g, prenese u čašu od 1000 cm³ i prelije s 45 cm³ otopine Na-silikata koncentracije 10 g/ dm³ te ostavi stajati 10- 20 minuta, dok se sve čestice dobro ne ovlaže. Na- silikat djeluje kao disperzijski agens. Zatim se doda još 450 cm³ destilirane vode i intezivno miješa 15- 20 minuta.

Dobivena suspenzija se ulije u graduirani cilindar Andreasenove pipete, tako da je nivo nešto ispod gornje marke, a onda se u cilindar stavi pipeta.

Pri stavljanju pipete, pipac mora biti okrenut tako da je izlaz iz pipete zatvoren. Čep s pipetom se zatim toliko podigne da se može dodavati kap po kap destilirane vode u cilindar dok nivo suspenzije ne dosegne do marke.

Rupica na čepu se začepi prstom i pipeta okrene nekoliko puta da se suspenzija dobro homogenizira.

Tada se pipeta stavi u termostat na ravnu podlogu, zabilježi vrijeme, koje se označi s $t = 0$ i u isti čas se uzme prvi uzorak.

Uzorak se uzima tako da se pipac okrene u položaj koji spaja cilindar s pipetom, dok je izlaz iz pipete zatvoren.

Suspenzija se lagano siše (15 s) u odmjernu posudicu od 10 cm³ do marke na suženom dijelu pipete, a onda se pipac okrene u takav položaj, da se odvoji cilindar od pipete i otvori izlaz iz pipete.

Suspenzija se hvata u osušenu i izvaganu posudicu za vaganje. Kada je odmjerna posudica na pola ispražnjena, uvuče se kroz gumenu cijev zrak, tako da mjehurići uzburkaju tekućinu i dignu čestice, koje su se prilijepile na stijenke posude. Ukoliko još preostane čestica na stijenkama, odstrane se ispiranjem s malo destilirane vode. Posudica sa suspenzijom se stavi u sušionik, voda potpuno ispari, a preostali sadržaj krutog se nakon sušenja kod 105 °C vagne i označi sa C_0 .

Kod uzimanja uzorka pipetiranjem (usisavanjem) treba paziti da se suspenzija polagano usiše do marke, kako se ne bi istaložile grube čestice o stijenku pipete. Isto tako se ne smije suspenzija koja se usisava u pipetu, pustiti natrag u sedimentacijski cilindar, jer može doći do vrtloženja materijala, koji se već istaložio na dnu cilindra.

Kada je pipeta ispražnjena, tj. kada je uzorak prenesen u posudicu za vaganje, izjednači se nivo u cilindru i pipeta se okretanjem pipca vrati u položaj koji spaja cilindar i pipetu.

Nakon 5, 15, 30, 60, 90 i 120 minuta, uzimaju se daljnji uzorci suspenzije na isti način kao i prvi uzorak, a oni nakon sušenja i vaganja krutog u njima predstavljaju C_t .

Visina padanja, h , koja je potrebna za izračunavanje veličine čestica, dobije se tako, da se očita visina meniskusa na prilijepljenoj traci, milimetarskog papira prije svakog pipetiranja i izjednačavanja nivoa u pipeti i cilindru.

Masa krutog (C_t) kod pojedinih pipetiranja, određuje se na isti način kao i kod prvog pipetiranja, tj. sušenjem kod $105\text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase.

U nultoj probi sadržane su sve frakcije čestica, a u svim kasnijim nedostaje ona frakcija, čija je brzina padanja veća od one izračunate iz određenog vremena i visine padanja.

Veličina čestica, tj. njihov polumjer uz pretpostavku da su sferičnog oblika određuje se iz izraza

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \mu \cdot h}{2 \cdot g \cdot (\rho_{\text{c}} - \rho_{\text{FL}})} \cdot t}$$

Kako se polumjer, r , izražava u μm ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$), a vrijeme u minutama to će se sređivanjem izraza za r , a prema izvedbi mjerenja i uzimajući u obzir da je: $g = 9,81\text{ m s}^{-2}$ dobiti praktični izraz

$$r = 87,4 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot h}{(\rho_{\text{c}} - \rho_{\text{FL}})} \cdot t}$$

a za promjer $d = 2r$

$$d = 175 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot h}{(\rho_{\text{c}} - \rho_{\text{FL}})} \cdot t}$$

U slučaju (pretpostavka) da su čestice kubičnog oblika, tj. oblika kocke s bridom a , i istog volumena kao i sferične, tada je $a^3 = \frac{4}{3} r^3 \pi$, odnosno $a = 1,612 r$, pa se za kubične čestice, čestice oblika kocke, duljina brida a može izraziti kao

$$a = 141 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot h}{(\rho_{\text{c}} - \rho_{\text{FL}})} \cdot t}$$

Gustoća čestica, ρ_{c} , određuje se piknometrom, a ako se kao disperzno sredstvo koristi voda i ako se radi kod $20\text{ }^\circ\text{C}$ tada se za viskoznost vode uzima poznata vrijednost koja iznosi $\mu = 1,02 \cdot 10^{-3}\text{ Pas}$ i gustoća vode, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998 \cdot 10^3\text{ kgm}^{-3}$.

Primjer proračuna veličine i raspodjele čestica diferencijalnom metodom pomoću Andreasenove pipete

Provedenom diferencijalnom metodom određivanja veličine i raspodjele čestica pomoću Andreasenove pipete uzorka heterogenog reakcijskog sustava, mase 5,000 g, koji je dobiven prethodnim mljevenjem i prosijavanjem kroz sito 10000 oč/cm² pripremljen je disperzijski sustav voda - kruto kod 20 ° C.

Odredite:

a) Vrijednost $\frac{C}{C_0} \cdot 100$ i dimenzije čestica u ispitivanom uzorku uz pretpostavku da su

čestice kubičnog oblika, tj. oblika kocke s bridom **a**, i istog volumena kao i sferične,

b) Na osnovu dobivenih vrijednosti za $\frac{C}{C_0} \cdot 100$ i a, grafički prikažite funkcionalnu

ovisnost, $\frac{C}{C_0} \cdot 100 = f(a)$

Rješenje:

Određivanjem visine padanja čestica, tj. puta h, i mase krutog C_t, te nakon provedene analize, dobiveni su sljedeći podaci prikazani u tablici 6.

Tablica 6.

T (min)	h (m)	C _t (g)	$\frac{C_t}{C_0} \cdot 100$	a (m ⁻⁶)
0	0,250	C ₀ = 0,0718	100,0	-
5	0,240	0,0667	92,90	23,90
15	0,234	0,0577	80,36	13,62
30	0,230	0,0447	62,26	9,55
60	0,226	0,0426	59,33	6,69
120	0,221	0,0286	39,83	4,68

a) Duljina brida **a** izračunava se kao

$$a = 141 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot h}{(\rho_{\xi} - \rho_{FL}) \cdot t}}$$

Uvrštavanjem dobivenih vrijednosti u zadani izraz, za frakciju čestica koje su se našle u ravni pipete nakon 5 minuta padanja, dobije se

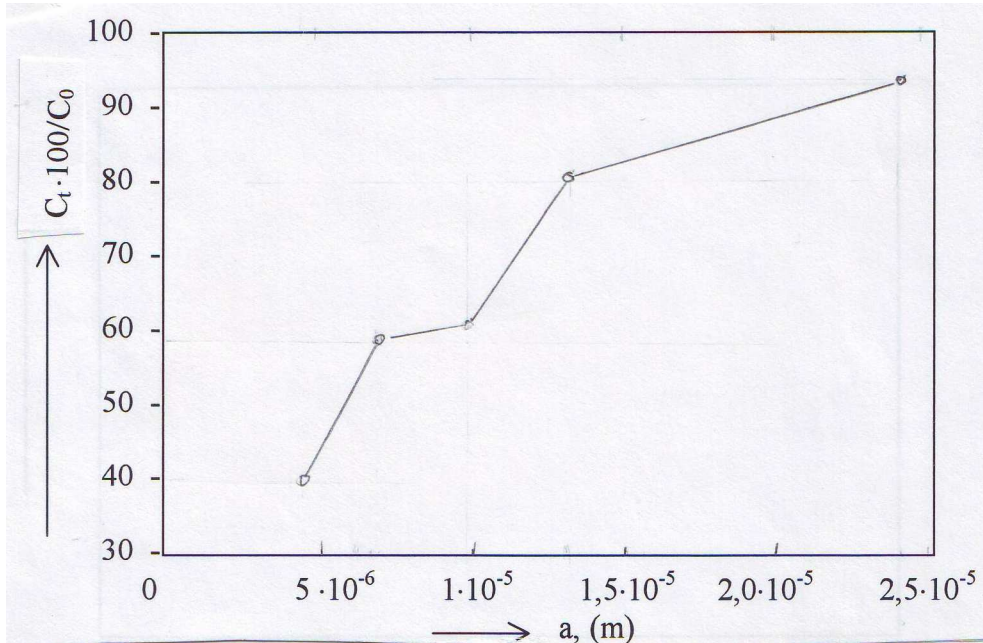
$$a = 141 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{0,00102 \cdot 0,240}{(2,7026 - 0,9980) \cdot 1000 \cdot 5}}$$

$$a = 23,90 \mu\text{m} \text{ ili } a = 23,90 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Za ostale frakcije na isti način dobiju se vrijednosti koje su prikazane u tablici 6.

b) Na osnovu dobivenih vrijednosti za $\frac{C_t}{C_0} \cdot 100$ i a , prikazan je dijagram ovisnosti

$$\frac{C_t}{C_0} \cdot 100 = f(a)$$



Sl. Dijagram ovisnosti odnosa C_t/C_0 o veličini čestica, tj., $(\frac{C_t}{C_0} \cdot 100) = f(a)$

Zadatak:

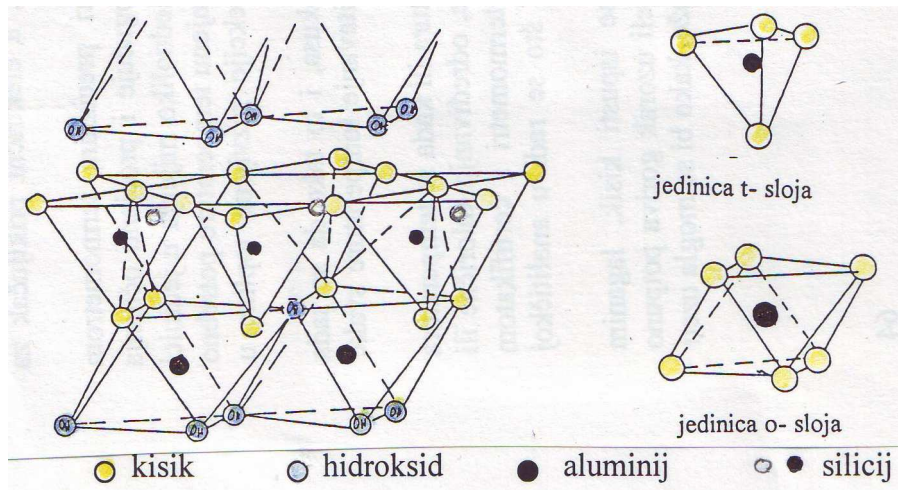
- a) Odredite veličinu i raspodjelu čestica ispitivanog uzorka
.....
metodom Andreasenove pipete.
- b) Dobivene rezultate analize prikažite tabelarno i grafički kao ovisnost $d = f(C_t/C_0 \cdot 100)$
- c) Na osnovu dobivenih rezultata i granulometrijske slike uzorka procjenite kakvoću i podobnost takve sirovine za primjenu u visokotemperaturnim procesima kod dobivanja željenog produkta.

D. IDENTIFIKACIJA GLINENIH MINERALA U SIROVINAMA ZA DOBIVANJE KERAMIKE I ODREĐIVANJE SPOSOBNOSTI OBLIKOVANJA LIJEVANJEM

GLINA

- ilovaču, s dosta Fe_2O_3 , SiO_2 i drugih onečišćenja, te dosta CaCO_3 , koja se koristi za običnu građevinsku opeku i crijep
- glinene škriljavce
- laporastu glinu, koja sadrži dosta CaCO_3 , koja je slabo plastična i služi za dobivanje obične opeke
- suknarsku ili uma glinu, koja ima svojstvo upijanja ulja i masti. Koristi se za izbjeljivanje biljnih ulja i masti, a ne koristi se u keramici.

Svi glineni minerali pokazuju posebna fizikalno-kemijska svojstva, koja su posljedica njihove strukturne građe. Glineni minerali, a time i glina, spadaju u grupu filosilikata, kod kojih se razlikuje osnovne strukturne grupacije međusobno povezane i raspoređene. Ove osnovne grupacije su tetraedarske i oktaedarske grupe kisikovih atoma i OH iona koje su raspoređene oko malih kationa silicija i aluminija. Međusobnim spajanjem tetraedarskih grupa nastaju tetraedarski ili t-slojevi, a međusobnim spajanjem oktaedarskih grupa nastaju oktaedarski ili o-slojevi, kao na slici 17.



Sl. 17. Struktura filosilikata, s o- i t-slojevima (kaolinit)

Tetraedarski i oktaedarski slojevi su dvije strukturne jedinice koje ulaze u sastav kristalne rešetke svakog slojevitog silikata, odnosno glinenog minerala. Osnovni tipovi slojevitih glinenih minerala nastali su kondenzacijom oktaedarskih i tetraedarskih slojeva.

Iz strukturne građe minerala glina proizlazi i niz specifičnih svojstava koje pokazuje glina kao osnovna sirovina za proizvodnju keramičkog materijala. Čestice glinene tvari su vrlo sitne, od mikroskopskih do koloidnih.

Zbog svoje specifične strukture, glina pokazuje niz svojstava koja su upravo za nju i karakteristična, a to su: bubrenje, upijanje i zadržavanje vode, nepromočivost i s njom u uskoj vezi plastičnost, adsorpcija drugih iona i mogućnost izmjene vlastitih iona s ionima iz disperznog sredstva

Da bi se glina uspješno primijenila u svojoj osnovnoj namjeni njoj se određuju osnovne karakteristike ispitivanjem: plastičnosti, ponašanja pri sušenju, ponašanja pri pečenju, sposobnosti upijanja i zadržavanja vode te sposobnosti izmjene iona (kapacitet izmjene) itd.

Plastičnost gline

Plastičnost gline predstavlja svojstvo gline da se zamješana s vodom pod određenim uvjetima (povišen tlak, temperatura) daje oblikovati, pri čemu stečeni oblik trajno zadrži. Plastičnost ovisi o veličini čestica gline. Površina čestica gline je hidrofilna, tj. privlači vodu.

Gline koje pokazuju veliku plastičnost nazivaju se i tzv. masne gline, dok one slabe plastičnosti zovu se još i mršave gline. Sa svojstvom plastičnosti gline usko je vezano svojstvo njene sposobnosti da upija i zadržava vodu

Sposobnost upijanja vode ili higroskopnost ovisi o specifičnoj površini glinenih čestica i što su čestice sitnije ili finije njihova je specifična površina veća i veća je mogućnost upijanja vode, a time ujedno glina je i plastičnija. S upijanjem vode usko je vezan i pojam normalne konzistencije gline koja daje glineno tijesto najveće plastičnosti i jačine na kidanje. U praktičnoj primjeni pojam **normalne konzistencije** glinenog tijesta podrazumijeva konzistenciju pri kojoj glina sadrži maksimalni iznos vode, a glinena masa se ne lijepi za prste.

Prema upijanju, odnosno hidrofilnosti glina, one se mogu podijeliti na: vrlo plastične, plastične, i slabo plastične gline.

SPOSOBNOST IZMJENE IONA KOD GLINA I KAPACITET IZMJENE IONA

Gline pokazuju svojstvo da svoje ione, ione iz svoje strukture, katione, mogu izmijeniti s ionima iz medija u kojem se ona nalazi. Procesi izmjene su reverzibilni procesi za koje vrijedi zakon o djelovanju masa.

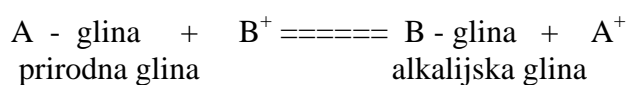
Ovo svojstvo glina, da izmjenjuju svoje ione s ionima medija u kojem se nalaze ima veliki i teorijski i praktični značaj svugdje gdje se koriste i primjenjuju gline odnosno glineni minerali.

U poljoprivredi kod gnojenja tla mineralnim gnojivima (kalijeva gnojiva), u geologiji kod zaštite spomenika kulture i vrijednih objekata od utjecaja atmosferilija, u procesima obrade keramičkih proizvoda, kod smanjenja propusnosti tla (stvaranje umjetnih jezera, izrada grobnica i td.), odmašćivanja kože, bijeljenja ulja, pročišćavanja transformatorskih ulja, za električne membrane i td. i td.

U procesima obrade keramičkih proizvoda, posebno se primijenuje kod oblikovanja glinenih ili keramičkih materijala složenih i tankih stijenki, kada je oblikovanje standardiziranim i klasičnim postupcima otežano ili uopće neizvedivo, pa se izvodi postupkom lijevanja.

Kod ovog postupka oblikovanja značajna je reakcija izmjene iona, kationa Ca^{2+} i H^+ , koji se nalaze u prirodnim glinama s kationima iz medija u kojem se vrši izmjena iona Na^+ ili NH_4^+ , pri čemu prirodna glina prelazi u alkalijsku.

Reakcija izmjene može se jednostavno prikazati jednadžbom:



a konstanta ravnoteže ove reakcije općenitim izrazom:

$$K = \frac{C_{A^+} \cdot f_{A^+} \cdot C_{B_{GL}^+} \cdot f_{B_{GL}^+}}{C_{A_{GL}^+} \cdot f_{A_{GL}^+} \cdot C_{B^+} \cdot f_{B^+}}$$

gdje je:

C - koncentracija odgovarajućih iona; $C_{A_{GL}^+}$ i $C_{B_{GL}^+}$ – na glini a C_{A^+} i C_{B^+} – u otopinii

f - faktor aktivnosti

Kako nije moguće točno odrediti faktore aktivnosti ne može se točno odrediti ni prava termodinamska konstanta ravnoteže, pa se stoga uvode izrazi za tzv. koeficijent selektivnosti ili koeficijent ravnoteže. Time je onda moguće izvesti izraz za ravnotežnu reakciju izmjene homovalentnih iona, koja se može prikazati kao:

$$\frac{q}{Q} = f \left(\frac{C}{C_0} \right)$$

gdje je:

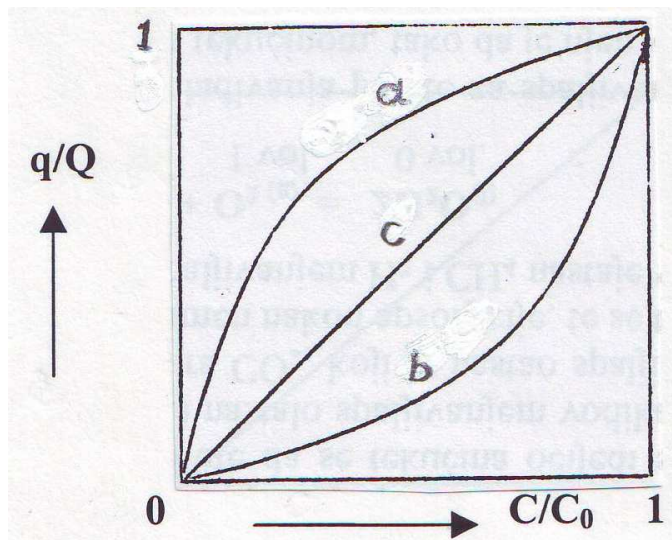
q - koncentracija zasićenja izmjenjivača (gline) odgovarajućim kationima

Q - ukupni kapacitet izmjene, tj. $q_B + q_A$

C - koncentracija izmjenjivog iona u otopini $C = C_B$

C_0 - sumarna koncentracija, tj. $C_0 = C_A + C_B$ u ravnotežnoj otopini

Iz ovog se može izvesti grafički prikaz, kao na sl.18. za ravnotežnu izmjenu iona kod glina.



Sl. 18. Ravnotežna izoterma izmjene iona kod glina

- a) favorizirana ravnoteža
- b) nefavorizirana ravnoteža
- c) linearna ravnoteža

Kod ustaljenih uvjeta rada (koncentracija, temperatura) ravnotežni odnosi i tip ravnoteže određuju afinitet gline kao izmjenjivača prema pojedinim vrstama iona. Afinitet i moć izmjene pojedinih iona s ionima vezanim za glinene minerale ovise o veličini iona, vrsti iona, hidratacijskom radijusu te valentnosti iona.

Dokazano je da afinitet glina, raste prema kationima koji imaju veću valentnost, a pada s povećanjem hidratacijskog radijusa.

To praktično znači, da će se dvovalentni ioni jače vezati od jednovalentnih, odnosno da će uz iste uvjete prioritet u izmjeni imati dvovalentni ioni. Izuzetak ovog pravila čine ioni H^+ i OH^- .

Na osnovu toga može se uspostaviti određeni redosljed mogućnosti izmjene, prema Hofmeisteru. Taj redosljed je:



Manje hidratizirani i više valentni ioni lakše se zamjenjuju.

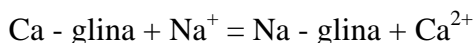
Prema Hofmeister-ovom redu svaki ion može potisnuti svog susjeda koji se nalazi s njegove desne strane, uz iste zadane uvjete.

Ovisno o položaju u nizu uspostaviti će se favorizirana ili nefavorizirana ravnoteža. Tako npr. reakcije izmjene Na^+ s H^+ - ionima daje favoriziranu ravnotežu, dok reakcija izmjene Ca^{2+} s Na^+ daje nefavoriziranu ravnotežu.

Također, pri dovoljno velikoj koncentraciji, prema zakonu o djelovanju masa svaki ion može izmijeniti drugoga iz serije bez obzira na njegov položaj u seriji.

U tehnološkom procesu dobivanja keramičkih proizvoda posebnih oblika i vrlo tankih stjenki, tj u procesu oblikovanja lijevanjem, posebno je značajna reakcija izmjene u glini prisutnih Ca^{2+} - ili H^+ - iona s Na^+ - ionom, pri čemu se prirodna kruta glina prevodi u tekući oblik, Na - glinu.

Ovo je nefavorizirana ravnoteža (kao na sl.39 b.), što znači da će ova izmjena teći samo uz određeni značajni višak Na^+ - iona, prema reakciji:

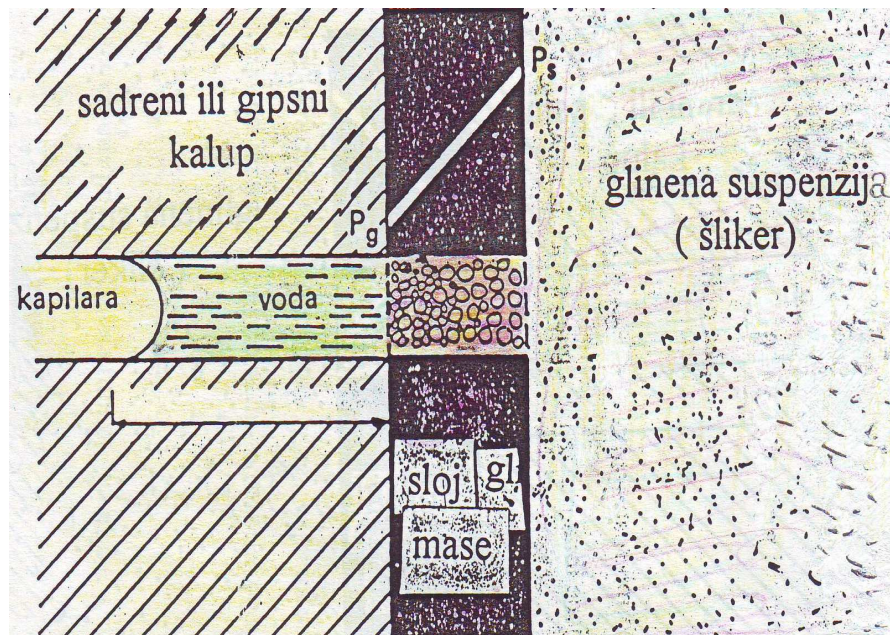


Također, treba spomenuti da višak elektrolita (s kojim se dodaje Na^+ - ion) nepovoljno djeluje na elektrokinetički ili ζ - potencijal, a time i na stabilnost sustava **glina - voda**. Da se ovaj problem riješi mora se izabrati elektrolit koji će stabilizirati suspenziju gline u vodi, ili tzv. šliker.

Stoga elektrolit mora sadržavati anion koji će s Ca^{2+} - ionom stvarati netopljivu sol, kao npr. CO_3^{2-} - , SiO_3^{2-} - i PO_4^{3-} - oni. Kada se Na^+ - ion unese u obliku ovih soli, taloži se Ca^{2+} - ion u obliku teško topljivog taloga, $CaCO_3$, $CaSiO_3$ ili $Ca_3(PO_4)_2$, i na taj način Ca^{2+} -ioni su uklonjeni iz otopine, čime je spriječena povratna reakcija

Kada je proveden postupak izmjene iona na suspenziji za lijevanje, tj. kada je prirodna glina prevedena u Na - glinu, dobivena Na - glina se lijeva u kalupe izrađene od prirodnog gipsa, tj. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Osnovni mehanizam provedbe ovog procesa izmjene iona djelovanjem gipsnog kalupa na vodenu suspenziju gline prikazana je na sl.19.



Sl. 19. Shematski prikaz djelovanja sadrenog kalupa na izmjenu iona kod primjene postupka oblikovanja lijevanjem

Uslijed kapilarne mikrostrukture gipsanog kalupa dolazi do usisavanja tekuće faze iz glinene suspenzije i izmjene iona Na^+ - ion iz Na - gline s Ca^{2+} - ionom iz gipsanog kalupa te ponovnog stvaranja Ca - gline, prema reakciji:



Na ovaj način dolazi do skrućivanja odljevka tj. ponovnog formiranja prirodne Ca - gline.

Svojstvo da glina izmjenjuje svoje ione s ionima iz medija u kojem se nalazi i vrijednost kapaciteta te izmjene, CEC, (cation exchange capacity) ima posebno praktično značenje, jer se na taj način može izvršiti identifikacija prisutnog glinenog minerala, odnosno identificirati tip i vrstu same gline koja se obrađuje.

Na osnovu CEC-vrijednosti može se procijeniti pogodnost primjene takve gline u tehnološkom procesu te definirati uvjete oblikovanja za izradu proizvoda posebnih oblika i tankih stjenki, gdje se oblikovanje mora provesti lijevanjem.

Identifikacija glinenih minerala određivanjem kapaciteta izmjene iona vrlo je efikasna i pogodna metoda koja ne zahtijeva skupu laboratorijsku opremu kao npr. rendgenska analiza, termičke analize (DTA, DSC, TG i dr.), mikroskopske analize (TEM, SEM) i druge analize, a daje dobre rezultate.

Sposobnost izmjene i kapacitet izmjene iona kod glina, uzrokovani su njenom strukturnom građom.

ODREĐIVANJE KAPACITETA IZMJENE IONA, IDENTIFIKACIJA GLINENOG MINERALA I PODOBNOST GLINE ZA OBLIKOVANJE LJEVANJEM

Kapacitet izmjene iona kod glina, kao veličina, definira kvantitativni iznos za izmjenu sposobnih jednovalentnih kationa iz gline s kationima iz medija, a izražava se mmol M⁺-iona na 100 g gline. Određuje se kod pH = 7.

Kod minerala čiji je kapacitet izmjene posljedica prekinutih veza, vrijednost kapaciteta ovisi o disperzitetu gline, tj. ovisi o veličini čestica i što su čestice više usitnjene kapacitet izmjene je veći.

Kod minerala čiji je kapacitet izmjene posljedica izomorfničkih zamjena, utjecaj usitnjenosti čestica na kapacitet izmjene nema značaja. Iako na kapacitet izmjene utječe niz parametara, interval iznosa vrijednosti kapaciteta izmjene iona karakterističan je za svaku grupu glinenih minerala, što se onda može i iskoristiti za njihovu identifikaciju, prema tablici 7.

Tablica 7. Kapacitet izmjene kationa glinenih minerala

Glineni mineral	Kemijska formula	Kapacitet izmjene iona, CEC (mmol M ⁺ /100g)
Kaolinit	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	2 - 10
Haloizit	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ · 4H ₂ O	40 - 50
Montmorijonit	Al _{1,67} Mg _{0,33} Na _{0,33} (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₂ · nH ₂ O	80 - 150
Ilit	Al _{2-x} Mg _x K _{1-y+x} (Si _{3+y} Al _{1-y} O ₁₀) (OH) ₂	10 - 40
Vermikulit	(Mg Fe Al) ₃ (SiAlO ₅) ₂ · 4H ₂ O	100-150
Klorit	3Mg (OH) ₂ Mg ₃ (Si ₂ O ₅) ₂ (OH) ₂	10 - 20

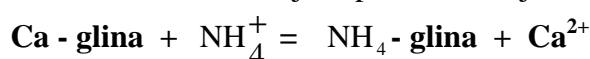
Kao analitičke metode za određivanje kapaciteta izmjene iona kod glina mogu se primjeniti: potencimetrijska titracija, elektrodijaliza metoda s vapnom, metoda pomoću amonij-acetata i metoda s radioaktivnim izotopima

Od spomenutih metoda najjednostavnija i vrlo efikasna je metoda pomoću amonij-acetata. Kako se svi ioni, kationi, veoma lako zamjenjuju s NH₄⁺ ionom, to se ova metoda i najčešće primjenjuje u laboratorijima.

VJEŽBA

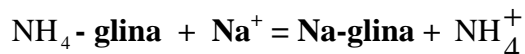
ODREĐIVANJE KAPACITETA IZMJENE IONA KOD GLINA AMONIJ- ACETATNOM METODOM I IDENTIFIKACIJA GLINENOG MINERALA

Određivanje kapaciteta izmjene iona kod glina amonij-acetatnom metodom sastoji se u tome da se ispitivani uzorak prirodne gline s Ca²⁺ - ionima obrađuje otopinom amonij-acetata, pri čemu se vrši ionska zamjena prema reakciji



Reakcija je spora i potrebno je da su u kontaktu glina i amonij-acetat oko 12 sati. Nakon tako provedene izmjene iona, ispitivani materijal, NH₄ - glina se odjeli centrifugiranjem i prenosi u aparaturu za određivanje amonijaka po Kjeldahlu.

Kada se NH₄-glina prenese u aparaturu za određivanje amonijaka po Kjeldahlu dodaje se NaOH i ponovno se vrši ionska izmjena, pri čemu se Na⁺- ion iz NaOH izmjenjuje s NH₄⁺ - ionom iz gline, što se može prikazati kao

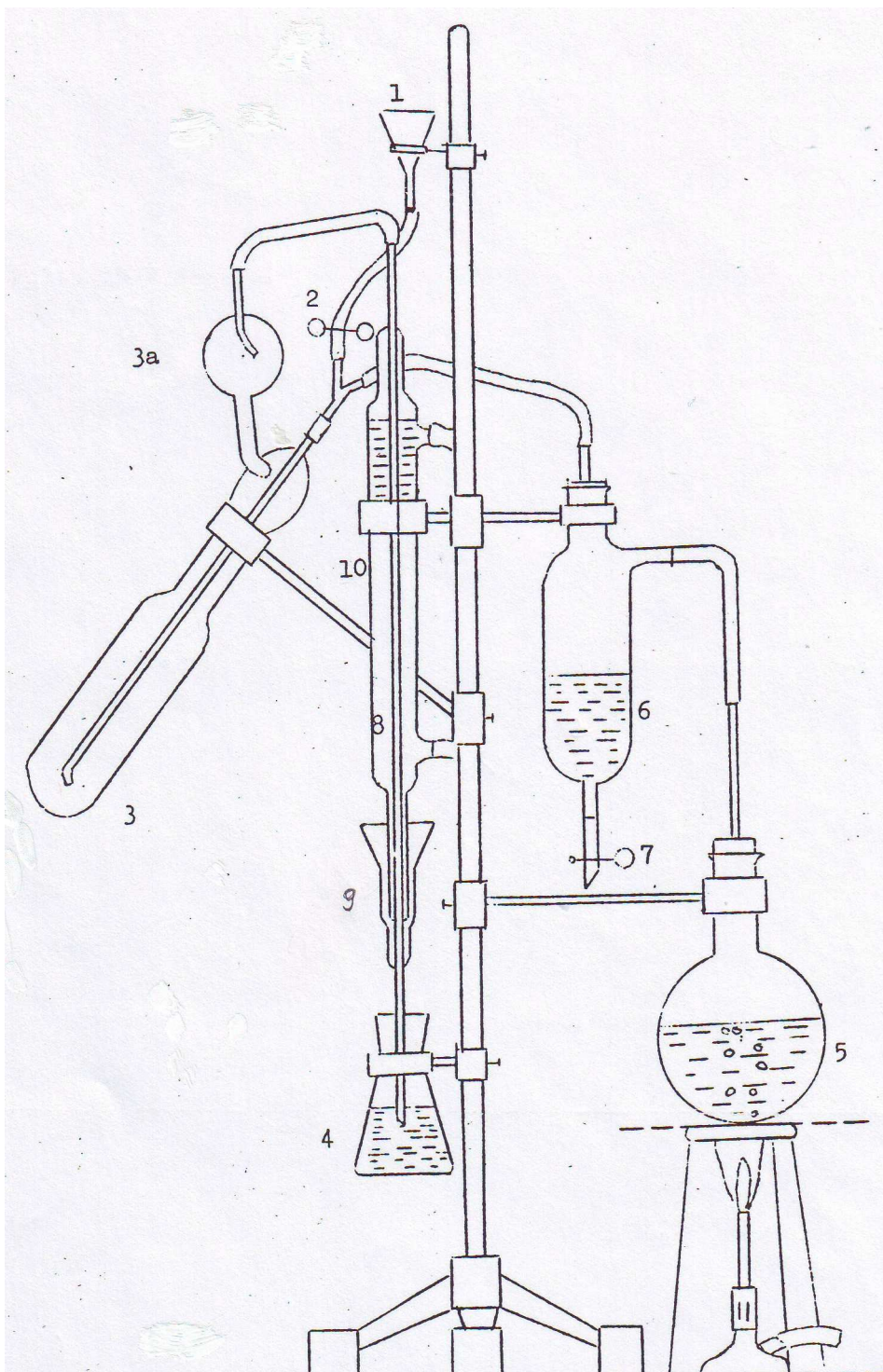


Nakon ove druge izmjene iona, nastali amonijak, NH₃, istisnut jakim lužinom, NaOH, određuje se mikrodestilacijom po Kjeldahlu. čija je shema prikazana na sl.20.

Aparatura se sastoji od :

- lijevka (1) kroz koji se dodaje suspendirani uzorak gline nakon obrade s amonij-acetatom i ispiranja alkoholom. Isti lijevak služi i za kasnije dodavanje 50%-tne NaOH (za drugu ionsku izmjenu)
- stezaljke (2), koja služi za zatvaranje i otvaranje dovodne gumene cijevi kroz koju se dodaje uzorak obrađene gline, odnosno NaOH
- proširene posude za mikrodestilaciju
- hvatača kapi (3a)
- erlenmayer- tikvice (4), od 150 cm³ koja služi kao predložak za destilat
- tikvice s ravnim dnom (5), od 1000 cm³, koja služi za destilaciju
- posude(6), koja služi za kondenziranu paru te ispust tako nastale vode odnosno materijala kod čišćenja aparature koji u nju prelazi iz posude (3), kada se smanji ili isključi grijanje i kada se u njoj javlja potlak
- stezaljke (7), za ispust vode i materijala nakon završenog mjerenja i ispiranja aparature
- srebrene cijevi (8), koja prolazi kroz hladilo
- lijevka (9), za hvatanje kondenzirane pare s vanjskih stjenki hladila
- hladila (10)

Postupak izvođenja mjerenja sastoji se iz pripreme uzorka gline, izmjene iona obradom s amonij-acetatom te s NaOH, mikrodestilacije i apsorpcije NH₃ u boratnoj kiselini, određivanju amonijaka titracijom sulfatnom kiselinom, izračunavanju kapaciteta izmjene te identifikaciji glinenog minerala na osnovu rezultata vrijednosti kapaciteta izmjene. Na osnovu dobivenih rezultata mjerenja procjenjuje se i mogućnost oblikovanja takve gline lijevanjem.



Sl.20. Shematski prikaz aparature za mikrodestilaciju po Kjeldahlu

Za provedbu mjerenja potrebne su sljedeće kemikalije i indikatori

- amonij-acetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), $2,0 \text{ mol/dm}^3$
- sulfatna kiselina, H_2SO_4 , $0,005 \text{ mol/dm}^3$
- natrij-hidroksid, NaOH , $w = 50 \%$ (NaOH)
- čisti etanol ili metanol (apsolutni alkohol)

- boratna kiselina, H_3BO_3 , $w = 4,0\%$ (H_3BO_3)
- razrijeđena otopina amonij-klorida, NH_4Cl
- indikatori: metilno crvenilo i metilensko plavilo

Priprema uzorka i provedba analize određivanja kapaciteta izmjene iona kod glina izvodi se tako da se od gline, glinenog materijala, usitnjenog te prosijanog na standardnom situ $10000 \text{ o}\check{c}/\text{cm}^2$, koji je osušen kod $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, izvaže točno $0,1000 \text{ g}$ uzorka za analizu.

Uzorak se kvantitativno i pažljivo prenese u prethodno osušenu kivetu, i to tako da na stjenkama kivete ne bude zaostalog uzorka. Uvijek se rade po dvije paralelne probe.

Odvagani i u kivete uneseni uzorci gline, preliju se svaki s oko 10 cm^3 otopine, $2,0 \text{ mol/dm}^3$ amonij-acetata ($\text{pH} = 7$), i dobro izmulje tankim staklenim štapićem.

Tako pripremljeni uzorci se ostave dulje vrijeme stajati (najmanje oko 12 sati), obično preko noći, kako bi se kvantitativno, prema ravnoteži izvršila zamjena kationa iz prirodne gline s NH_4^+ -ionom iz amonij-acetata. Ponovno, nakon tako dugog stajanja i izvršene zamjene iona, ponovno se uzorci izmulje staklenim štapićem, poslije čega se kivete "istariraju" (približno izjednače po masi) s otopinom amonij-acetata na laboratorijskoj vagi.

Nakon tariranja, kivete se prenesu u laboratorijsku centrifugu, gdje se vrši centrifugiranje oko 5 minuta uz 3000 okr/min . Broj okretaja centrifuge treba postupno povećavati do zadane vrijednosti. Oprez pri radu!

Nakon centrifugiranja, otopina iznad taloga se oprezno dekantira, i ponovno doda oko 10 cm^3 otopine, $2,0 \text{ mol/dm}^3$ amonij-acetata, ponovno se kivete tariraju, uzorci ponovno izmulje i ponovno centrifugiraju te dekantiraju.

Ovaj se postupak ponavlja više puta (4 puta). Nakon zadnjeg (5. puta) dekantiranja uzorak se još jednom prelije s oko 10 cm^3 otopine, $2,0 \text{ mol/dm}^3$ amonij-acetata, doda 1 kap razrijeđene otopine NH_4Cl , kivete se tariraju s amonij-acetatom i ponovno centrifugiraju. (Razrijeđena otopina NH_4Cl služi kasnije kao indikator potpunosti ispiranja amonij-acetata.)

Nakon ovog centrifugiranja, otopina se dekantira i talog se prelije s oko 8 cm^3 etanola ili metanola (pH -alkohola treba da je $\text{pH} = 4$), kivete se sada tariraju s upotrijebljenim alkoholom, centrifugiraju i alkohol se dekantira. Uzorci u kivetama se dalje ispiru alkoholom do negativne reakcije na klorid ion.

Nakon zadnjeg ispiranja alkoholom i dekantacije, talog se prelije s malo destilirane vode, oko $1-2 \text{ cm}^3$, izmulji i kvantitativno prenese kroz lijevak (1) uz ispiranje vodom u aparaturu za mikrodestilaciju po Kjeldahlu čija je shema prikazana na slici.

Kod prenošenja uzorka u aparaturu za mikrodestilaciju treba koristiti što je moguće manji iznos vode za ispiranje.

U erlenmayer tikvicu od 150 cm^3 , koja služi kao predložak, doda se 20 cm^3 otopine, $4,0\%$ -tne boratne kiseline.

Hladilo aparature prije početka mikrodestilacije, tj. zagrijavanja tikvice (5), svojim donjim krajem (srebrna cijev) mora dodirivati površinu tekućine u erlenmayer tikvici (4). Nakon što je uzorak, talog, kroz lijevak (1) prenesen u posudu za mikrodestilaciju (3), zatvori se stezaljka (2) i u lijevak (1) se nalije 50% -tna otopina $NaOH$, skoro do ruba lijevka.

Sada se oprezno otvori stezaljka (2) te iz lijevka u proširenu destilacijsku posudu (3) ispusti toliko otopine $NaOH$ da njezin nivo nakon zatvaranja stezaljke (2) bude samo u cijevi lijevka. Ovaj postupak se izvodi ukupno tri puta.

Nakon ovakve pripreme započinje se s mikrodestilacijom, s tim da je prethodno uključen sustav rashladne vode kroz hladilo (10). Destilacija započinje zagrijavanjem

tikvice (5) u kojoj se do pola nalazi voda. Grijanje i destilacija realiziraju se paljenjem plamenika ili drugom vrstom grijala .

Sama destilacija traje toliko dugo, dok se u tikvici (4) ne dobije oko 100 cm³ destilata. Kada je destilacija završena, srebrna cijev (8), koja je dodirivala destilat se ispire malo destilirane vode, pri čemu voda od ispiranja otječe u tikvicu (4).

Dobiveni destilat se kvantitativno prenosi u erlenmayer tikvicu od 250 - 300 cm³, dodaju se 2 kapi metilnog crvenila i 1 kap metilenskog plavila (veličina kapi dodanih indikatora mora iznositi 1/2 normalne kapi) kao indikatora, i otopina (destilat) se titrira otopinom sulfatne kiseline 0,005 mol/dm³, do slabo ljubičastog obojenja. (Radi točnosti uočavanja promjena boje indikatora , i same boje, usporedi tu boju s bojama u lužnatom i kiselom mediju uz uporabu istog indikatora.

Kod ovog određivanja NH₃, titracija se izvodi jakom kiselinom, a medij iz kojeg se titrira predstavlja pufer-sustav, (koji je već slabo kiseo zbog velikog suviška boratne kiseline).

Vrijednost kapaciteta izmjene iona kod glina nakon izvršenog određivanja NH₃ titracijom sulfatnom kiselinom izračunava se primjenom izraza

$$CEC = S = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f \cdot 100}{G},$$

gdje je:

CEC ili S - kapacitet izmjene, (mmol M⁺/100g)

a - volumen utrošene sulfatne kiseline, (cm³)

c - koncentracija H₂SO₄, (mol/dm³)

f - faktor molariteta

G - masa uzorka gline,(g)

Prema zadatku, na osnovu dobivenih rezultata i tablice s vrijednostima kapaciteta izmjene iona za pojedine glinene minerale izvrši se identifikacija samog glinenog minerala , tj. same ispitivane gline i na osnovu toga procjeni mogućnost podobnosti ispitivane gline za oblikovanje lijevanjem

Za provjeru podobnosti zadane gline za oblikovanje lijevanjem pripremi se uzorke glinenih suspenzija s različitim iznosima vode, tj različitim odnosom glina:voda.

Pripremi se određeni oblik gipsanog kalupa za oblikovanje lijevanjem. Pripremljene suspenzije se lijevaju u gipsane kalupe i prati se stvaranje, tj.brzina nastajanja stjenki oblikovanog uzorka prema kalupu tijekom vremena.

Na osnovu debljine i konzistentnosti nastale stijenke određuje (potvrđuje) se mogućnost primjene takve gline i za postupak oblikovanja lijevanjem .

Primjer određivanja kapaciteta izmjene iona kod glina i identifikacija glinenog minerala u glini

Od uzorka glinenog materijala usitnjenog i prosijanog na situ 10000 oč/cm², osušenog kod 105 °C do konstantne mase izvagano je 0,1000 g. Nakon provedene izmjene iona i mikrodestilacije po Kjeldahlu, za titraciju NH₃ koji odgovara NH₄⁺ ionima koji su izvršili izmjenu s Ca²⁺ - ionima iz gline, utrošak 0,005 mol/dm³ H₂SO₄ iznosio je 0,9 cm³.

Faktor koncentracije pripremljene 0,005 mol/dm³ H₂SO₄ je f = 1,000. Na osnovu provedenog mjerenja odredite kapacitet izmjene iona kod ispitivane gline, te izvršite identifikaciju glinenog minerala na osnovu dobivene vrijednosti kapaciteta izmjene.

Rješenje

Kapacitet izmjene iona kod glina nakon izvršenog određivanja NH₃ titracijom sulfatnom kiselinom izračunava se primjenom izraza

$$CEC = S = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f \cdot 100}{G} = \frac{2 \cdot 0,9 \cdot 0,005 \cdot 1,000 \cdot 100}{0,1000}, (\text{mmol M}^+/100\text{g})$$

$$CEC = S = 9,0 (\text{mmol M}^+/100\text{g})$$

Na osnovu dobivene vrijednosti kapaciteta izmjene iona od 9,0 (mmol M⁺/100g) iz tablice se može vidjeti da se radi o glini koja sadrži glineni mineral, kaolinit.

Zadatak.

- a) Odredite kapacitet izmjene iona kod glinenog materijala, prosijanog na situ 10000 oč/cm², amonij-acetatnom metodom uz mikrodestilaciju po Kjeldahlu.
- b) Na osnovu dobivene vrijednosti kapaciteta izmjene iona izvršite identifikaciju glinenog minerala u ispitivanom glinenom materijalu
- a) Pripremite glinenu suspenziju za oblikovanje lijevanjem uz izmjenu iona s i izvršite lijevanje u gipsane kalupe te nakon min, izlijte višak tekuće gline iz kalupa, izmjerite debljinu stjenke oblikovanog odljeva probadanjem drvenom ili plastičnom šipkom s milimetarskom podjelom (ravnalo)
- d) Na osnovu dobivenih vrijednosti ovisnosti debljine nastalog krutog sloja o vremenu lijevanja procjenite kvalitativno sposobnost gline za oblikovanje i lijevanjem.

ELEKTROKEMIJSKI PROCESI

ELEKTROKEMIJSKI PROCESI I ELEKTROLIZA

Elektrokemijski procesi su osnovni procesi u postupcima dobivanja i proizvodnje tehničkih važnih proizvoda anorganske industrije, za čiju realizaciju se koristi istosmjerna električna energija. Ova tehnologija proizvodnje temelji se na procesu elektrolize, koju se može definirati kao proces razlaganja elektrolita djelovanjem istosmjerene električne struje pod ireverzibilnim ili nepovratnim uvjetima rada. Razlaganjem elektrolita, koji mogu biti ili vodene otopine soli ili rastaljene soli, na katodi se vrši proces redukcije uglavnom kationa, dok se na anodi vrši oksidacija uglavnom aniona.

Elektrodni procesi odigravaju se na granici ili sučelju faza, tj. između elektroda i elektrolita i to neposredno uz elektrode. Masa elektrolita između elektroda je izvor iona i vodljivi je medij za električnu struju. Izbijanjem iona na elektrodi (katoda ili anoda) smanjuje se njihova koncentracija u prielektrodnom prostoru, što za posljedicu ima promjene pojedinačnih elektrodnih potencijala.

Ako promjena potencijala katode teži to negativnijim vrijednostima govori se o "katodnoj" polarizaciji, a ako je time promjena potencijala anode to pozitivnija govori se o "anodnoj" polarizaciji. " Da bi se proces elektrolize pri polarizaciji elektroda dalje odvijao u prielektrodni prostor se mora dopremiti ione, a to se postiže difuzijom iz mase elektrolita, te ista postaje pokretačkom silom elektrolize, odnosno limitirajućim faktorom provedbe procesa elektrolize.

Ako gustoća struja pri elektrolizi postane tako velika da zbog toga koncentracije ionskih vrsta kationa ili aniona na površini elektroda padnu na nulu, bez obzira koliko polarizirali elektrodu, kroz elektrolit neće prolaziti jača struja. Daljnjim polariziranjem elektroda poteći će jača struja jedino, ukoliko se iz elektrolita počne izbijati neki drugi ion za kojega su postignuti uvjeti za odvijanje te elektrodne reakcije.

Stanje reakcijskog sustava pri kojem povećanje polarizacije elektroda ne dovodi do povećanja gustoće struje predstavlja tzv. "graničnu gustoću struje". Granična gustoća struje ovisi o koncentraciji iona u elektrolitu, temperaturi i brzini miješanja elektrolita.

Elektrodni potencijali koji se mogu dobiti iz termodinamskih veličina primjenjivi su na sustave u ravnoteži ili reverzibilnom stanju, tj. za beznačajno male izmjene struje na granici elektroda-elektrolit, a elektroliza je karakteristična baš po tome što na granici elektroda-elektrolit prolazi značajna struja. Razlika potencijala kojom se ostvaruje ireverzibilnost procesa elektrolize je polarizacija ili prenapon, η . Za elektrolizer u kojem se provodi proces elektrolize, polarizacija predstavlja razliku između ukupnog napona na elektrolizeru, U_E , i vrijednosti ravnotežnog napona razlaganja zadanog elektrolita, E_R , što se može napisati kao

$$\eta = U_E - E_R$$

gdje je

U_E - ukupni napon elektrolizera, i

E_R - ravnotežni napon razlaganja zadanog elektrolita

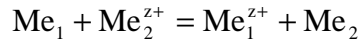
Ravnotežni napon razlaganja, po definiciji, predstavlja minimalni napon koji je potreban da se elektrokemijski sustav elektroda - elektrolit dovede u stanje dinamičke ravnoteže. U fizikalnom smislu, napon razlaganja, predstavlja kontraelektromotornu silu galvanskog članka koji se realizira između elektrode i elektrolita. Prema tome, ravnotežni napon razlaganja može se napisati kao

$$E_r = E_A - E_K$$

gdje je

E_A i E_K dano Nernstovim izrazima za potrebnu polarizaciju elektroda na kojima će se provesti procesi uz ravnotežne uvjete.

Za reakciju tipa



i za reverzibilne uvjete, tj. za stanje dinamičke ravnoteže može se također isto tako napisati da je

$$\Delta G = -zFE$$

Uz poznavanje ΔG može se izračunati minimalni napon potreban za provedbu te reakcije u ravnotežnim uvjetima, kao

$$E = E_{\min} = E_r$$

Primjenom Nernstovih izraza za ravnotežne uvjete, koji se općenito prikazuju izrazom

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{oks}}}$$

gdje je:

E^0 - standardni elektrodni potencijal, V

Za anodu vrijedi

$$E_A = E_A^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_1}}{a_{M_1^{z+}}}$$

a za katodu

$$E_K = E_K^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_2}}{a_{M_2^{z+}}}$$

odnosno za ravnotežne uvjete elektrolize, minimalni napon elektrolize bit će:

$$U_{E(\min)} = E_r = E_A - E_K$$

Iz Nernstovih izraza proizlazi da potencijal polarizacije elektroda ovisi o sastavu elektrolita uz elektrode. Kod ovih vrijednosti polarizacije elektroda i uspostave vrijednosti potencijala $U_{E(\min)} = E_r$, netto proizvodnja tvari na elektrodama jednaka je nuli, tj. koliko tvari "elektrolizom" nastane toliko je i nestane.

Da bi proces elektrolize kao ireverzibilni proces bio zadovoljen, napon na elektrolizeru mora biti dostatan veći od E_r , čime se osigurava uvjete prolaza određenog iznosa elektriciteta kroz elektrolit, koji suglasno Faradayevim zakonima definira i mogući maseni iznos produkata na elektrodama.

Napon na elektrolizeru, s kojim se provede elektroliza, osim vrijednosti E_r , mora u sebi sadržavati i iznose polarizacija koje omogućuju elektrolizu kao postupak proizvodnje određenih produkata. Iz tih razloga, stvarni napon na elektrolizeru kod elektrolize iz vodenih elektrolita, može se prikazati izrazom

$$U_E = E_r + \eta_K + \eta_A + IR + \sum IR_X$$

gdje je

U_E - ukupni napon na elektrizeru, V,

E_r - napon razlaganja, koji predstavlja izraz $E_r = E^0 + \sum$ polarizacija, gdje je

E^0 - standardni napon razlaganja, V,

η_K - polarizacija katode (prenaponi na katodi), V,

η_A - polarizacija anode (prenaponi na anodi), V,

$I R$ - pad napona kroz elektrolit, a posljedica je otpora elektrolita, R , kojim se elektrolit suprotstavlja prolasku struje jakosti I , u V, i

$\Sigma I R_X$ - suma padova napona, koja je posljedica niza otpora u strujnom krugu do ulaza struje

na same elektrode (otpori na spojnim mjestima, kontaktima itd.), V.

U procesu elektrolize na polariziranim elektrodama odvija se proces redukcije na katodi i proces oksidacije na anodi.

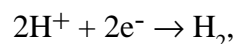
Na katodi se vrši redukcija kationa i aniona, pri čemu se ioni reduciraju u niži stupanj oksidacije ili u elementarno stanje, tj. stanje atoma, a na anodi se vrši oksidacija iona iz nižeg stupnja oksidacije u viši stupanj oksidacije ili pak u elementarno stanje elementa.

Kako su realni elektroliti smjese ionskih vrsta (kationa i aniona), na katodi će se reducirati onaj kation (ion) čiji je potencijal redukcije najmanje negativan tj. najpozitivniji, a na anodi će se oksidirati onaj anion (ion) čiji je potencijal oksidacije najmanje pozitivan, tj. najnegativniji pri zadanim uvjetima elektrolize. Drugim riječima na elektrodama će se odvijati one reakcije za koje je potrebno najmanje energije.

Kod elektrolize vodenih elektrolita, tj. elektrolize u kojima su uvijek prisutni ioni iz sastava vode tj. H^+ i OH^- ioni, pored drugih iona u elektrolitu, potrebno je voditi računa o mogućnostima izdvajanja vodika na katodi i kisika na anodi, posebno ako isti nisu željeni proizvodi (npr. izbijanje vodika kod dobivanja cinka ili izbijanje kisika kod klor alkalne elektrolize)

Da bi se spriječilo izdvajanje vodika na katodi, a omogućilo redukciju drugih kationa, posebno onih čiji je potencijal redukcije negativniji od potencijala redukcije vodika, mora se osigurati uvjete elektrolize pri kojima se realizira visoki prenapon vodika na katodi. Realizacijom takvih uvjeta elektrolize potrebna polarizacija katode za izdvajanje željenog produkta manje je negativna nego li polarizacija katode kod izdvajanja vodika. Ove uvjete elektrolize može se prikazati jednačinama, za potrebnu polarizaciju elektrode, katode.

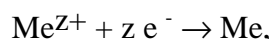
U slučaju izdvajanja vodika gdje se odvija reakcija



elektroda se mora polarizirati na vrijednost potencijala koja odgovara izrazu

$$E_{H_2} = E_{H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 + \eta_{H_2}$$

a u slučaju izdvajanja željenog produkta npr. metala gdje se odvija reakcija



katoda se mora polarizirati na vrijednost

$$E_{Me} = E_{Me}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} + \eta_{Me}$$

gdje je

$E_{H_2}^0$ - standardni elektrodni potencijal vodika, V,

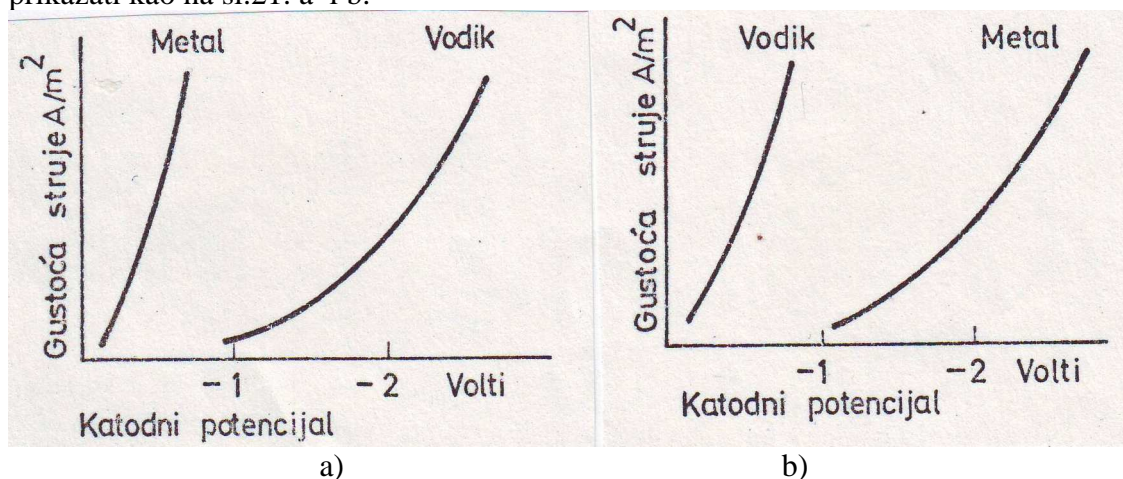
E_{Me}^0 - standardni elektrodni potencijal metala, V,

η_{H_2} - prenapon vodika na katodi, V,

η_{Me} - prenapon metala na toj katodi, V,

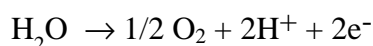
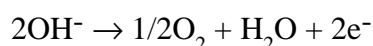
Ako je E_{H_2} negativnije od E_{Me} za sve vrijednosti primjenjene gustoće struje, tada će se na katodi izdvajati samo metal i obrnuto, ako je E_{Me} negativnije od E_{H_2} za sve

primijenjene gustoće struje, na katodi će se izdvajati samo vodik, što se grafički može prikazati kao na sl.21. a i b.

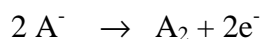


Sl.21. Ovisnost gustoće struje o polarizaciji katode

Potpuno analogan slučaj je i za anodne procese i na anodi će se oksidirati onaj ion, anion ili kation, čiji je potencijal oksidacije najmanje pozitivan, odnosno najnegativniji. U slučaju vodenih elektrolita gdje je uvijek prisutan kisik u OH⁻ ili H₂O, oksidacija kisika iz OH⁻ ili H₂O odvija se prema jednadžbama



Ako je za oksidaciju kisika iz OH⁻ ili H₂O uz zadane uvjete elektrolize potrebno manje energije, tj. potrebna manje pozitivna polarizacija anode, nego li za oksidaciju nekog drugog iona, aniona, čija je oksidacija do elementarnog stanja može prikazati jednadžbom



tada će se na anodi izbijati kisik.

Spriječavanje izdvajanja kisika na anodi, a omogućivanje izdvajanja drugog željenog produkta, npr. klora iz Cl⁻ iona, gdje se oksidacija Cl⁻ iona do elementarnog klora može prikazati jednadžbom



provodi se primjenom određenih uvjeta elektrolize i to; kombiniranjem sastava elektrolita, koncentracijom aniona, izborom anodnog materijala, izborom pH - vrijednosti elektrolita, izborom temperature elektrolize itd.

Elektrokemijskim procesima u praktičnoj primjeni elektrolize mogu se ostvariti uvjeti pri kojima se iz složenog elektrolita na katodi reducira određena ionska vrsta- kation, pri čemu se izdvaja metal, ali isto tako može se istovremeno reducirati i više vrsta kationa (osim vodikovog), a to je slučaj kada se uvjetima elektrolize zadovoljava da je potencijal redukcije tih kationa međusobno jednak ili vrlo blizak, odnosno ne razlikuje se za više od 0,1 - 0,2 V i tada se na katodi istovremeno izdvajaju metali, odnosno dolazi do stvaranja legure ili slitine.

Poseban slučaj primjene procesa elektrolize je slučaj elektrolize s topljivom anodom, koja se u elektrolitu svojih iona gotovo reverzibilno otapa. Ovakva elektroliza omogućuje dobivanje produkata visoke čistoće, tj. omogućuje elektrokemijski postupak pročišćavanja

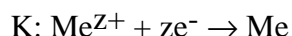
ili rafinacije, što je od posebnog interesa kod dobivanja i rafinacije obojenih metala te dobivanja plemenitih metala (Au, Ag, Pt i Pd).

Kod elektrolitičke rafinacije ili pročišćavanja metala, selektivnim otapanjem samih anoda koje predstavljaju metal koji se pročišćava, ioni metala anode ulaze u elektrolit i iz elektrolita se kao kationi reduciraju na katodi, dok plemenitiji metali koji se anodno ne oksidiraju, prelaze u anodni mulj iz kojeg se nakon određene obrade, također elektrolitičkom rafinacijom dobivaju u čistom stanju.

Kod elektrolitičke rafinacije procesi koji se odvijaju na elektrodama mogu se prikazati jednažbama i to za anodni proces



i katodni proces:



Iz prikazanih jednažbi se vidi da su anodna i katodna reakcija iste reakcije samo suprotnog predznaka i napon na elektrolizeru kod takve elektrolize je znatno niži od napona kod razlaganja elektrolita, jer je $E_T = 0$.

Napon na elektrolizeru u tom slučaju može se prikazati jednažbom

$$U_E = \Sigma_{pol} + I \cdot R + \Sigma I \cdot R_X$$

gdje je:

Σ_{pol} - koncentracijska polarizacija

Ukupni napon na elektrolizeru, kod rafinacija metala uglavnom je ovisan o svojstvima i sastavu elektrolita tj. o iznosu vrijednosti člana $I \cdot R$, koji može predstavljati čak i 80 % od ukupnog napona na elektrolizeru.

ISKORIŠTENJE STRUJE, NAPONA I ENERGIJE KOD ELEKTROKEMIJSKIH PROCESA

Svaki elektrokemijski proces određen je svojim osnovnim karakteristikama koje se opisuju koeficijentima za iskorištenje struje, napona i energije.

Prema Faradayevim zakonima koji vrijede za procese elektrolize, definiran je produkt koji nastaje elektrolizom. Prema Faradayu prolazom struje jakosti I kroz elektrolizer, određeno vrijeme t , na elektrodama će se proizvesti točno definirana količina proizvoda od " n " molova, što se može prikazati kao

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}$$

Iako je iskorištenje struje u mnogim elektrokemijskim reakcijama skoro potpuno, tj. koeficijent iskorištenja teži jedinici ili 100 % , ipak u praksi to nije slučaj, jer se iskorištenje i struje i drugih veličina podrazumijeva u odnosu na željeni proizvod.

Kod elektrokemijskih procesa moguće je da se na elektrodi istovremeno izdvajaju 2 ili čak više produkata, npr. kod dobivanja Zn u pravilu izdvaja se i H_2 što znači da

količina Zn neće odgovarati izrazu $n = \frac{I \cdot t}{Z \cdot F}$, već će biti umanjena za iznos koji odgovara izdvojenom vodik.

Stoga se koeficijent iskorištenja struje može definirati kao

$$\eta_I = \frac{I}{I_{uk}}$$

gdje je:

I_i – struja utrošena za željenu reakciju

I_{uk} – ukupna struja koja prolazi kroz elektrolizer tijekom elektrolize.

Koeficijent iskorištenja struje, η , izražen u %, može se definirati i kao omjer između teoretski potrebne (Q_t) i stvarno "utrošene količine elektriciteta" (Q_{st}) za izvođenje elektrokemijske reakcije, dakle

$$\eta_I = \frac{Q_t}{Q_{st}} \cdot 100$$

gdje je:

$$Q_t = I_i \cdot t, \text{ a } Q_{st} = I_{uk} \cdot t$$

Iskazano na drugi način, koeficijent iskorištenja struje, η_I , predstavlja omjer praktično dobivenog iznosa produkta (m_{st}) i iznosa koji bi se teoretski dobio (m_{teor}) kod primjene određene količine elektriciteta, tj.

$$\eta_I = \frac{m_{st}}{m_{teor}} \cdot 100$$

Koeficijent iskorištenja napona, η_u , definira se kao omjer između teoretskog napona razlaganja (E^0) i stvarnog radnog napona na elektrolizeru (U_E), dakle

$$\eta_u = \frac{E^0}{U_E} \cdot 100$$

ili

$$\eta_u = \frac{E^0}{E_r + \eta_K + \eta_A + I \cdot R + \sum I \cdot R_x} \cdot 100$$

Kako koeficijent iskorištenja napona ne daje pravu sliku o ekonomičnosti postrojenja i postupka, to se kao mjerilo uvodi pojam koeficijenta korisnog djelovanja elektrolizera (η_u'), a koji se definira izrazom

$$\eta_u' = \frac{E_r}{U_E} \cdot 100$$

gdje je:

$$E_r = E^0 + \Sigma_{polarizacija}$$

Koeficijent iskorištenja energije, η_w , definira se kao omjer teoretski potrebne, W_t i stvarno korištene energije W_{st} , za odgovarajući elektrokemijski produkt, a prikazuje se izrazom

$$\eta_w = \frac{W_t}{W_{st}} \cdot 100.$$

a može se izraziti i kao

$$\eta_w = \frac{Q_t \cdot E^0}{Q_{stv} \cdot U_E}$$

tj.

$$\eta_w = \eta_I \cdot \eta_u$$

Iskorištenje energije ne može biti nikada jednako 100 %, jer je elektroliza uvijek praćena nepovratnim "gubicima energije", Joulova toplina, različite polarizacij, zagrijavanja i hlađenja elektrolizera te isparavanja elektrolita itd.

1. ELEKTROKEMIJSKI PROCESI U VODENIM ELEKTROLITIMA

A. ELEKTROKEMIJSKA REDUKCIJA KAO OSNOVNI PROCES DOBIVANJA PRODUKTA

ELEKTROLITIČKO DOBIVANJE METALA U OBLIKU KOMPAKTNOG PRODUKTA NA KATODI

Postupak elektrolitičkog dobivanja metala katodnom redukcijom kationa i taloženjem toga metala u obliku kompaktnog depozita na katodi uključuje niz parametara koji izravno utječu na tijek takve elektrolize. Oblik i struktura istaloženog metala na katodi ovise o karakteru elektrolita, koncentraciji kationa, pH- vrijednosti, gustoći struje, temperaturi, jednostavnosti ili složenosti metalnog iona uključujući njegovu primarnu i sekundarnu ionizaciju te prisutnost modificirajućih dodataka kao što su koloidi.

Posebno važni i najčešće odlučujući parametri su gustoća struje i koncentracija metalnih iona u elektrolitu. Gustoća struje, izravno utječe na kakvoću i oblik istaloženog ili izdvojenog metalnog depozita na elektrodi.

Kod visokih gustoća struje, izdvojeni metal je nekompaktan, više rastresit, spužvast. Snižavanjem gustoće katodne struje, kompaktnost se povećava. Međutim i preniska gustoća struje nije pogodna, jer zahtijeva povećanje pogona s povećanjem broja elektrolizera i broja elektroda u njima, odnosno dovodi do povećanja investicijskih troškova.

Iz Faradayevih zakona proizlazi masa produkata i ona izravno ovisi o količini elektriciteta $I \cdot t$ koji prolazi kroz elektrolit, tj. ovisit će o jakosti struje I i vremena t . Ako je I veliko, a površina elektroda mala, tada je gustoća struje, i , visoka, a ako je I malo, a površina elektroda velika, gustoća struje je niska, ali je i produktivnost mala. Masa produkta proporcionalna je iznosu količine elektriciteta $Q = I \cdot t$.

Gustoća struje utječe i na iznos potrebne električne energije, jer je energija, $W = I \cdot U \cdot t$ ili $W = i \cdot S \cdot U \cdot t$, gdje je S - površina elektroda, a što je gustoća struje i , veća, to je i W veće. Napon na elektrolizeru, U , također ovisi o gustoći struje jer i pad napona kroz

elektrolit ovisi o gustoći struje preko člana $I \cdot R$.

Kako je $I \cdot R = i \cdot \frac{l}{\kappa}$, gdje je l -razmak između elektroda, a κ - specifična provodnost, proizlazi, što je gustoća struje veća, veći je i pad napona $I \cdot R$, a time i ukupni napon na elektrolizeru. Stoga, treba izabrati optimalnu gustoću struje.

Koncentracija kationa kod elektrolize izravno utječe na elektrodne potencijale, (prema Nernstovim izrazima) te pojavu koncentracijske polarizacije. Kako se ionska vrsta kationi izbijaju na katodi, prielektrodni prostor u slučaju niske koncentracije, postaje siromašan ionskom vrstom i ukoliko se ionska vrsta dovoljno brzo ne nadoknađuje može doći do koncentracijske polarizacije i izbijanja vodika, posebno iz kiselih elektrolita, kada je koncentracija H^+ -iona značajna, što je i najčešći slučaj, jer su realni elektroliti za dobivanje metala kiseli.

Elektrolitičko dobivanje metala uključuje nekoliko osnovnih procesa, fizikalnih i kemijskih, koje treba provesti da bi se iz pogodnog elektrolita elektrolizom dobio čisti i kvalitetan metal, koji će zadovoljiti svoju uporabnu vrijednost. Ti osnovni procesi su :

- otapanje ili izluživanje kiselinom (rude ili priređenog koncentrata ili drugog oblika).
- priprema ili priređivanje otopine metala koji je sadržan u sirovini
- čišćenje otopine i njeno prilagođavanje efikasnoj elektrolizi
- elektrolitičko izdvajanje metala na katodi uz regeneraciju kiseline u elektrolitu, koristeći elektrolizere s ili bez dijafragme
- ponovna uporaba elektrolita, sada siromašnog metalnim ionom kao otopine za otapanje u novom ciklusu.

ELEKTROLITIČKO DOBIVANJE CINKA U OBLIKU GUSTOG KOMPAKTNOG PRODUKTA NA KATODI

Cink se elektrolitički dobiva elektrolizom vodene otopine sastavljene od $ZnSO_4$ i H_2SO_4 . Postoje dva osnovna postupka za dobivanje cinka elektrolizom iz sulfatne otopine. To su, Anaconda postupak koji koristi nisku koncentraciju H_2SO_4 i nisku gustoću struje, $i_K = 300 A/m^2$, te Taintonov postupak u kojem se koristi visoka koncentracija H_2SO_4 i visoka gustoća struje, $i_K = 750- 850 A/m^2$.

Anaconda postupak se primjenjuje na sirovine koje ne sadrže znatnije količine željeza, dok se Taintonov postupak primjenjuje na sirovine koje su bogatije na željezu.

Visoka koncentracija sulfatne kiseline i visoka gustoća struje kod Taintonovog postupka koristi se kako bi se prisutno željezo kao Fe^{2+} - ion prevelo u Fe^{3+} - ion, koji hidrolizira i izdvaja željezo kao $Fe(OH)_3$. Na taj način se u elektrolitu koncentracija Fe^{3+} - iona snižava na niske vrijednosti, a prenapon vodika poprima visoke vrijednosti pa se elektrolizom omogućuje izdvajanje cinka, a onemogućuje redukcija Fe^{3+} - iona i H^+ - iona.

I kod jednog i kod drugog postupka sirovina se podvrgava prženju. Pri tom se nastoji sav sulfidni cink provesti u oksidni ili sulfatni (zbog toga što se ZnS vrlo slabo otapa u H_2SO_4).

Prženjem se nastoji odstraniti štetne primjese, kao što su As i Sb, te dobiti prženac sa što manje cinkferita i prženac u obliku finog praha. Dobiveni prženac se podvrgava tzv. "luženju" ili otapanju, obradom sa sulfatnom kiselinom.

Luženjem se želi dobiti čista otopina $ZnSO_4$. Dobiveni lug, nakon luženja dalje se podvrgava čišćenju od prisutnih štetnih primjesa koje su zaostale nakon luženja.

Čišćenje luga zasniva se na taložnim postupcima i cementaciji s čistim metalnim cinkom u obliku praha. Kao rezultat luženja prženca od cinkovog koncentrata dobije se ,očišćeni lug ostatak od luženja, te cementacijom izdvojeni bakar i kadmij.

Očišćeni lug pošto se pomiješa s otpadnim elektrolitom u određenom omjeru (da se dobije određena kiselost), odlazi na elektrolizu.

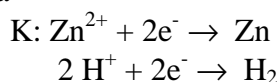
Elektroliza se izvodi u elektrolizerima koji se izrađuju od drveta ili armiranog betona i koji se s unutarnje strane oblažu olovom. Njihov volumen iznosi 1,0- 4,5 m³, dok su im dimenzije slijedeće : duljina 1- 4 m, širina 0,66- 0,85 m i dubina ili visina 1,04- 1,40 m.

Između donje ivice elektroda i dna elektrolizera ostavlja se slobodan prostor u visini od 40 cm, koji služi za skupljanje mulja. Elektrolit koji se uvodi u elektrolizere ima određen sadržaj Zn u obliku ZnSO₄ i određeni sadržaj H₂SO₄. Sadržaj cinka u elektrolitu je u granicama 40-160 g/dm³.

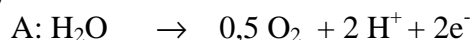
Čista vodena otopina ZnSO₄ zbog slabe električne vodljivosti, ne koristi se kao elektrolit za dobivanje cinka.

Da bi se poboljšala električna vodljivost elektrolita, vodenoj otopini ZnSO₄ se dodaje određena količina H₂SO₄ i primjenjuje jedan od navedenih industrijskih postupaka za dobivanje cinka. Na elektrodama se odvijaju reakcije:

na katodi redukcija



na anodi oksidacija



Katode su od valjanog aluminijskog, debljine 0,5 cm, a anode od olova s dodatkom 1% Ag. Na katodi od cinka, kada se već istaloži cink, prevladava izdvajanje Zn, dok izdvajanje vodika ovisi o prisutnim onečišćenjima u elektrolitu. U praksi se skoro uvijek istovremeno uz cink izdvaja i vodik.

Da bi se postiglo maksimalno iskorištenje struje za izdvajanje cinka, potrebno je ostvariti uvjete pri kojima se sprječava izdvajanje vodika, a ti uvjeti su

- visoka koncentracija Zn²⁺- iona u elektrolitu
- visoka gustoća struje
- dobivanje (izlučivanje) cinka u obliku glatkog kompaktnog taloga
- uporaba što čistijeg elektrolita
- optimalna temperatura elektrolize

Tijekom izvođenja elektrolize i odvijanja elektrodnih reakcija, koncentracija Zn²⁺- iona u elektrolitu stalno se smanjuje, a koncentracija sulfatne kiseline H₂SO₄ se stalno povećava, jer elektrolizom iz komponenti elektrolita zaostaju SO₄²⁻ i H⁺ ioni koji omogućuju reakciju



Do koje koncentracije će se smanjiti sadržaj cinka u elektrolitu ovisi o postupku koji se koristi kod primjene.

Elektroliza se izvodi uključivanjem elektrolizera u strujni krug, pošto se isti prethodno pripreme za rad. To znači da se u elektrolizere koji će biti u strujnom krugu nalije elektrolit, otopina ZnSO₄ i H₂SO₄.

Prethodno su postavljene elektrode, anode i katode, koje su međusobno udaljene od 1,5- 4,0 cm. Raspored anoda i katoda u elektrolizeru je takav da je prva i posljednja elektroda anoda. Između dvije anode nalazi se jedna katoda.

Katode se na svojim bočnim stranama i na dnu zaštićene okvirima dimenzija 1x1,0 cm od nevodljivog materijala, kako bi se spriječilo njihovo srašćivanje istoloženim cinkom.

U elektrolit se prije elektrolize dodaje određena vrsta koloida, čija je uloga stvaranje kompaktnog taloga (tutkalo uz β- naftol) te određeni iznos sredstva za pjenjenje (određene

vrste saponina) kako bi se spriječilo svaranje i pojava magle koja nastaje izlaženjem kisika na anodi, a koji sa sobom nosi pare H_2SO_4 , tj. kiselog elektrolita.

Kada su elektrolizeri pripremljeni za elektrolizu uključe se u strujni krug elektrolize. Uključi se sustav cirkulacije i miješanja elektrolita, te sustav hlađenja elektrolita kako bi se temperatura elektrolize održavala na oko $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Vrijeme elektroliziranja podešava se tako da se ima visoko strujno iskorištenje od oko 92- 94% s obzirom na cink, pri gustoći struje $i_K = 300\text{--}400\text{ A/m}^2$.

Elektroliza obično traje 12- 24 sata, za koje vrijeme se na katodama, čije su dimenzije $100\text{ cm} \times 70\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$, istaloži dovoljno cinka koji se s njih skida ljuštenjem (guljenjem). Obično se skidanje cinka izvodi tako da se 1/3 katoda iz jednog elektrolizera odjednom izvadi iz elektrolita i s njih se skine (oguli- oljušti) nastali cink te katode ponovno vrate na svoja mjesta u elektrolit. Dok je ova 1/3 katoda izvan elektrolita, na skidanju cinka, ostale 2/3 elektroda rade s povećanom gustoćom struje i nema zastoja u radu elektrolize. Nakon toga slijedi isti postupak s drugih 1/3 elektroda itd. Elektroliza se kontinuirano izvodi 24 sata dnevno.

Svako određeno vrijeme elektrolizeri se čiste od mulja MnO_2 i PbO_2 . Dobiveni elektrolitski cink s katoda se čisti od elektrolita i odvodi na pretapanje u redukcijskoj atmosferi. Lijeva se u ingote ili ploče, te isporučuje za uporabu.

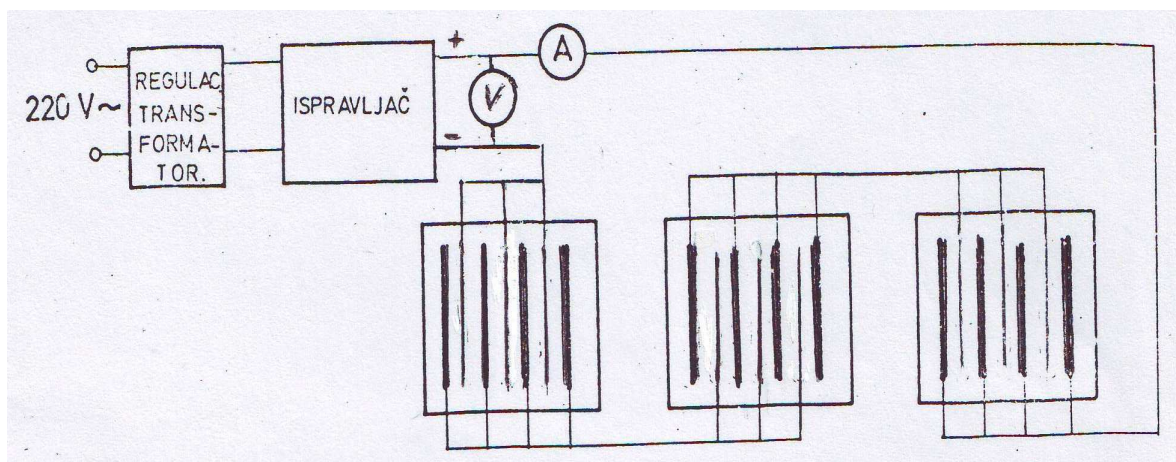
Čistoća dobivenog cinka je 99,994 % Zn dok ostalih primjesa može sadržavati max: 0,004% Pb; 0,001% Cu; 0,001% Cd i 0,0003% Fe.

VJEŽBA

DOBIVANJE CINKA U OBLIKU KOMPAKTNOG KATODNOG PRODUKTA

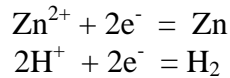
Elektrolizer za elektrolitičko dobivanje cinka, sastavljen je od staklene ili PVC posude volumena $5 - 10\text{ dm}^3$, dvije ili više olovnih anoda od kojih su prva i posljednja pričvršćene uz čeone stjenke elektrolizera, te jedne ili više aluminijskih katoda koje se nalaze između anoda na točno određenim razmacima anoda- katoda.

Strujni krug elektrolize ostvaruje se serijskim povezivanjem više elektrolizera s izvorom istosmjerne struje koristeći bakrene vodiče te mjerne instrumente (ampermetar i voltmetar) kao što je prikazano na sl. 22.

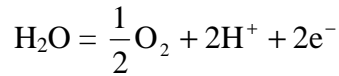


Sl. 22. Shema aparature za katodno dobivanje cinka

Na elektrodama se odvijaju reakcije, redukcije na katodi,



i oksidacije na anodi



Obično se 2 ili 3 elektrolizera povezuju u seriju, kao na slici.

U prvi se stavlja čist elektrolit, dok se u ostale stavlja elektrolit onečišćen štetnom primjesom, nekim metalom kao što je Cu, Cd, Fe itd. u određenom iznosu. Radni uvjeti se mogu kombinirati, tako da se radi i sa istim elektrolitom u svim elektrolizerima, a da se varira katodna gustoća struje promjenom radne površine katoda.

Elektrolit koji se obično koristi kod katodnog dobivanja cinka elektrolizom sadrži: 100-110 g/dm³ Zn (u obliku ZnSO₄). Temperatura elektrolita je 30-40 °C, dok je katodna gustoća struje, i_K , oko 300-800 A/m². U elektrolit se uvijek dodaje i sredstva za stvaranje pjene.

Izvođenjem elektrolize kod određenih uvjeta rada može se ispitati, kako pojedini promjenjivi parametri utječu na iskorištenje struje i energije kod elektrolitičkog dobivanja metala.

Prije početka rada treba izmjeriti osnovne dimenzije elektrolizera, a zatim na osnovu zadane katodne gustoće struje proračunati potrebnu jakost struje.

Ako je na aluminijskoj katodi ostalo nešto cinka od prethodnih mjerenja ne treba ga nasilno skidati upotrebom brusnih sredstava, jer bi se time oštetila površina katode koja je zaštićena oksidnim slojem Al₂O₃. Aluminijska katoda prije elektrolize mora biti suha i izmjerena na vagi.

Prije samog stavljanja katode u elektrolit sve mora biti spremno za elektrolizu (strujni krug, elektrolit uliven u elektrolizere itd.). Kada je sve spremno katode se postavljaju na svoja mjesta i odmah uključi struja. Ne smije se čekati s uključivanjem struje ako su katode postavljene u elektrolit jer bi se tada na njima mogao razviti vodik ako je na njihovoj površini bilo metalnog cinka, koji bi se otapao u kiselom elektrolitu. Nakon uključivanja elektrolize podesi se odgovarajuća jakost struje, koja se tijekom rada održava konstantnom, dok se napon elektrolize kao i temperatura kontroliraju svakih 10-15 minuta.

Po isteku zadanog vremena elektrolize isključi se struja, katode se odmah izvade iz elektrolita, te dobro isperu u vodovodnoj vodi, a zatim preliju destiliranom vodom i alkoholom, te osuše i izmjere na vagi. Prirast mase katode odgovara katodno dobivenom cinku.

Na kraju vježbe, aparatura se rasklopi i elektroliti vrate u odgovarajuće boce (paziti da se čist elektrolit ne pomiješa s onečišćenim elektrolitom).

Na osnovu mjernih podataka određuju se koeficijenti iskorištenja struje i energije, kao i potrebna električna energija po jedinici mase produkta, za sve elektrolizere i sve uvjete rada. Dobivene vrijednosti se, uspoređuju i na osnovu njih izvodi se zaključke o utjecaju navedenih parametara na iskorištenja i kvalitet dobivenog katodnog metala.

Primjer određivanja koeficijenta iskorištenja struje i energije kod dobivanja cinka u obliku gustog produkta na katodi

U postrojenju za dobivanje cinka Anaconda postupkom , uz katodnu gustoću struje $i_K = 300\text{A/m}^2$, dnevno (24 sata) se proizvede 217,830 kg elektrolitskog cinka u svakom elektrolizeru. Ako je napon na elektrolizeru $U_E = 4,200\text{ V}$ ako u postrojenju radi 150 elektrolizera , odredite:

- a) Dnevnu proizvodnju cinka u postrojenju
- b) Koeficijent iskorištenja struje, $\eta_{I(\text{Zn})}$ i koeficijent iskorištenja energije $\eta_{W(\text{Zn})}$, ako

teoretski napon razlaganja $ZnSO_4$ iznosi $E^0 = 1,99 \text{ V}$

c) Potrebnu istosmjernu električnu energiju za dobivanje 1 tone cinka

Rješenje:

a) Dnevna proizvodnja cinka u postrojenju iznosi

$$m(Zn)_{\text{dnevno}} = m(Zn)_{\text{elek. dnevno}} \cdot N_E = 217,830 \cdot 150 = 32674,5 \text{ kg}$$

$$m(Zn)_{\text{dnevno}} = 32,6745 \text{ tona}$$

b) Koeficijent iskorištenja struje određen je izrazom

$$\eta_{I(Zn)} = \frac{m(Zn)_{\text{stv}}}{m(Zn)_{\text{teor}}} \cdot 100$$

Masa cinka koja se može izlučiti na katodi elektrolizom, određena je Faradayevim zakonima. Iz njih proizlazi da je masa cinka koja se teoretski može izlučiti na katodi

$$m(Zn)_{\text{teor}} = \frac{I \cdot t \cdot \frac{Zn^{2+}}{2}}{F} = \frac{8000 \cdot 24 \cdot \frac{65,39}{2}}{26,8} = 234,232 \text{ kg}$$

$$m(Zn)_{\text{teor}} = 234,232 \text{ kg}$$

$$\eta_{I(Zn)} = \frac{217,830}{234,232} \cdot 100 \%$$

$$\eta_{I(Zn)} = \mathbf{93,0 \%}$$

Koeficijent iskorištenja struje s obzirom na cink iznosi 93,0 %

Koeficijent iskorištenja energije određen je izrazom

$$\eta_w = \eta_I \cdot \eta_u$$

gdje je

$$\eta_u = \frac{E^0}{U_E} \cdot 100$$

$$\eta_w = \eta_I \cdot \frac{E^0}{U_E} \cdot 100 = 0,93 \cdot \frac{1,99}{4,200} \cdot 100$$

$$\eta_w = 44,06\%$$

Koeficijent iskorištenja energije iznosi 44,06 %.

b) Potrebnu istosmjernu električnu energiju za dobivanje 1 tone cinka određuje se iz dnevne potrebne energije u jednom elektrolizeru i dnevne proizvodnje cinka u jednom elektrolizeru ili ukupne energije u postrojenju i ukupne mase proizvedenog cinka u postrojenju.

Dnevna potreba energije u jednom elektrolizeru je

$$W = U \cdot I \cdot t = 4,200 \text{ V} \cdot 8000 \text{ A} \cdot 24 \text{ h} = 806400 \text{ Wh} = 806,400 \text{ kWh}$$

Dnevna proizvodnja cinka u jednom elektrolizeru je 217,830 kg ili 0,2178 tona cinka.

Dakle, potrebna energija po toni produkta određuje se kao

$$\frac{W(\text{kWh})}{m(\text{tone})} = \frac{806,400}{0,2178} = 3702,48 \frac{\text{kWh}}{\text{tona}}$$

Po toni proizvedenog cinka troši se 3702,48 kWh istosmjerne električne energije

Zadatak:

- a) Izvršite elektrolitičko dobivanje cinka u elektrolizera, u trajanju sati, ako su zadani uvjeti elektrolize: katodna gustoća struje, i_k , A/m²
- 1.- čisti elektrolit koji sadrži Zn kao ZnSO₄ g/dm³ i H₂SO₄g/dm³
 2. - elektrolit koji sadrži Zn kao ZnSO₄ g/dm³ i H₂SO₄g/dm³ i koji je onečišćen sg/dm³ -iona.
- b) Odredite iznos istosmjerne električne energije za dobivanje 1000 kg cinka za svaki elektrolizer i zadane uvjete rada elektrolize.
- c) Odredite koeficijente iskorištenja struje i energije za svaki elektrolizer i zadane uvjete rada elektrolize.
- d) Na osnovu dobivenih rezultata zaključite o uspješnosti i ispravnosti provedbe procesa elektrolize u laboratorijskim uvjetima rada.
- e) Procijenite kakvoću (kompaktnost) dobivenog cinka - priložite dio uzorka

ELEKTROLITIČKO DOBIVANJE METALA U OBLIKU METALNOG PRAHA

Ako se promjene normalni uvjeti rada elektrolize postoji mogućnost taloženja metala na katodi u obliku spužvastog nekompaktnog taloga, odnosno u obliku metalnog praha.

Taloženje metala na katodi u obliku metalnog praha može se ostvariti ako se elektroliza i taloženje metala izvodi iz elektrolita s niskom koncentracijom metalnog kationa uz primjenu velike gustoće katodne struje. Pri vrlo malim koncentracijama metalnog kationa moguće je taloženje metala u obliku nekompaktnog taloga i pri nižim gustoćama katodne struje.

Smanjenjem koncentracije metalnih iona u prielektrodnom prostoru uz katodu, rast kristala metala na katodi postaje neravnomjeran, stvaraju se dendriti kristala koji se međusobno slabo povezuju. Na taj način naglo se povećava površina katode i kada se postigne granična struja dolazi do izdvajanja metala u obliku praha koji otpada sa katode potpomognut izlaženjem mjehurića vodika koji se izlučuje zajedno s metalom na katodi.

Nekompaktni talog može nastati i pod uvjetima kada se elektroliza izvodi i sa gustoćama katodne struje koje su znatno niže od graničnih vrijednosti, ako se u elektrolit uvede mala količina drugog metalnog kationa koji će se zajedno taložiti s osnovnim metalom.

Disperzitet dobivenog metalnog praha raste s povećanjem gustoće struje, smanjenjem koncentracije metalnih iona u elektrolitu, povećanjem pH-vrijednosti elektrolita iz kojeg se vrši elektroliza te snižavanjem temperature elektrolita.

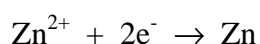
VJEŽBA

ELEKTROLITIČKO DOBIVANJE CINKA U OBLIKU PRAHA

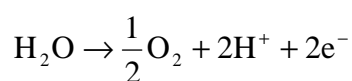
Cink u prahu upotrebljava se kao redukcijsko sredstvo. Posebno se koristi kao sredstvo za cementaciju onečišćenja koja se nalaze u elektrolitu za elektrolitičko dobivanje cinka.

Elektrolizer za elektrolitičko dobivanje cinka u prahu analogan je elektrolizeru za dobivanje kompaktnog depozita cinka na katodi i sastavljen je od staklene ili PVC posude dimenzija 10 cm x 15 cm x 15 cm i volumena 1,0- 1,5 dm³, dvije olovne anode koje su pričvršćene uz černe stjenke elektrolizera, te jedne aluminijske katode koja se nalazi između anoda na točno određenom razmaku anoda- katoda.

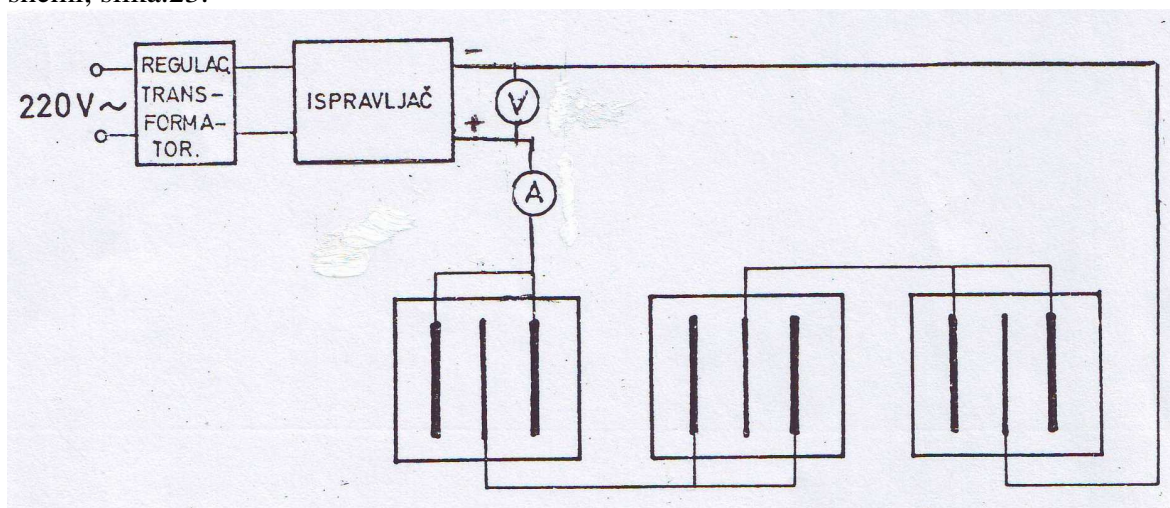
Na elektrodama se odvijaju reakcije
na katodi:



na anodi:



Strujni krug elektrolize ostvaruje se serijskim povezivanjem elektrolizera s izvorom istosmjerne električne struje koristeći bakrene vodiče te postavljanjem mjernih instrumenata (ampermetar, voltmetar) za kontrolu procesa, kao što je prikazano na shemi, slika.23.



Sl. 23. Shema aparature za katodno dobivanje cinka u obliku praha

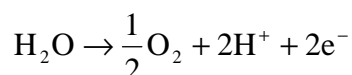
Obično se 2 ili 3 elektrolizera povezuju u seriju. U prvi se stavlja čist elektrolit, dok se u ostale stavlja elektrolit onečišćen štetnom primjesom, nekim metalom kao što je Cu, Cd, Fe itd. u određenom iznosu.

Radni uvjeti se mogu kombinirati, tako da se radi i sa istim elektrolitom u svim elektrolizerima, a da se varira katodna gustoća struje promjenom radne površine katoda. Elektrolit za dobivanje cinka u prahu je sastava:

ZnSO ₄	25 do 37 g/dm ³
Na ₂ SO ₄	300 g/dm ³
pH	4 – 6

a katodna gustoća struje iznosi 700-1000 A/m² (znatno niža nego kod dobivanja drugih metala u obliku praha gdje su gustoće struje i preko 2000 A/m²). Radna temperatura je oko 30°C.

Kako se elektrolizom na netopljivoj olovnoj anodi izlučuje kisik, reakcijom



kiselost elektrolita raste. Nastala sulfatna kiselina u elektrolitu mora se neutralizirati dodatkom ZnO. Na taj način se održava stalna koncentracija Zn^{2+} -iona u elektrolitu, kao i pH otopine.

Kada se pripremi aparatura za elektrolizu, odredi se površina katode i preko zadane gustoće jakost struje.

Nakon uključivanja strujnog kruga elektrolize regulira se jakost struje i nju treba održavati konstantnom tijekom elektrolize. Svakih 10-15 minuta kontrolira se i registrira, jakost struje, I, napon na elektrolizeru, U_E , i temperatura elektrolita, Svakih 15-20 minuta staklenim štapićem skida se eventualno nastali i istaloženi spužvasti talog cinka s katode.

Poslije određenog zadanog vremena elektrolize isključi se struja, rastavi aparatura, metalni prah filtrira, dobro ispere vodom, osuši kod 105-110 °C i izvaže. Dobiveni metalni prah nije preporučljivo dugotrajno sušiti kod visokih temperatura jer se Zn u tom slučaju može oksidirati.

Nakon određivanja mase Zn-praha, određuje se koeficijent iskorištenja struje i energije te utrošak električne energije po jedinici dobivenog produkta u ovisnosti od primijenjenih uvjeta rada elektrolize.

Primjer proračuna iskorištenja struje i energije kod dobivanja metalnog praha isti je kao i kod dobivanja metala u obliku kompaktnih taloga na katodi.

Zadatak:

a) Izvršite elektrolitičko dobivanje cinka u obliku praha, elektrolizom koja trajesati u elektrolizera koji su serijski spojeni u strujni krug ako su zadani uvjeti elektrolize: katodna gustoća struje, i_k A/m²

1.- čisti elektrolit koji sadrži Zn kao ZnSO_4 g/dm³ i

Na_2SO_4 g/dm³

pH

2. - elektrolit koji sadrži Zn kao ZnSO_4 g/dm³

Na_2SO_4 g/dm³

pH i koji je onečišćen s

..... g/dm³ -iona.

b) Odredite iznos istosmjerne električne energije za dobivanje 1,000 kg cinka za svaki elektrolizer i zadane uvjete rada elektrolize.

c) Odredite koeficijente iskorištenja struje i energije za svaki elektrolizer i zadane uvjete rada elektrolize

d) Na osnovu dobivenih rezultata zaključite o uspješnosti i ispravnosti provedbe procesa elektrolize u laboratorijskim uvjetima rada.

e) Procijenite kakvoću (kompaktnost) dobivenog cinkovog praha - priložite dio uzorka

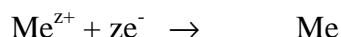
ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA METALA

Osnovni princip elektrolitičke rafinacije metala zasniva se na selektivnom otapanju anode, koja predstavlja metal koji se rafinira (pročišćava) i selektivnom taloženju metala na katodi elektrolizom iz pogodnog elektrolita.

Elektrolitička rafinacija se primjenjuje u slučaju kada se metal ne može osloboditi primjesa (onečišćenja) procesom pirometalurške rafinacije; da bi zadovoljio svojom čistoćom određenu primjenu. Anodnim otapanjem osnovni metal prelazi u elektrolit, zajedno s primjesama koje su manje plemenite, odnosno čiji je potencijal oksidacije manje pozitivan tj. negativniji od potencijala osnovnog metala koji se elektrolitički rafinira. Plemenitije primjese se anodno ne otapaju već prelaze u anodni mulj. (Au, Ag, Pt) U anodni mulj, pored plemenitijih metala, mogu dospjeti i drugi metali koji se anodno otapaju ako s anionom elektrolita daju teško topljivi talog (Pb, Ag uz SO_4^{2-} ili Cl^-). Osnovna reakcija anodnog otapanja Me je



Kada se ova reakcija odvija reverzibilno Me u otopini svojih iona trebao bi se otapati čim se anoda polarizira vrlo malo iznad vrijednosti ravnotežnog elektrodnog potencijala koji odgovara toj reakciji i što se opisuje Nernstovim izrazom. Na katodi će se taložiti (izlučivati) čisti metal samo ako elektrolit kao primjese sadrži katione čiji je potencijal taloženja negativniji od potencijala taloženja metala čija se rafinacija izvodi



Kako je elektrodni potencijal metalne elektrode (Me) u otopini njenih iona funkcija aktiviteta odnosno koncentracije metalnih iona, prema Nernstu

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Me}^{z+}}}$$

i kako s porastom koncentracije postaje to pozitivniji, rafinacija se izvodi s optimalnom koncentracijom Me^{z+} - iona u elektrolitu. Koncentracije iona metala koji predstavljaju onečišćenja treba održavati na što nižim vrijednostima, jer se time vjerojatnost redukcije i katodnog taloženja primjese smanjuje, a ako je to onemogućeno, mora se primjenjivati povremeno pročišćavanje i uklanjanje nepoželjne primjese iz elektrolita (Ni i As). U elektrolitu koji služi kod rafinacije koncentracija štetne primjese održava se ispod vrijednosti graničnih koncentracija pri kojima bi te primjese mogle dospjeti i reducirati se na katodi.

Elektrolitičkom rafinacijom metala, Me, želi se dobiti čist, sitnokristaliničan gust (kompaktan) metalni talog. Da bi se ovo realiziralo moraju se izabrati uvjeti koji osiguravaju optimalan rad i daju proizvod željene kvalitete. Ti uvjeti su izbor elektrolita, njegova koncentracija, sastav, dodaci za kvalitet taloga, gustoća struje, temperatura elektrolize, način mješanja i cirkulacija elektrolita.

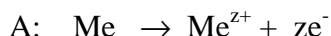
Elektrolize treba izvoditi iz kiselih otopina, tj. otopina koje sadrže slobodnu kiselinu. Kiselina sprječava mogućnost taloženja hidroksida na površini katode (ako se paralelno izdvaja H_2 tada zaostaje OH^-). Također slobodna kiselina s H^+ ionima koji su vrlo pokretljivi djeluje na povećanje vodljivosti elektrolita, što utječe na smanjivanje ukupnog napona na elektrolizeru (zbog $I \cdot R$ - koji postaje manji).

Elektrolit se priprema obično iz soli metala i kiseline koja ima zajednički anion. Elektrolit mora biti stabilan, da ne podliježe hidrolizi, niti oksidaciji u kontaktu sa zrakom,

mora biti lako dostupan i jeftin. Koncentracija Me^{z+} - iona treba da je što veća, skoro zasićena otopina ali ne preko zasićenja jer bi moglo doći do kristalizacije.

Kod procesa elektrolitičke rafinacije metala Me, realizira se sustav dviju metalnih elektroda istog sastava (ako se zanemare prisutne primjese u anodi), uronjenih u elektrolit iona tog metala. Tijekom elektrolize karakter elektroda se ne mijenja i nema pojave galvanske polarizacije, već jedino se može javiti koncentracijska polarizacija.

Procesi na elektrodama su:



Reakcije su istovjetne samo suprotnog predznaka. Ako se za redukciju na katodi treba utrošiti određena količina energije, onda se otapanju anode oslobodi upravo toliko energije koliko je bilo potrošeno na katodi, što znači da je teoretski napon razlaganja za ovakav sustav jednak nuli.

Ako se izuzmu metali kod kojih se opaža pojava prenapona (Fe, Ni, Co) tada je napon na elektrolizeru jednak

$$U_E = \sum pol + I \cdot R + \sum I \cdot R_x$$

Vrijednost koncentracijske polarizacije nije velika (nekoliko desetaka mV) također $\sum I \cdot R_x$ pa se može zaključiti da glavni dio napona na elektrolizerima kod rafinacije predstavlja produkt $I \cdot R$, tj. pad napona kroz elektrolit (80 % od ukupnog napona).

ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA BAKRA

Sirovi bakar dobiva se pirometalurškim procesima redukcije i onečišćen je s malim količinama metalnih i drugih primjesa koje negativno utječu na njegova svojstva i njegovu tehničku primjenu. Sirovi bakar pored prisutnih primjesa Fe, As, Sb, Pb, Zn, Ni, Co, S, Se i Te sadrži obično Ag, Au te platinske metale Pt i Pd. Zbog primjesa koje se nalaze u njemu, sav sirovi bakar se mora podvrći procesu rafinacije. Rafinacija se može izvesti termički i elektrolitički. Elektrolitički postupak je mnogo važniji od termičkog, jer se jedino tim postupkom može dobiti bakar koji zadovoljava njegovu tehničku primjenu.

Cilj elektrolitičke rafinacije bakra je u tome da se na katodi dobije čisti bakar oslobođen prisutnih- štetnih primjesa uz istovremeno dobivanje plemenitih metala koji zastaju u anodnom mulju.

Sirovi bakar iz konvertera prije elektrolitičke rafinacije podvrgava se djelomičnoj termičkoj rafinaciji (tzv. "plamena rafinacija") sa ciljem da se u što većoj mjeri uklone prisutne neplemenite primjese. Nakon toga dobiveni bakar s 99 - 99,6% čistog bakra može se podvrći elektrolitičkoj rafinaciji.

Primjese koje su prisutne u sirovom bakru od kojeg se izrađuju anode, elektrolitičkom rafinacijom raspoređuju se u elektrolit, anodni mulj i katodni bakar.

Reakcije koje se odigravaju na elektrodama tijekom elektrolize bakra mogu se prikazati



Napon na elektrolizeru iznosi od 0,1 do 0,3 V.

U praksi postoje dva industrijska postupka za elektrolitičku rafinaciju bakra, a to su : paralelni postupak s monopolarnim i serijski postupak s bipolarnim elektrodama.

Kod paralelnog postupka veza između elektroda je takva da su sve anode jednog elektrolizera međusobno spojene i čine jednu veliku anodu, a sve katode isto tako te djeluju kao jedna velika katoda.

Kod serijskog postupka spaja se samo prva i posljednja elektroda (katoda odnosno anoda) direktno s izvorom struje, a ostale elektrode slobodno vise između njih.

Kad struja prolazi, svaka se strana elektroda nabija drugim nabojem, tako da je svaka elektroda i anoda i katoda, tj. elektroda se ponaša bipolarno.

Ona strana elektrode koja je okrenuta prema krajnjoj katodi se otapa tj. djeluje kao anoda, a otopljeni bakar se taloži na drugoj strani bipolarne elektrode koja djeluje kao katoda.

U svijetu se više primjenjuje paralelni postupak zbog boljeg iskorištenja plemenitih metala. Kod ovog postupka elektrolizeri imaju oblik paralelepipeda, a građeni su od borova drveta ili betona a s unutarnje strane obloženi ni su olovom ili drugim materijalom otpornim na H_2SO_4 . Elektrolizeri su dugački 2,7- 3,6 m, široki 0,75-1,30 m, i duboki 0,75- 1,40 m. Gustoća struje koja se primjenjuje kod rafinacije ovisi o čistoći anodnog bakra, a obično iznosi 150- 250 A/m². Elektrolit je sastavljen od vodene otopine $CuSO_4$ i H_2SO_4 .

Sadržaj pojedinih komponenti elektrolita ovisi o nizu faktora koji utječu na uspješnost izvođenja elektrolize. Elektrolit koji se danas obično upotrebljava, sadrži 16-18.% slobodne H_2SO_4 i 3 % Cu^{2+} - iona kod 55 °C.

Što je viši sadržaj kiseline niži je otpor elektrolita, ali je niža i topljivost $CuSO_4$. Kako se bakar otapa na anodi, elektrolitska otopina u njevoj neposrednoj blizini uvijek je prezasićena, pa se $CuSO_4$ može iskristalizirati na anodi ako je sadržaj H_2SO_4 previsok.

U tom slučaju anoda prestaje djelovati kao topljiva anoda i djeluje kao netopljiva. Zbog navedenih razloga važna je i cirkulacija odnosno miješanje elektrolita. Iz navedenih razloga elektrolit treba da sadrži od 117 do 135 g/ dm³ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 150 do 175 g/dm³ H_2SO_4 ako se radi kod 55°C.

Elektrolit se tijekom elektrolize onečišćuje kationoma Ni, Fe, As itd. , koji se otapaju na anodi i prelaze u elektrolit gdje se tijekom vremena koncentriraju.

Čišćenje elektrolita provodi se obično tako, da se onečišćeni elektrolit koristi kao sirovina za proizvodnju kristaliziranog $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ili modre galice.

Elektrolizeri se povezuju serijski u grupe, tako da su na početku i kraju niza sekcija (grupa) elektrolizeri za čišćenje elektrolita.

U pogonu se nalaze i rezervoari za elektrolit, anodni mulj, rezervoari za zagrijavanje elektrolita itd.

Poseban prostor u pogonu zauzimaju elektrolizeri za izradu katodnih listova (katoda). To je pogon elektrolitičkog dobivanja bakra iz $CuSO_4$ uz bakrenu katodu i Pb anodu.

Raspored elektroda u elektrolizeru je naizmjeničan, tako da je prva i posljednja elektroda u elektrolizeru katoda.

Broj katoda uvijek je za 1 veći od broja anoda, tj. ($n_k = n_A + 1$). Struja koja se dovodi iz ispravljačkih jedinica dovodi se na anode, prolazi kroz elektrolit i vraća se preko katoda.

Gustoća struje i_K iznosi 150-190 A/ m³ , a razmak između elektroda je 3-4 cm . Napon na elektrolizeru $U_E = 0,14-0,25$. Izvođenje same elektrolize sastoji se iz nekoliko operacija.

Sve anode predviđene za jedan elektrolizer nakon mjerenja (vaganja) vješaju se o specijalne vješalice, pa se pomoću dizalica prenose i zaranjaju u kadu s vodom za pranje, gdje se uklanja (ispire) silikatno brašno s površine anoda, a koje potječe iz kalupa za lijevanje anoda.

Oprane elektrode (anode) se postavljaju u elektrolizere. Katode (katodni listovi nakon ispravljanja) obješene na bakrene šipke postavljaju se na svoja mjesta u elektrolizeru.

Kada se u elektrolizer postavi i rasporede elektrode, anode i katode, u elektrolizer se uvodi elektrolit do određenog nivoa, a zatim se uključi strujni krug. Pojedine sekcije

elektrolizera pomoću električkih šantova i sklopki mogu se isključiti iz kruga elektrolize, tako da su operacije u pojedinim sekcijama fazno pomaknute.

Obično nakon 1 dana (24 sata) elektroliziranja vrši se kontrola iskrivljenosti elektroda (i popravka) vađenjem pojedinačnih elektroda i ponovnim vraćanjem u elektrolizer.

Nakon toga elektroliza se nastavlja 10- 14 dana kada se vrši zamjena katoda novim i ujedno se vrši kontrola anoda.

Katode jednog elektrolizera se vade odjednom uz prethodno isključivanje iz strujnog kruga. Katode se nakon vađenja iz elektrolizera uranjaju u vodu za pranje, ispiru se od elektrolita i eventualno zalijepljenog mulja.

Tako dobiveni bakar tj. katode nakon ispiranja odvođe se u pogon za pretapanje i izlivanje u određene oblike pogodne za daljnju preradu ili tržište. Čistoća dobivenog bakra je 99,99 % čistog Cu.

Anode se također ispiru uz skidanje anodnog mulja, s tim da se one ponovno vraćaju na svoja mjesta.

Kada se ponovno stave novi katodni listovi uključi se strujni krug i nastavi elektroliza dok se anode ne otope (zaostaje određeni dio za ostvarivanje strujnog kruga). Na kraju elektrolize ponovno se vade katode, ispiru i mjere (vagaju) i odvođe na pretapanje. Anode se također vade, ispiru i vagaju, a manji komadi se pretapaju u nove anode.

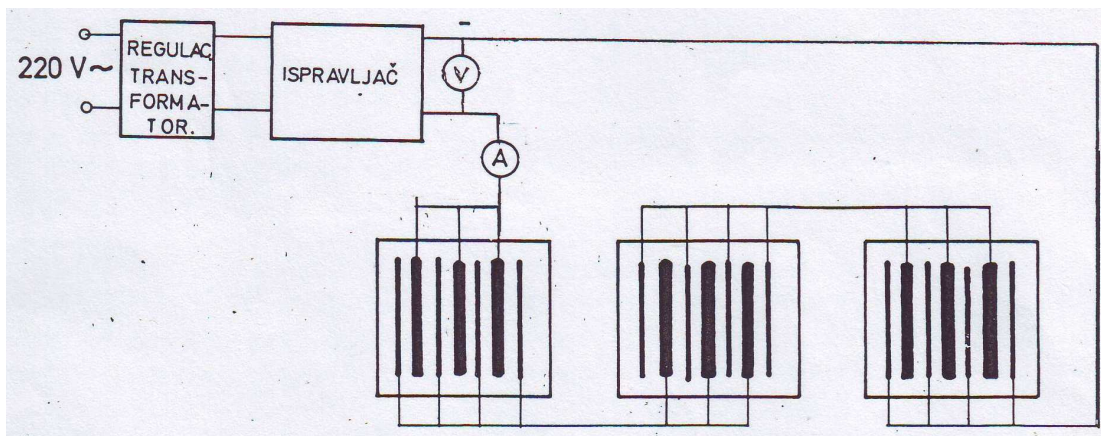
Elektrolit se ispušta iz elektrolizera, anodni mulj se odvodi u rezervoar preko sita gdje zaostaju krupniji komadići bakra koji su otpali s anoda. Elektrolizeri se ispiru i pripremaju za novi ciklus elektrolize.

U rafinaciji bakra, iako je proces rafinacije bakra završen, u pogonu se dalje obrađuje zaostali anodni mulj i proces nastavlja dobivanjem plemenitih metala, Ag, Au, Pt i Pd.

VJEŽBA

LABORATORIJSKO IZVOĐENJE RAFINACIJE BAKRA

Elektrolizer za elektrolitičku rafinaciju bakra, sastavljen je od staklene ili PVC kade dimenzija 20 x 20 x 25 cm, anoda od anodnog bakra te katoda od čistog bakrenog lima. Anode se nalazi na sredini između katoda. Shema aparature za rafinaciju bakra prikazana je na sl.24.



Sl.24. Shema aparature za elektrolitičku rafinaciju bakra

Aparatura je sastavljena od više serijski povezanih elektrolizera i dijelova koji predstavljaju uobičajeni strujni krug elektrolize, kao što su izvor istosmjerne struje (ispravljač), mjerni instrumenti za praćenje elektrolize (ampermetar, voltmetar) te vodiči za spajanje i prekidač.

Elektrolit je kisela otopina bakrenog sulfata, koja sadrži $118 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $150 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Obično se serijski povezuje 2 do 3 elektrolizera, pri čemu se u jednom nalazi čist elektrolit, a u drugom elektrolit onečišćen željezom. U trećem se mijenja gustoća katodne struje pogodnim izborom aktivne površine katode.

Pogodnim kombinacijama uvjeta rada elektrolize, može se, pratiti utjecaj pojedinih parametara na rezultate rafinacije.

Prije početka rafinacije čistim i suhim katodama izmjere se dimenzije, kako bi se odredila njihova radna površina i primijenila zadana struja kod elektrolize. Poslije toga katode se izvagaju.

Kada se sastavi aparatura, uključi se strujni krug elektrolize, podesi jakost struje prema zadanoj vrijednosti katodne gustoće struje, koja se održava konstantnom tijekom elektrolize. Svakih 10-15 minuta kontroliraju se vrijednosti napona na elektrolizerima, U_E , i temperature elektrolita.

Nakon isteka određenog vremena elektrolize, isključi se struja, izvade katode, dobro isperu u vodovodnoj vodi, zatim u destiliranoj vodi, te alkoholu nakon čega se dobro osuše na zraku i izvagaju na vagi.

Prirast mase odgovara katodno dobivenom odnosno elektrolitički rafiniranom bakru. Elektroliti se vraćaju u svoje boce, gdje treba paziti da se ne zamijene. Na osnovu dobivenih rezultata, određuju se koeficijenti iskorištenja struje i utrošak električne energije po jedinici mase rafiniranog bakra.

Prema zadatku ove veličine se prikazuju u ovisnosti od uvjeta rada elektrolize (gustoća struje, koncentracije onečišćenja, itd.).

Primjer proračuna i određivanje koeficijenta iskorištenja struje i energije te potrebne električne energije kod provedbe elektrolitičke rafinacije bakra isti je kao i kod dobivanja cinka str.132.

Zadatak:

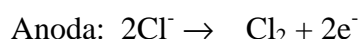
- Izvršite elektrolitičku rafinaciju bakra, elektrolizom koja trajesati u elektrolizera koji su serijski spojeni u strujni krug ako su zadani uvjeti elektrolize:
katodna gustoća struje, i_k , A/m^2
 - čisti elektrolit koji ne sadrži onečišćenja
 - elektrolit koji sadrži onečišćenja g/dm^3 g/dm^3
- Odredite iznos istosmjerne električne energije za dobivanje 1,000 kg rafiniranog bakra za svaki elektrolizer i zadane uvjete rada elektrolize.
- Odredite koeficijente iskorištenja struje za svaki elektrolizer i zadane uvjete rada elektrolize.
- Na osnovu dobivenih rezultata zaključite o uspješnosti i ispravnosti provedbe procesa elektrolize u laboratorijskim uvjetima rada.

B. ELEKTROKEMIJSKA OKSIDACIJA KAO OSNOVNI PROCES DOBIVANJA PRODUKTA

ELEKTROKEMIJSKO DOBIVANJE NATRIJ KLOORATA

Elektrolizom otopine NaCl neodvajajući anodni i katodni prostor u elektrolizeru može se dobiti natrij-klorat. Elektroliza NaCl kod proizvodnje NaClO₃ može se smatrati posljedicom niza složenih reakcija, koje su ovisne o temperaturi, pH- vrijednosti elektrolita, dodanim agensima, anodnim i katodnim potencijalima, prenaponima, gustoći struje, koncentraciji elektrolita, koncentraciji depolarizatora, itd. Elektrolit za proizvodnju klorata je topla zasićena vodena otopina NaCl ili otopina koja sadrži oko 250-300 g/dm³ NaCl. Elektroliza se izvodi u elektrolizerima s grafitnim anodama i metalnim čeličnim katodama.

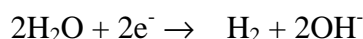
Elektrolizom NaCl na grafitnoj anodi izlučuje se elementarni klor prema jednadžbi:



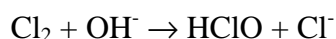
Na katodi od čelika izlučuje se elementarni vodik prema jednadžbi:



Elektrolit uz anodu postaje sve bogatiji klorom, dok je elektrolit uz katodu sve alkaličniji zbog izlučivanja vodika i zaostajanja OH-iona koji zaostaju razlaganjem vode, prema jednadžbi:



Ta područja povećane koncentracije klora i povećane koncentracije OH⁻ - iona difundiraju u tijeku napredovanja elektrolize pa se međusobno miješaju. Na taj način dolazi do reakcije elementarnog klora s hidrosilnim ionima i nastajanja HClO i hipoklorita prema jednadžbama:

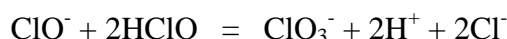


Elementarni klor reagira i s vodom prema jednadžbi:



međutim na ovaj način nastaje mala količina HClO.

Zbog potpunije reakcije, elektroliza se izvodi uz stalno miješanje elektrolita, tako da se OH⁻ ioni koji nastaju uz katodu dovoljnom brzinom dovode u anodni prostor gdje se sav praktički nastali klor prevodi u hipokloritnu kiselinu i hipoklorit. Nastala hipokloritna kiselina i hipoklorit - ion dalje međusobno kemijski reagiraju stvarajući klorat -ion prema jednadžbi:

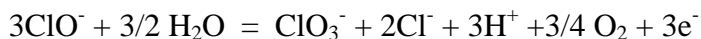


Zbog ove kemijske reakcije u kojoj se klor iz stupnja oksidacije +1 disproportionira u stupanj oksidacije +5 i -1, elektroliza se vodi tako dugo dok se stvori dovoljna količina ClO⁻ i HClO. Kod ovog procesa vrlo značajnu ulogu igra temperatura i pH -elektrolita. Optimalni pH je 6-7, a temperatura 40-70 °C. Povećana temperatura pogoduje reakciji stvaranja klorata, međutim, zbog povećanog mehaničkog i kemijskog trošenja grafitne anode elektroliza se ipak izvodi kod oko 40 °C.

Za elektrokemijsko stvaranje klorata oksidacijom Cl^- iona u ClO_3^- ion potrebno je po svakom molu klorata utrošiti 6F elektriciteta što se vidi iz jednadžbe:

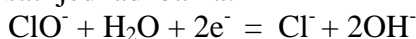


Kako kod proizvodnje klorata na anodi izlučeni klor reagira s vodom i OH^- ionima stvarajući hipoklorit čija je elektrokemijska oksidacija na anodi neizbježna, to se za stvaranje 1 mola klorata iz hipoklorita mora utrošiti daljnji dio elektriciteta koji iznosi 3F, a što se može prikazati jednadžbom:



Dakle, za proizvodnju 1 mola klorata elektrokemijski, umjesto 6F troši se 9F elektriciteta, što daje teoretsko iskorištenje struje od 6/9 odnosno 66,6 %.

Da bi se smanjila anodna oksidacija ClO^- - iona u klorat -ion, koristi se povećana koncentracija NaCl u elektrolitu, kao i povećana anodna gustoća struje uz odgovarajuće miješanje elektrolita. Pored gubitaka struje, nastalih zbog anodne oksidacije OCl^- - iona, mogući su i drugi gubici koji nastaju na katodi zbog mogućih redukcija ClO^- - i ClO_3^- - iona što se može opisati jednadžbama:



Gubitke struje zbog katodne redukcije ClO^- - i ClO_3^- - iona, smanjuje se tako da se u elektrolit dodaje $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (oko $2\text{g}/\text{dm}^3$). Katodnom redukcijom, CrO_4^{2-} - iona dolazi do taloženja miješanih oksida kroma (Cr_2O_3 i CrO_3) na katodi, koji predstavljaju polupropusnu membranu, koja je propusna za H^+ - ion i H_2O , dok je za ClO^- - i ClO_3^- - ion nepropusna. Na taj način onemogućena je katodna redukcija ClO^- - i ClO_3^- - iona, dok je redukcija H^+ - iona moguća.

Nataložena smjesa kromovih oksida na čeličnoj katodi štiti katodu od korozije kada elektrolizer nije u radu, a također $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dodan u elektrolit djeluje kao puffer.

Uz navedene gubitke struje na anodi i katodi, mogu nastati i drugi, koji se javljaju u elektrolitu. Ovi gubici su uzrokovani izlaženjem plinovitog klora iz elektrolizera i reakcijom autooksidacije HClO, prema jednadžbi



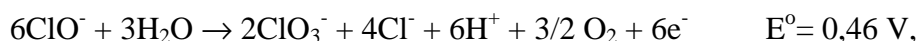
"Raspadanje" HOCl ovisi o temperaturi i koncentraciji otopine, te prisutnosti iona teških metala i sunčeve svjetlosti. Porastom koncentracije hipoklorita u otopini, stabilnost otopine je sve manja.

Odvijanje anodnog procesa pri kojem su moguće reakcije izbijanja Cl^- - iona u obliku Cl_2 , oksidacija ClO^- - iona u ClO_3^- - ion uz oslobađanje O_2 , te nastajanje O_2 iz OH^- -iona, određeno je redoks potencijalima ovih reakcija te uvjetima pri kojima se izvodi elektroliza.

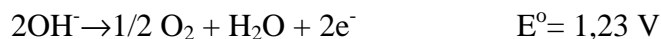
Tako je npr. redoks- potencijal reakcije:



a reakcije:



odnosno reakcije



Iako je E° za izlučivanje Cl_2 veći (1,36 V) od E° za klorat -ion (0,46 V) ipak se pod uvjetima elektrolize odvija reakcija izlučivanja Cl_2 .

Klor će se izlučivati sve dotle dok se ne razvije dovoljna količina hipoklorita koji će difundirati iz otopine natrag prema anodi i na njoj će se izbijati hipoklorit -ion tek kada budu zadovoljeni uvjeti za njegovo izbijanje.

Vidljivo je, dakle, da će se proces elektrolize voditi tako da se maksimalno iskoristi nastajanje hipoklorita, razvijanjem Cl_2 , i da se onemogućiti elektrokemijska oksidacija OCl^- iona u ClO_3^- - ion, što se u praksi realizira izvođenjem procesa u dva dijela.

U prvom dijelu procesa, tj. u elektrolizeru vrši se elektroliza, pri čemu nastali klor reagira s H_2O odnosno OH^- - ion stvarajući ClO^- - ion i HClO . Tek kada se postigne dovoljna koncentracija ClO^- - iona i HClO u elektrolitu ide se na drugu fazu.

U drugom dijelu procesa ili fazi, nastali ClO^- - ion i HOCl se izvode iz elektrolizera i uvode u posebne reaktore u kojima se odvija kemijska konverzija OCl^- - iona u ClO_3^- - ion, uz povećanu temperaturu i dovoljno kontaktno vrijeme.

Proces se odvija sve dotle dok se postigne određena koncentracija NaClO_3 u otopini (oko $400 \text{ g/dm}^3 \text{ NaClO}_3$ i oko $150 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$), nakon čega se vrši uparivanje i kristalizacija hlađenjem. Nakon kristalizacije NaClO_3 , filtrat se odvodi na dosiđivanje NaCl te ponovno kao elektrolit s $250\text{-}300 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$ vraća u elektrolizer na elektrolizu.

NaClO_3 kristalizira u teseralnom sustavu, a kristali su mu prozirni. Sa sobom povlači male količine $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zbog čega je malo žućkast. Tržištu se isporučuje kao zasićena vodena otopina koja sadrži oko $500 \text{ g/dm}^3 \text{ NaClO}_3$ ili pak kao kristalizirani NaClO_3 .

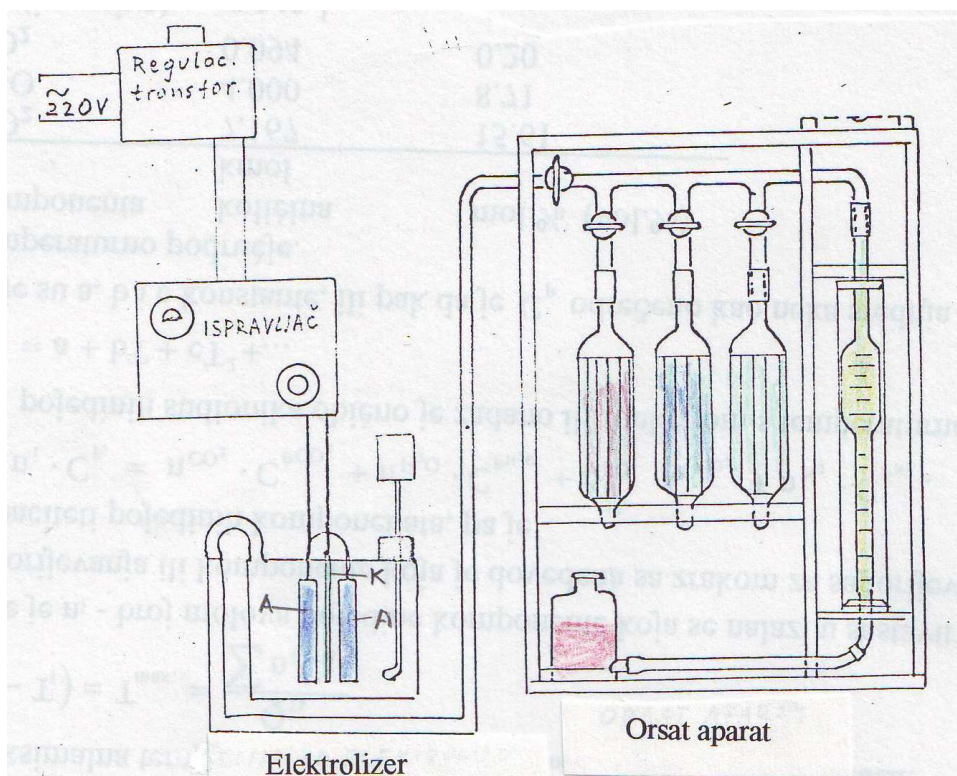
Upotrebljava se kao jako oksidacijsko sredstvo, sredstvo za uništavanje korova te kao osnovna sirovina za proizvodnju perklorata.

VJEŽBA

LABORATORIJSKA IZVEDBA ELEKTROLIZE KOD DOBIVANJA NATRIJEVA KLOORATA

Aparatura za dobivanje Na-klorata sastoji od transformatora, ispravljača izmjenične u istosmjernu struju, reaktora za elektrolizu te Orsat- aparata za analizu plina .

Shema aparature prikazana je na sl.25.



Sl.25. Shematski prikaz aparature za dobivanje Na-klorata

Elektrolizer ili ćelija za elektrolizu je prizmatičnog oblika volumena nešto većeg od 1 dm³ s elektrodama. Katoda je od čelika (željeza), dok je anoda od grafita. Veličina elektroda je 10 x 10 cm, a međusobno su udaljene 1 cm.

Ispravljač daje istosmjerni napon od 0-24 V, a može se maksimalno opteretiti strujom od 16A.

Postupak izvođenja elektrolize sastoji se iz pripreme vodene otopine NaCl, koncentracije 250-300 g/ dm³ NaCl u koju se doda 2 g Na₂Cr₂O₇. Elektrolit se ugrije na 40 °C.

Tako pripremljen elektrolit se nalije u elektrolizer do oznake 1 dm³. Volumen elektrolizera je nešto veći od 1 dm³. Uključi se miješalica, nakon čega se preko ispravljača uključi istosmjerni napon i elektroliza izvodi 3 sata, zadanom anodnom gustoćom struje.

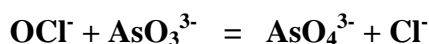
Struja tijekom elektrolize mora biti konstantna. Svaki sat vremena vrši se analiza elektrolita i određuju iznosi nastalog hipoklorita i klorata kao produkata elektrolize. Stalno se kontrolira stalnost jakosti struje i vrijednost napona na elektrolizeru.

Kontrola procesa te koeficijent iskorištenja struje, η_I , određuju se iz sadržaja hipoklorita i klorata, te analizom oslobođenog plina u elektrolizeru. Primjenom Faradejevih zakona za elektrolizu, a na osnovu zadanih uvjeta rada elektrolize, izračunava se količina produkata koja bi trebala nastati tijekom vremena elektrolize.

Određivanje hipoklorita i klorata

Za analizu se uzima 10 cm³ otopine elektrolita. Elektrolit se prethodno dobro promiješa i uzorak se uzima uvijek iz iste visine elektrolizera. Uzetih 10 cm³ uzorka se razrijedi na 50 cm³ u odmjerenom tikvici od 50 cm³ i od toga se pipetira 5 cm³ u erlenmajer tikvicu s brušenim čepom. Doda se 15 cm³ (1+1) H₂SO₄ i 5 cm³ 20% - tne otopine KI. Ostavi se 10 minuta u mraku, da se kvantitativno izluči jod. Zatim se titrira s Na₂S₂O₃ 0,1 mol/dm³ uz škrob kao indikator. Time je određen ukupni sadržaj klorata i hipoklorita.

Sam hipoklorit se određuje titracijom s otopinom arsenita $0,05 \text{ mol/dm}^3$ uz KI- škrob papir. Reakcija arsenita s hipokloritom može se prikazati kao:



Količina klorata se dobije kao razlika ukupnog sadržaja (klorat + hipoklorit) i sadržaja samog hipoklorita.

Primjer proračuna nastale mase produkta, koeficijenta iskorištenja struje te potrebne istosmjernje električne energije kod elektrokemijskog dobivanja klorata.

U postrojenju za dobivanje klorata, NaClO_3 se dobiva elektrolizom vodene otopine NaCl masene koncentracije $\gamma = 300 \text{ g NaCl/dm}^3$, pri čemu se na anodi vrši oksidacija Cl^- -iona u ClO_3^- -ion.

Analizom elektrolitske otopine iz elektrolizera nakon 5 sati elektrolize nađeno je da je masena koncentracija NaClO_3 u njoj $\gamma = 14,989 \text{ g NaClO}_3/\text{dm}^3$. Elektroliza se izvodi s anodnom gustoćom struje $i_A = 500 \text{ A/m}^2$ anodne površine. Ukupna elektrodna površina grafitnih anoda u jednom elektrolizeru iznosi $P_A = 8,0 \text{ m}^2$. U postrojenju radi 120 elektrolizera s prosječnim naponom $U_E = 4,100 \text{ V}$ na svakom od njih. Volumen elektrolita u svakom elektrolizeru je $V = 0,760 \text{ m}^3$. Na osnovu zadanih vrijednosti odredite:

- Jakost struje u postrojenju
- Masu klorata koja je nastala u svakom elektrolizeru za tih 5 sati elektrolize, uz pretpostavku da klorat isključivo nastaje elektrodnom oksidacijom klorid - iona.
- Masu klorata koja je teoretski mogla nastati elektrolizom
- Koeficijent iskorištenja struje s obzirom na klorat
- Potrebu električne energije za proizvodnju 1 tone klorata.

Rješenje:

a) Jakost struje u postrojenju je $I = i_A \cdot P_A = 500,0 \text{ A/m}^2 \cdot 8,0 \text{ m}^2 = 4000,0 \text{ A}$

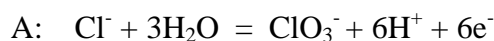
Jakost struje u postrojenju iznosi $4000,0 \text{ A}$.

b) Masa klorata koja je nastala u svakom elektrolizeru za 5 sati elektrolize iznosi

$$m(\text{NaClO}_3) = \gamma \cdot V = 14,989 \text{ g/dm}^3 \cdot 760 \text{ dm}^3 = 11391,64 \text{ g} = 11,3916 \text{ kg}$$

Masa klorata koja je nastala u svakom elektrolizeru za 5 sati elektrolize je $11,3916 \text{ kg}$.

c) Masa klorata koja je teoretski mogla nastati u svakom elektrolizeru za 5 sati elektrolize određuje se pomoću Faradayevih zakona, a proizlazi i iz same anodne reakcije nastajanja klorata



$$m(\text{NaClO}_3) = \frac{I \cdot t \cdot \frac{M(\text{NaClO}_3)}{6\text{e}^-}}{F} = \frac{4000 \cdot 5 \cdot \frac{106,5}{6}}{26,8} = 13246,27\text{g}$$

$$m(\text{NaClO}_3) = 13,2463 \text{ kg}$$

Masa klorata koja je teoretski mogla nastati u svakom elektrolizeru za 5 sati elektrolize iznosi $13,2463 \text{ kg}$.

- d) Koeficijent iskorištenja struje s obzirom na klorat određen je odnosom mase stvarno nastalog klorata koji je određen analizom elektrolita i mase klorata koja je teoretski mogla nastati za zadano vrijeme elektrolize, tj.

$$\eta_I = \frac{m(\text{NaClO}_3)_{\text{stv}}}{m(\text{NaClO})_{\text{teor}}} \cdot 100 = \frac{11,3916}{13,2463} \cdot 100 = 86,0 \%$$

$$\eta_I = 86,0 \%$$

Koeficijent iskorištenja struje s obzirom na klorat iznosi 86,0%

- e) Utrošak električne energije za proizvodnju 1 tone klorata bit će

$$\frac{W(\text{kWh})}{m(\text{tone})} = \frac{I \cdot U_E \cdot t}{m(\text{NaClO}_3)_{\text{stv}}} = \frac{4000 \cdot 4,100 \cdot 5}{11,3916 \cdot 10^{-3}} = 7198,29 \cdot 10^3 \frac{\text{Wh}}{\text{tona}}$$

$$\frac{W(\text{kWh})}{m(\text{tone})} = 7198,29 \frac{\text{kWh}}{\text{tona}}$$

Utrošak električne energije za proizvodnju 1 tone klorata iznosi 7198,29 kWh/toni .

Zadatak:

- Izvršite elektrolitičko dobivanje Na-klorata elektrolizom vodene otopineg/dm³ NaCl u koju je dodano 2 g/dm³ Na₂Cr₂O₇ kod temperature °C ili sobne temperature, koja trajesati uz $i_A = \dots\dots\dots \text{A/dm}^2$.
- Nakon svakog sata elektroliziranja izvršite analizu elektrolita i odredite sadržaj nastalog Na - klorata.
- Odredite iznos istosmjerne električne energije za dobivanje 1,000 kg Na-klorata koja bi bila potrebna kada bi se elektroliza izvodila pod uvjetima iz zadatka a)
- Odredite koeficijente iskorištenja struje za svaki sat elektrolize pod zadanim uvjetima rada elektrolize.
- Na osnovu dobivenih rezultata zaključite o uspješnosti i ispravnosti provedbe procesa elektrolize u laboratorijskim uvjetima rada.

2. ELEKTROKEMIJSKI PROCESI U RASTALJENIM ELEKTROLITIMA (TALINE SOLI)

ELEKTROLIZA RASTALJENIH SOLI

Elektroliza rastaljenih soli izvodi se u slučaju kada se metal ne može dobiti elektrolizom iz vodenih elektrolita. Na ovaj način najčešće se dobivaju alkalijski metali Na, K ili zemnoalkalijski Ca, Mg i Be te aluminij.

Ova elektroliza se izvodi kod temperature koja je iznad temperature taljenja metala koji se tako dobiva. Izlučeni metal na katodi nalazi se u tekućem stanju. Ovisno o gustoći metala i rastaljenog elektrolita, metal će ili plivati na rastaljenom elektrolitu ili tonuti na dno reaktora za elektrolizu.

Kao i kod vodenih elektrolita, tako i kod elektrolita u rastaljenom stanju, električna vodljivost se može povećati dodatkom drugih soli, što se u praksi obično i čini. Povećanje električne vodljivosti rastaljenih elektrolita znatno snizuje utrošak električne energije kod izvođenja elektrolize, jer smanjuje pad napona kroz elektrolit.

Za elektrolizu iz rastaljenih elektrolita, tj. rastaljenih soli, gdje se javlja i anodni efekt, stvarni napon na elektrolizeru može se prikazati izrazom

$$U_E = E_T + E_{an} + \eta_K + \eta_A + I \cdot R + \sum I \cdot R_X$$

gdje članovi izraza imaju značenja kao i kod izraza za napon na elektrolizeru za elektrolizu vodenih elektrolita, a član E_{an} predstavlja iznos polarizacije izazvan pojavom anodnog efekta ukoliko se ta pojava javlja pri elektrolizi, a može se prikazati izrazom

$$E_{an} = \frac{b \cdot E_{AN}}{a + b}$$

u kojem je

b - vrijeme trajanja pojave anodnog efekta

E_{AN} - vrijednost napona na elektrolizeru za vrijeme pojave anodnog efekta, te

$(a+b)$ - vrijeme rada elektrolizera između pojave dva anodna efekta

Anodni efekt kod elektrolize rastaljenih elektrolita (elektroliza glinice, Al_2O_3 , kod dobivanja aluminija) javlja se kao fenomen, koji se očituje naglim porastom napona na elektrolizeru na vrijednosti koje su i nekoliko puta (desetak puta) veće od vrijednosti napona pri normalnom radu elektrolize.

Iskorištenje struje kod elektrolize rastaljenih soli znatno je niže od iskorištenja struje kod elektrolize iz vodenih elektrolita, što je povezano sa specifičnošću izvođenja same elektrolize.

Kod visokih temperatura dolazi do znatnog isparavanja tekućeg metala, topljivost metala u rastaljenom elektrolitu je povećana, brzine odigravanja sekundarnih reakcija su znatne, posebno do izražaja dolaze reakcije oksidacije.

Zbog velike kemijske agresivnosti rastaljenih soli te kisika ili klora koji se obično izlučuju na anodi, za izvedbu same elektrolize kod ovako visokih temperatura potrebno je imati na raspolaganju odgovarajuće konstrukcijske materijale kako za izradu elektrolizera, tako isto i za elektrode, katode i anode te dijafragme ukoliko se kod elektrolize moraju primijeniti.

ELEKTROLIZA GLINICE I DOBIVANJE ALUMINIJA

Normalni elektrodni potencijal aluminijske vode ukazuje da se aluminij ne može dobiti elektrolizom iz vodenih elektrolita Al^{3+} - soli. Aluminij se također ne može dobiti niti elektrolizom taline AlCl_3 , zbog vrlo slabe električne vodljivosti taline i velikih gubitaka koji nastaju isparavanjem kod tako visokih temperatura.

Čista talina Al_2O_3 također nije pogodna za dobivanje aluminijske vode, jer nije elektrolit. Međutim, Al_2O_3 otopljen u rastaljenom kriolitu Na_3AlF_6 , pokazuje mogućnost dobivanja aluminijske vode elektrolizom, što se u praksi i izvodi.

Elektroliza gline u cilju dobivanja aluminijske vode izvodi se u kupelji koja se sastoji iz AlF_3 i fluorida jednog ili više metala koji su elektronegativniji od aluminijske vode, kao što su Na, K ili Ca. Kriolit, Na_3AlF_6 , koji se upotrebljava kao osnovni elektrolit ne smije sadržavati onečišćenja koja bi se mogla taložiti na katodi zajedno s aluminijem (Fe, Si itd.), a također ne smije sadržavati ni vlagu.

Elektrolit ako se izuzmu prisutna onečišćenja sastoji se iz gline (Al_2O_3), kriolita (Na_3AlF_6), AlF_3 i NaF, u određenim odnosima koji omogućavaju optimalne uvjete elektrolize.

U praksi se radi obično sa smjesom koja sadrži oko 85 - 88% kriolita, 5-10% CaF_2 i 4-7,5% Al_2O_3 . Temperatura elektrolize je oko 950-980 °C.

Mogućnost odvajanja aluminijske vode od elektrolita zavisi od razlike njihovih gustoća. Viskoznost elektrolita također ima vrlo važan značaj, jer o tome ovisi brzina difuzije komponenata elektrolita, odvajanje metala od taline kao i mogućnost dobrog i nesmetanog izlaženja mjehurića plina iz elektrolita.

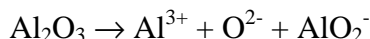
Površinska napetost elektrolita ovisi o njegovom sastavu. Na F povećava površinsku napetost, dok je AlF_3 smanjuje. Dodatak Al_2O_3 nema znatnijeg utjecaja na površinsku napetost na granici talina-zrak. Tekući Al pokazuje veliku površinsku napetost zbog slabog kvašenja elektrode.

Električna vodljivost elektrolita ovisi o njegovom sastavu. Rastaljeni AlF_3 je slab vodič elektriciteta kao i Al_2O_3 , dok su NaF i kriolit dobri vodiči. Električna vodljivost je također ovisna o temperaturi.

Kod elektrolize gline u rastaljenom kriolitu koji služi kao otapalo pokazalo se da se Al_2O_3 može disocirati na dvije ili tri vrste iona, ovisno o koncentraciji elektrolita. Potvrđeno je (Rolin) da gline u kriolitu može disocirati kao



što vrijedi za koncentriraniji elektrolit, odnosno kao



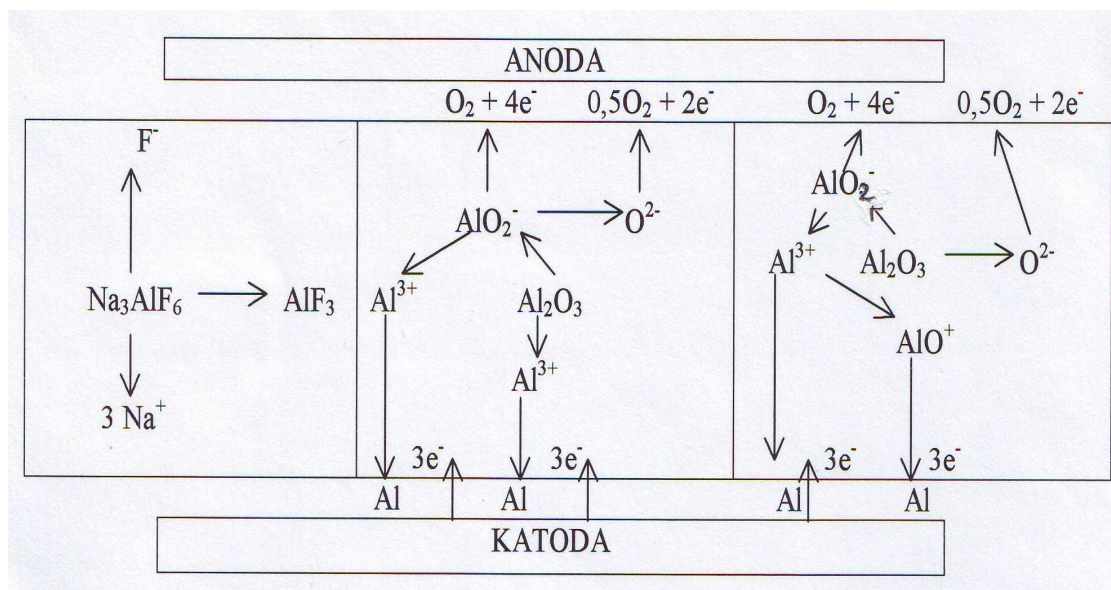
što vrijedi za razrijeđeni elektrolit.

Kriolit u rastaljenom stanju također disocira što se (prema Rolinu) može prikazati kao



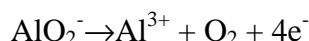
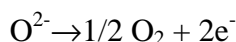
Iz navedenog je vidljivo da se kod elektrolize gline u rastaljenom kriolitu u elektrolitu nalaze Al^{3+} -, F^- -, O^{2-} -, AlO^+ - i AlO_2^- - ioni, te nedisocirani AlF_3 . Na osnovu toga može se objasniti i sam mehanizam elektrolize gline.

Prema dosadnjašnim saznanjima, elektroliza glinice Al_2O_3 u rastaljenom kriolitu može se jednostavno prikazati sljedećom shemom

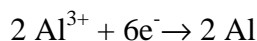


Sl. 26. Shema odvijanja elektrolize Al_2O_3 u rastaljenom kriolitu i mehanizam odvijanja elektrodnih reakcija.

U lijevom dijelu sheme prikazana je disocijacija kriolita gdje se vidi da ioni Na^+ i F^- samo sudjeluju u prijenosu elektriciteta, ali se ne izbijaju na elektrodama, dok AlF_3 ne sudjeluje ni u vođenju struje (molekularni oblik). U srednjem dijelu sheme prikazana je disocijacija Al_2O_3 za slučaj razrijeđenijeg elektrolita. Na anodi se vrši oksidacija O^{2-} - iona i kompleksnog aniona AlO_2^- , prema reakcijama:

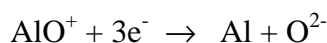


Na katodi je primarna reakcija redukcije Al^{3+} - iona koji nastaje disocijacijom Al_2O_3 i Al^{3+} - iona koji se oslobađa oksidacijom AlO_2^- - iona na katodi. Prema tome, sumarna katodna reakcija u tom slučaju je

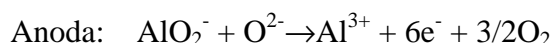


U desnom dijelu sheme prikazana je disocijacija Al_2O_3 u slučaju koncentriranijeg elektrolita, tj. kada se Al_2O_3 disocira na AlO_2^- - i AlO^+ - ione. U ovom slučaju AlO_2^- - ion se oksidira na anodi uz oslobađanje kisika i Al^{3+} - ion se vraća prema katodi gdje se izbija zajedno s AlO^+ - ionom.

AlO^+ - ion se izbija na katodi dajući elementarni aluminijski i oslobađajući O^{2-} - ion koji se vraća prema anodi gdje se izbija oslobađajući O_2 . Izbijanje AlO^+ - iona na katodi može se prikazati jednadžbom



Ako se sumarno prikaže elektrodne reakcije razvidno je da se na anodi oslobađa kisik, a na katodi elementarni Al, što je prikazano jednadžbom: za anodni, odnosno katodni proces.



Na temelju prikazane sheme može se objasniti zašto dolazi do pojave povećane koncentracije Al na anodi i kisika na katodi, iako reaktor za elektrolizu radi normalno.

Pri elektrolizi glinice u rastaljenom kriolitu dolazi do pojave koja se manifestira naglim skokom napona na elektrolizeru, a naziva se anodni efekt. On se manifestira time što se napon na elektrolizeru koji normalno iznosi 4,0- 5,0 V naglo promijeni postizući vrijednost čak 40-60 V uz istovremeno opadanje jakosti struje. Za vrijeme trajanja anodnog efekta elektrodu potpuno prekriva tanki film plina, struja prolazi kroz njega u vidu mnoštva sićušnih iskrica ili električnih lukova. Porast napona je lokaliziran na taj plinski omotač posljedica čega je jako zagrijavanje anode i plina. Kisik oslobođen na anodi stalno reagira s materijalom anode koja je od ugljika, čime se neprekidno održava čista anodna površina i naglo trošenje anode.

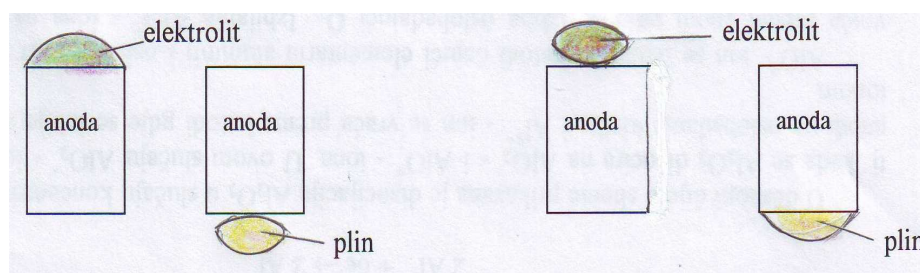
Dodatkom Al_2O_3 u rastaljeni elektrolit otklanja se djelovanje anodnog efekta i elektrolizer se vraća u normalno stanje.

Do pojave anodnog efekta dolazi onda kada elektrolit osiromaši s Al_2O_3 koji se razlaže na Al i O_2 . Pojava anodnog efekta jako je nepoželjna zbog povećanog "utroška" električne energije kod izvođenja elektrolize.

Anodni efekt se javlja, kada gustoća struje na anodi prekorači jednu određenu kritičnu vrijednost, koja je funkcija nekoliko faktora kao što su:

- priroda rastaljene soli i sastav taline
- prisutnost površinski aktivnih tvari
- priroda anode
- priroda (svojstva) plinske faze i
- temperatura elektrolita.

Uzrok anodnom efektu nalazi se u promjeni površinske napetosti na granici između elektrolita i elektrode. Kritična gustoća struje ovisi o sposobnosti kvašenja elektrode elektrolitom. Što je kut kvašenja manji, to je kritična gustoća struje veća. Kut kvašenja je mali sve dok elektrolit sadrži dosta Al_2O_3 i u tom slučaju elektrolit dobro kvasi elektrodu na kojoj se kontinuirano razvija kisik. Do anodnog efekta ne dolazi ni pri visokim gustoćama struje ,a elektrolizer normalno radi, elektrolit i nastali plin prekrivaju anodnu površinu na način prikazan na sl. 27a



a) normalan rad elektrolizera (ćelije)

b) rad za vrijeme anodnog efekta

Sl.27. Kvašenje elektrode elektrolitom i nastalim plinom kod elektrolize glinice

Smanjivanjem koncentracije Al_2O_3 u elektrolitu raste kut kvašenja na granici između elektrode i elektrolita, elektrolit slabo kvasi elektrdu, oko elektrode se stvara film plina, plin se teško otkida od površine, dolazi do povećanja otpora u tom prijelaznom području što za posljedicu ima opadanje jakosti struje i povećanje napona na elektrolizeru. Pri tom povećanom naponu prestaje razvijanje kisika i na anodi se izdvaja F_2 ili CF_4 umjesto kisika.

Za vrijeme anodnog efekta elektrolit i plin prekrivaju anodnu površinu kao što je prikazano na sl.26b. Kod normalnog rada elektrolize plin koji se razvija i nastaje na anodi obično sadrži 50-90% CO_2 . Kod pojave anodnog efekta, plin koji se razvija i nastaje na anodi je CO. Kisik koji se oslobađa na anodi može proizvesti dva puta veći volumen CO nego CO_2 što za posljedicu ima i dvostruki utrošak ugljika anode. Ovo uzrokuje nekoliko puta veće razvijanje topline i pregrijavanje anode te povećani utrošak električne energije pri radu u odnosu na normalno stanje. Iz navedenih razloga treba što hitnije elektrolizer dovesti u normalan rad dodavanjem Al_2O_3 u elektrolit i uklanjanjem pojave anodnog efekta.

Sadržaj CO_2 u anodnom plinu u uskoj je vezi i s iskorištenjem struje te normalnim radom elektrolizera. Iskorištenje struje ovisi o: temperaturi kod koje se elektroliza izvodi, gustoći struje, razmaku elektroda te sastavu elektrolita.

Kod dobivanja aluminija elektrolizom glinice odnos unesenih sirovina te dodataka u elektrolizer da se dobije 1 tona elektrolitskog aluminija u praksi iznosi: oko 4 tone boksita; 1,92 - 1,93 tona glinice; 0,53 - 0,55 tona ugljičnih anoda; 0,024 tona ugljičnih katodnih blokova, te 0,025 tona kriolita, zatim 0,025 tona AlF_3 i 0,025 tona CaF_2 .

Teoretski utrošak glinice, Al_2O_3 iznosi 1,89 tona. Potrebna električna energija za proizvodnju 1 tone elektrolitskog aluminija varira od postrojenja do postrojenja i ovisi o nizu faktora koji definiraju sam proizvodni proces. U najsuvremenijm postrojenjima, potrebno je od 13,6- 14,0 MWh električne energije po toni dobivenog aluminija.

Elektrolizeri, u kojima se dobiva aluminij, u svojoj izvedbi variraju kako po veličini tako i po kapacitetu. Danas se teži k tome da elektrolizer dnevno proizvede 1 tonu ili više aluminija, pa s obzirom na to i na područje primjenjivanih gustoća struje, jakost struje koja se primjenjuje iznosi oko 150 kA i sve se više pomiče još prema većim vrijednostima čak do 450 kA.

Elektrolizeri imaju prizmatični oblik. Izrađeni su od čeličnog lima koji je obložen ugljičnim blokovima (ugljičnom masom). Ugljično dno elektrolizera služi kao katoda, na kojoj se izlučuje aluminij u tekućem stanju. Ugljik iz katode i aluminij ne reagiraju međusobno (iako bi se očekivalo da će reagirati s obzirom na uvjete, visoka temperatura), a ako i reagiraju ta reakcija je vrlo ograničenih razmjera pa se može i zanemariti.

U bazu katodne ugljične mase ugrađene su željezne (čelične) "šine", čime se minimiziraju gubici napona zbog otpora, a time se postiže i ravnomjerna raspodjela struje po čitavom elektrolizeru. Izgradnja katoda kompletira se ugljičnim bočnim zidovima i toplinskim izolacijskim materijalima kao što su praškasta glinica ili vatrostalne opeke koje se postavljaju ispod katodnih blokova i unutar čeličnog plašta, kako zahtijeva konstrukcija elektrolizera.

Na katodi od ugljika izdvaja se aluminij, koji nakon što je izdvojen na njoj preuzima i njenu ulogu tj. ulogu katode. Anode su obično od grafita (pečene ili predpečene). Kako se na anodi izdvaja kisik, koji s njom i reagira (čime dovodi i do njene potrošnje), vijek njenog trajanja obično iznosi 2-3 tjedna dok katode mogu trajati i do 5-6 godina.

Elektrolizeri se napajaju istosmjernom strujom preko ispravljačkih postrojenja. Napon pojedinačnih elektrolizera je oko 4,0 V.

Svaki elektrolizer je snabdijeven uređajima za signalizaciju pojave anodnog efekta (svjetlosni signal pri čemu električne sijalice svjetle na naponu 40-50 V ili se uz svjetlosni signal ugrađuje i zvučni signal).

Doziranje glinice je mehanizirano, a kod zatvorenih elektrolizera i automatizirano s kompjutorskim vođenjem. Temperatura elektrolize je oko 940 - 980 °C, i mora se održavati u što užem temperaturnom intervalu.

Osim temperature važna je kontrola pojave anodnih efekata, sastava elektrolita, regulacije međuelektrodnih razmaka koji se obično nalaze u području 4-6 cm, a održavaju se spuštanjem anoda koje se troše.

Također potrebna je i stalna kontrola istrošenosti anoda te njihova pravovremena zamjena. Vađenje tekućeg aluminija iz elektrolizera vrši se svako određeno vrijeme, koje je definirano debljinom nastalog tekućeg sloja izlučenog aluminija na dnu elektrolizera tj. na katodi.

Vađenje se izvodi isisavanjem pomoću vakuum uređaja u toplinski izolirane lonce, čiji se kapacitet kreće od 5 - 10 tona tekućeg metala.

Temperatura metala je oko 300 °C iznad njegove temperature taljenja. Ova temperaturna razlika i velika masa metala koji se vadi iz elektrolizera, omogućuje da metal u loncu ostaje tekuć dovoljno dugo kako bi se vađenje izvršilo iz više elektrolizera prije nego što se lonac prenese i isprazni u sabirne peći. U sabirnim pećima, održava se također dovoljna visoka temperatura nešto iznad temperature taljenja aluminija i metal izvađen iz više elektrolizera u tim pećima se homogenizira i pročišćava od prisutnih onečišćenja.

Na ovaj način se iz dobivenog metala uklanja eventualno prisutan vodik, kao i zaostale kapljice rastaljenog elektrolita te čestice ugljika, koje isplivaju na površinu aluminija i na taj način se uklanjaju iz rastaljenog metala.

Čišćenje i homogenizacija pojedinih šarži iz elektrolizera može se provesti i propuhivanjem plina (Cl_2 , N_2 , Ar) kroz tekući metal, tako da plin reagira s primjesama kao u slučaju primjene Cl_2 stvarajući HCl, NaCl i AlCl_3 koji isparavaju i iznose sa sobom suspendirane čestice primjesa (elektrolita i ugljika) na površinu metala, odakle se mehanički uklanjaju.

U slučaju primjene inertnih plinova N_2 ili Ar, propuhivanjem se vrši miješanje metala, primjese zajedno s vodikom i inertnim plinom izlaze na površinu tekućeg metala odakle se uklanjaju. Inertni plinovi imaju i jednu prednost, a to je da štite metal od oksidacije.

Aluminij dobiven elektrolizom glinice i ovakvim načinom uklanjanja primjesa sadrži obično 99,8 % Al.

Čisti aluminij, dobiven elektrolizom relativno je mekan i koristi se tamo gdje čvrstoća nije važan kriterij. No, u većini slučajeva, gdje se koristi aluminij, on se zapravo koristi kao legura.

Za legiranje, koje se obično provodi odmah nakon dobivanja aluminija i njegovog pročišćavanja od štetnih primjesa, koriste se različiti legirni elementi i to najčešće: Si, Mg, Mn, Cu i Zn, što ovisi od predviđene primjene metala - aluminija. Ako se želi čisti aluminij za specijalne svrhe, aluminij dobiven elektrolizom glinice podvrgava se elektrolitičkoj rafinaciji. Na taj način može se dobiti aluminij čistoće 99,99 % Al.

VJEŽBA

Elektroliza glinice i dobivanje aluminija izvodi se kao terenska nastava.

KATALITIČKI PROCESI U ANORGANSKIM POSTUPCIMA

KATALIZA I KATALIZATORI

Kataliza predstavlja područje tehnologijske znanosti, u kojoj se primjenjuje određene tvari, za promjenu i povećanje brzine kemijske reakcije.

Prema Ostwaldu, katalizator je tvar, koja ubrzava kemijsku reakciju, a da se sama ne pojavljuje u konačnom produktu, niti se mijenja. Bredig daje širu definiciju katalizatora, gdje pod pojmom katalizator podrazumijeva sve tvari koje mogu utjecati na kinetiku odvijanja neke reakcije, bez obzira da li se one pri tome mijenjaju ili ne mijenjaju. Ako se mijenjaju, smatraju se katalizatorom samo u slučaju kada ne postoji stehiometrijski odnos između količine te tvari koja se promijenila i količine reaktanata koje je ta tvar prevela u produkte.

Ako se konstantna brzina neke reakcije prikaže Arrheniusovim izrazom

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

tada se uočava da vrijednost konstante brzine reakcije jako ovisi o eksponentu ($-\frac{E_a}{RT}$), u kojem dominantni utjecaj ima energija aktivacije E_a reagirajućih komponenti, tj. reaktanata.

Katalizator u reakcijskom procesu mijenja mehanizam odvijanja reakcija i djeluje na energiju aktiviranja reaktanata povećavajući broj aktivnih sučeljavanja (sudara) reagirajućih komponenti. Njegovo djelovanje rezultira iz niza međustanja i reakcija u kojima je sumarna energija aktivacije u reakcijama s katalizatorom niža od energije aktivacije nekatalizirane reakcije.

Katalizatori utječu na brzinu odvijanja kemijske reakcije, tj. utječu na vrijeme uspostavljanja ravnoteže, dok na stanje ravnoteže ne utječu. Dakle, katalizator jednako ubrzava polaznu i povratnu reakciju, te na taj način ne može djelovati na položaj ravnoteže reverzibilnog procesa.

Da bi katalizator ubrzao neku kemijsku reakciju, ona mora biti termodinamski moguća, tj. mora biti zadovoljeno da je:

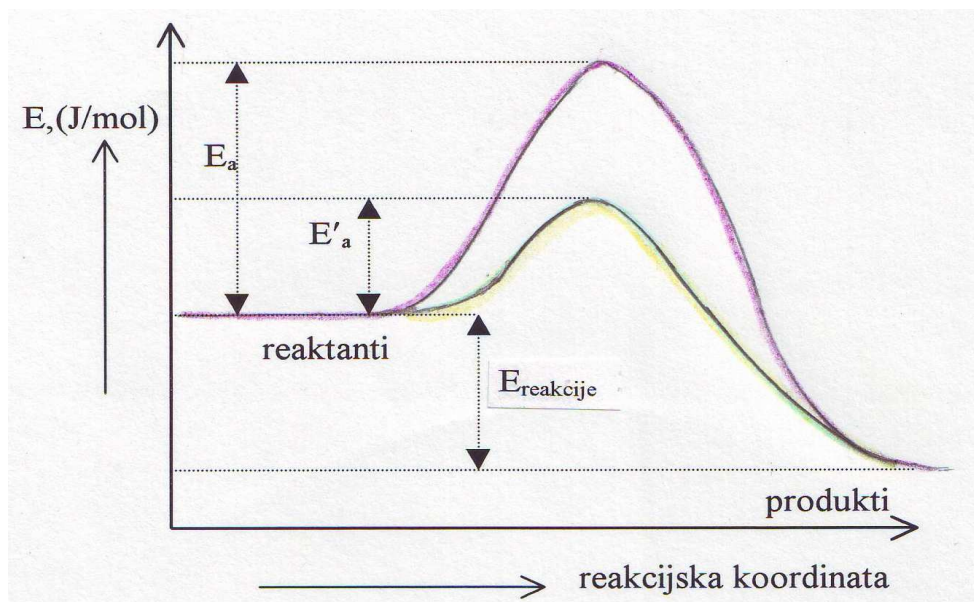
$$\Delta G_{\text{reakcije}}^{\circ} < 0$$

$$\Delta G_{\text{reakcije}}^{\circ} = \Delta G_{\text{prod.}}^{\circ} - \Delta G_{\text{reakt.}}^{\circ}$$

tj. ΔG° produkata mora biti negativniji od ΔG° reaktanata.

Katalizator ubrzava kemijsku reakciju jer stupa u međureakciju s reaktantima. Pri tome kao međuprodukt nastaje nestabilan spoj s jednim od reaktanata, koji onda lakše reagira s drugim reaktantom. Tako nastaje produkt reakcije, a katalizator se oslobađa da bi opet dalje reagirao s prvim reaktantom, itd. Na kraju reakcije zaostanu, dakle, produkti reakcije i katalizator kemijski nepromijenjen.

Stvaranjem međuprodukata katalizator snizuje energiju aktiviranja kemijske reakcije, posljedica čega je znatno povećana brzina reakcije. Utjecaj katalizatora na energiju aktivacije može se jednostavno prikazati kao na sl.28.



Sl.28. Shematski prikaz energetskog dijagrama utjecaja katalizatora na energiju aktivacije
 E_a - energija aktivacije nekatalizirane reakcije, i
 E'_a - energija aktivacije katalizirane reakcije.

Katalitičke reakcije se obično klasificiraju prema agregatnom stanju reaktanata i katalizatora. Ako su reaktanti i katalizator u istoj fazi (plinovita ili tekuća), govori se o homogenoj katalizi, a kada je katalizator drugog agregatnog stanja nego što su reaktanti tada se govori o heterogenoj katalizi. Kod heterogene katalize obično je katalizator krut, dok su reaktanti plinoviti ili tekući.

Većina vrlo važnih katalitičkih reakcija velike kemijske industrije odvija se primjenom krutih katalizatora, tj. u uvjetima heterogene katalize.

Da bi kruti katalizator mogao utjecati na reakciju, od presudnog značaja je stanje njegove površine, s kojom on dolazi u uži kontakt s reaktantima, bilo tekućim ili plinovitim. Uži kontakt se ostvaruje na graničnoj površini faza, gdje dolazi do adsorpcije, koja se najjednostavnije može definirati kao prijanjanje molekula iz tekuće ili plinovite faze na površinu krute faze. Uzrok tome prijanjanju su elementarni električni naboji u krutini pomoću kojih ona može jače ili slabije vezati molekule iz susjedne faze, tj. između katalizatora i reaktanata ostvaruje se fizikalna adsorpcija ili pak kemisorpcija.

Sile koje uzrokuju fizikalnu adsorpciju su slabe, pa se energetsko stanje fizikalno adsorbiranih molekula ne razlikuje mnogo od stanja molekula u plinskoj fazi reaktanata.

Kod kemisorpcije, koja predstavlja vezivanje jednog ili više reaktanata na površinu krutog katalizatora kemijskim vezama, dolazi do prijelaza ili sparivanja elektrona iz katalizatora s elektronima iz reaktanata. Zbog nastalih elektronskih pomaka, adsorbirane čestice imaju karakter iona, radikala ili kompleksa kovalentnog tipa.

Veza između adsorbirane molekule ili fragmenta koji iz nje nastaje i katalizatora može biti: kovalentna, ionska, koordinativna i π - veza (p- elektroni iz molekule adsorbata ulaze u slobodne orbitale iz p- vrpce adsorbensa). Sile koje dovode do kemisorpcije su one iste sile koje dovode do nastajanja spojeva kod običnih kemijskih reakcija, pa je i energija kemisorpcije istog reda veličine kao i energija kemijskih reakcija.

Zbog nastale kemijske veze između katalizatora i reaktanata, reaktanti dolaze u bolji

međusobni kontakt (smanji se slobodni put molekula, povećava se vjerojatnost plodonosnih sudara i sučeljavanja itd.), odnosno preko adsorpcijskog spoja lakše reagiraju. Energijom adsorpcije smanjuje se energija aktivacije od E_a na E'_a , što dovodi do znatnog povećanja brzine reakcije. Da se ovo realizira postoje dva osnovna načina i to:

- 1.- da se dovede toplina, čime se povećava broj molekula koje zadovoljavaju energiju aktiviranja, E_a . Povećanjem toplinskog sadržaja (povćanjem T) povećava se brzina reakcije.
- 2.- da se snizi energija aktiviranja, E_a , čime se povećava ukupni broj molekula koje zadovoljavaju taj uvjet. To se postiže tako da u prvoj fazi reaktanti reagiraju s katalizatorom pri čemu se oslobađa toplina, a u drugoj fazi dolazi do međusobne reakcije adsorbiranih reaktanata međusobno, pri čemu se opet oslobađa toplina.

Svaka od ovih faza ima svoju energiju aktiviranja i svaka je zasebno niža od energije aktiviranja nekatalizirane reakcije. Iako suma ovih pojedinačnih vrijednosti energija aktiviranja može biti i veća od ukupne vrijednosti energije aktivacije E_a te nekatalizirane reakcije, reakcija će biti ubrzana, jer se na taj način mijenja predeksponencijalni faktor Arrheninsove jednadžbe.

HETEROGENA KATALIZA U ANORGANSKIM PROCESIMA

Heterogena kataliza, koja se često naziva i kontaktna kataliza, danas se vrlo često koristi u tehnološkim procesima i postupcima. Da bi neka tvar mogla biti katalizator kod heterogene katalize, ona mora zadovoljiti određene uvjete i pokazivati:

- veliku gustoću elektronskih nivoa na Fermi-ovoj granici, tj. mora moći primati elektrone, da se pri tome energija znatnije ne promijeni,
- veliku vrijednost rada oslobađanja elektrona,
- veliki tzv. pozitivni gradijent gustoće elektronskih nivoa, što dozvoljava i nagli prirast broja energetskih nivoa koji se mogu popunjavati.

Kao katalizatori kod heterogene katalize obično se koriste prelazni elementi čije su d - i f - orbitale djelomično nepopunjene elektronima. Elektronski faktor katalize zasniva se na poluvodičima tipa n ili p , zapravo je to moć vezivanja sudionika reakcije na površinu katalizatora, što je posljedica prijelaza slobodnih elektrona ili defekt- elektrona. Prema smjeru prijelaza elektrona pri kemisorpciji u katalizi poluvodičima, razlikuje se anionske (akceptorske) i kationske (donorske) reakcije. Kod anionske kemisorpcije djelujuća sila na poluvodičima n - tipa je razlika elektronskog afiniteta sudionika i rada izlaska elektrona iz katalizatora, dok je kod kationske kemisorpcije na poluvodičima p - tipa razlika tog rada i ionizacijskog potencijala adsorbata. Kako ove razlike ovise o položaju Fermijeva nivoa, općenito se donorske reakcije ubrzavaju njezinim spuštanjem, a apcetorske njezinim podizanjem.

Zbog vrlo složene prirode heterogene katalize, kemijska svojstva tvari kao katalizatora nisu dovoljna da bi se okarakterizirala i njihova katalitička svojstva. Osim kemijskog sastava, katalitička svojstva katalizatora ovisna su i od fizikalnih i fizikalno-kemijskih svojstava njihove strukture, posebno strukture površine i veličine specifične površine.

Da bi katalizatori bili industrijski dovoljno racionalno upotrebljivi, njihova tehnička svojstva moraju zadovoljavati određene norme. Tako svaki katalizator treba da pokazuje određenu aktivnost, selektivnost, trajnost i čvrstoću.

Aktivnost katalizatora, AK , u nekoj reakciji predstavlja mjeru ubrzanja te reakcije uz određene uvjete tlaka i temperature, a izražava se masom ili volumenom produkta po jedinici volumena ili mase katalizatora i vremena, što se može prikazati kao

$$AK = \frac{\text{masa produkta}}{\text{masa katalizatora} \cdot \text{vrijeme}}, \left(\frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{h}} \right)$$

Aktivnost katalizatora u velikoj mjeri ovisi o stanju i veličini njegove površine.

Prema H. S. Taylor-u koji je postavio teoriju aktivnih centara, aktivni centri su mjesta na kojima su atomi vrlo labavo vezani s masom katalizatora. Oni su tako i jače nezasićeni od ostalih atoma površine. Prema tome, aktivni centri bi se nalazili uglavnom na bridovima i uglovima kristalita, međutim, dokazano je da aktivna mjesta površine ne moraju biti samo centri Taylorovog tipa.

Wolkenstein smatra, da su također, aktivna mjesta i izvjesni tipovi defekata kristalne rešetke. Kod poluvodiča takve centre predstavljaju ekscitirani elektroni i elektronske praznine nastale defektom rešetke.

Selektivnost katalizatora je svojstvo da ubrzava reakciju samo jednog spoja iz smjese različitih spojeva ili pak da ubrzava reakcije samo do nekog stupnja i tako spriječi nastajanje nepoželjnih produkata.

Kod selektivnih katalizatora dodatak još jedne komponente u reakcijsku smjesu može utjecati na smanjenje ili povećanje iskorištenja na konačnom željenom produktu.

Ako se katalizatoru doda tvar koja je u čistom stanju inaktivna, i ako ta tvar osnovnoj katalitičkoj komponenti poboljšava aktivnost, stabilnost ili selektivnost naziva se promotor. Promotori se aktivnoj katalitičkoj masi dodaju u malim iznosima 1-2 %, a najviše do 10 %.

Trajnost katalizatora – podrazumijeva vrijeme njegove ekonomične kontinuirane uporabe do zamjene svježim odnosno novim katalizatorom, tj. vrijeme smanjivanja njihovog proizvodnog efekta tijekom uporabe do toliko male vrijednosti da proces koji se odvija pod njihovim utjecajem više nema ekonomski zadovoljavajuće rezultate, pa se moraju zamijeniti svježim. To vrijeme mora biti primjereno zahtjevima proizvodnje pojedinih produkata. Trajnost katalizatora određena je brzinom starenja katalizatora.

Starenje katalizatora uzrokovano je promjenom strukture njegove površine. Na starenje najviše utječe povišena temperatura, koja je posljedica egzotermnih reakcija koje se odvijaju na površini katalizatora. Zbog lokalnih pregrijavanja dolazi do prekrystalizacije površine, smanjenja specifične površine, a time i broja aktivnih centara, zbog čega dolazi do smanjenja aktivnosti.

Da bi aktivna tvar katalizatora dala svoj maksimalni katalitički učinak, katalizator se priprema tako da se aktivna katalitička tvar rasprši po površini nekog drugog, katalitički inaktivnog materijala- nosioca.

Nosilac – je, dakle, komponenta katalizatora, koja služi kao podloga ili vezivo za aktivnu komponentu. Obično se traži da nosilac bude kemijski inertan prema aktivnim komponentama i prema komponentama kemijske smjese u uvjetima procesa.

Također se od nosilaca traži da imaju dovoljno velik toplinski kapacitet i vodljivost topline, kako bi se osigurao dovoljan prijelaz topline s aktivne površine katalizatora, koji je potreban da se ograniči promjene njene strukture izazvane sintiranjem na dopustivu mjeru.

Katalizatori za heterogenu katalizu vrlo su osjetljivi na prisutnost stranih tvari kao primjesa ili sporednih produkata, koji imaju svojstvo da se jače vežu s površinom katalizatora od samih reaktanata. To smanjuje aktivnost katalizatora, a pojava se naziva “trovanjem” katalizatora. Trovanje može biti reverzibilno ili ireverzibilno. Tvari koje reverzibilno ometaju katalitičko djelovanje katalizatora nazivaju se inhibitorima, a tvari koje ga ometaju ireverzibilno, nazivaju se katalitičkim otrovima.

Trovanje može biti izazvano i mehaničkim trovanjem, koje je posljedica taloženja obično nus proizvoda na površini katalizatora. Tvari koje se dodaju katalizatoru da bi

povećale njegovu selektivnost, a spadaju u grupu katalitičkih otrova, nazivaju se moderatorima. U tu svrhu mnogo se upotrebljava selen.

1. KATALITIČKI PROCESI UZ OKSIDACIJU

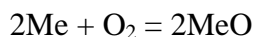
Za sve katalitičke procese uz oksidaciju vrijede zajedničke karakteristike:

- oksidacija se izvodi zrakom ili kisikom uz povišenu temperaturu
- reakcije se provode u plinskoj ili tekućoj fazi
- procesi oksidacije u pravilu su egzotermni i idu uz znatno smanjenje ΔG .
- ravnotežna konverzija je praktički zadovoljavajuća i ne treba poduzimati posebne mjere da se poveća (povećanje tlaka ili koncentracije jednog od reaktanata i sl.). Naprotiv, treba reakcije i prekidati u povoljnom trenutku da oksidacija ne bi otišla i u neželjenom smjeru što se ograničava vremenom kontakta, reguliranjem temperature, količine katalizatora ili uporabom selektivnih katalizatora

Kod katalitičkih oksidacijskih procesa, svakako da je jedan od najvećih problema odvođenje topline, Q , i održavanje temperature konstantnom. Toplina koja se pri nekoj reakciji oksidacije oslobađa može se izračunati kao

$$Q_{\text{razmjene}} = \sum Q_{\text{produkta}} - \sum Q_{\text{reaktanta}}$$

Kao katalizatori za oksidaciju primjenjuju se različiti metali (Pt, Ag, Cu) ili oksidi (Fe_2O_3 , CuO, MnO, MoO_3 , CrO_2 , itd). Katalizatori na bazi metala, mogu se lako reverzibilno oksidirati i reducirati, što se može prikazati jednadžbom



Kod MeO kao katalizatora mora postojati najmanje dva oksidacijska stupnja metala koji se mogu pojaviti tijekom procesa katalitičke reakcije i to kao



Često primjenjivani katalizator za oksidacijske procese V_2O_5 za kojeg vrijedi



i gdje se katalizator naizmjenično oksidira s kisikom, a reducira s drugim reaktantom koji se pri tome oksidira. Metalni oksidi koji postoje samo u jednom stupnju oksidacije nisu pogodni za heterogene katalitičke reakcije oksidacije. (K_2O , MgO, ZnO, Al_2O_3 i dr.)

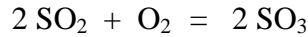
DOBIVANJE SULFATNE KISELINE KATALITIČKIM POSTUPCIMA

Za tehničko dobivanje sulfatne kiseline primjenjuje se kontaktni postupak i postupak olovnih komora.

Procesom olovnih komora dobiva se 66% H_2SO_4 , dok se kontaktnim postupkom dobiva 98 %- tna H_2SO_4 i oleum.

Oksidacija SO_2 u SO_3 je egzoterman proces i stoga povišenje temperature pomiče ravnotežu na lijevu stranu, tj.u korist reaktanata. Kod povišenih temperatura zbog pomaka ravnoteže umanjuje se iskorištenje na SO_3 .

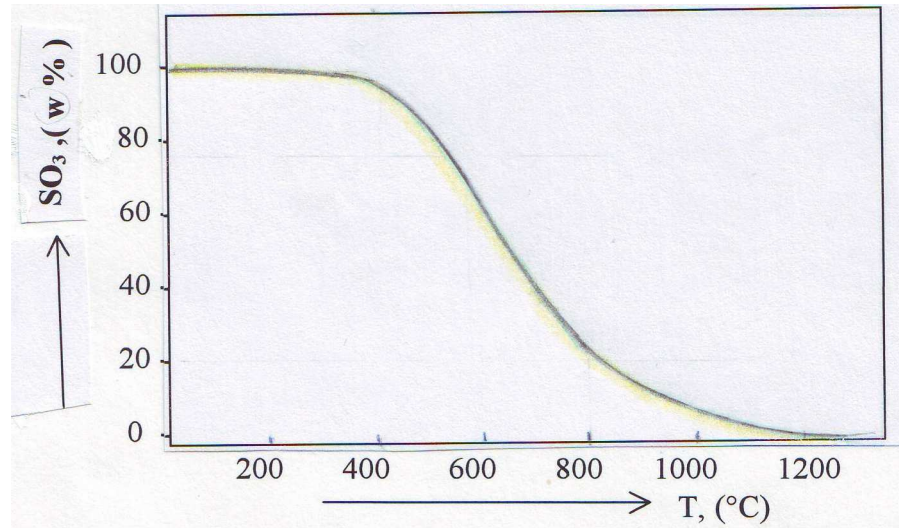
Za reakciju:



kod 400 °C raspadnuto je oko 2 % SO_3 , a kod 600 °C oko 24 % SO_3 .

Položaj ravnoteže u funkciji temperature te iskorištenje na SO_3 , grafički je prikazano na sl.29. Iz dijagrama se vidi da je stupanj iskorištenja vrlo visok do temperatura od oko 400 °C i da daljnjim povećanjem temperature naglo opada.

Da se dobije što veće iskorištenje, potrebno je raditi kod što niže temperature. Prema položaju ravnoteže, bilo bi najpovoljnije, da se radi kod temperature ispod 400 °C.



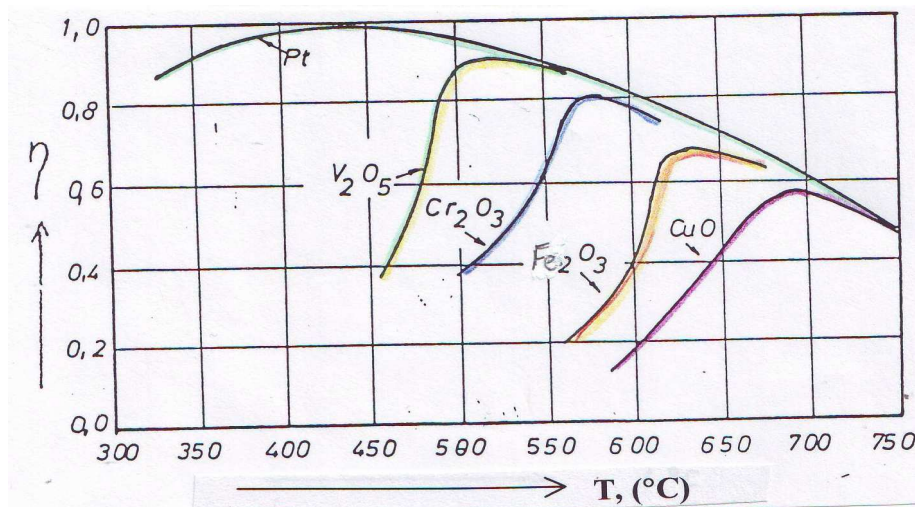
Sl.29. Položaj ravnoteže i stabilnost SO_3 u ovisnosti o temperaturi kod oksidacije SO_2 u SO_3

U tom slučaju, kada bi se proces i vodio kod 400 °C brzina reakcije bi bila premala. Kod temperature od 600 °C brzina reakcije je još uvijek mala.

Primjenom katalizatora ubrzava se reakcija, tako da uporabom Pt reakcija teče dovoljnom brzinom već i kod 400 °C, a uporabom Fe_2O_3 na oko 600 °C.

Danas se kao katalizator za oksidaciju SO_2 u SO_3 koristi V_2O_5 , pošto je uz odgovarajuću pripremu po djelovanju skoro jednak platini, a uz to je znatno jeftiniji i manje osjetljiv na trovanje arsenom kao katalitičkim otrovom.

Na dijagramu, sl.30., prikazana je, ovisnost iskorištenja pri oksidaciji SO_2 u SO_3 o temperaturi kod uporabe različitih katalizatora.



Sl.30. Iskorištenje na SO_3 u ovisnosti o temperaturi kod uporabe različitih katalizatora kod reakcije oksidacije SO_2 u SO_3

Proces proizvodnje sulfatne kiseline može se podijeliti u 4 faze i to:

- pripremanje smjese SO_2 i zraka,
- čišćenje plinske smjese,
- reakcija plinske smjese na katalizatoru, tj. nastajanje SO_3 , i
- nastajanje H_2SO_4 iz SO_3 .

Smjesa SO_2 i zraka dobiva se prženjem sulfidnih ruda, najčešće pirita, FeS_2 , a može se dobiti i spaljivanjem sumpora.

Čišćenje plinske smjese najčešće se provodi u elektrofiltrima. Na taj način se plinska smjesa oslobađa lebdeće prašine koja bi se slijegala na kontaktnu masu i tako mehaničkim putem onečišćavala katalizator. Pročišćavanjem se također uklanjaju kontaktni otrovi, u prvom redu spojevi arsena.

Kod oksidacije SO_2 u SO_3 , reakcijska plinska smjesa, kisika (zraka) i SO_2 , se predgrijava do temperaturu cca $500\text{ }^\circ\text{C}$ (kod primjene katalizatora V_2O_5), tako što ulazi s vanjske strane cijevi u kojoj se nalazi kontaktna katalitička masa. Time se ujedno katalitička masa i hladi te održava njena željena radna temperatura.

Dodavanjem veće ili manje količine plina može se dobro regulirati potrebnu radnu temperaturu.

Na početku rada kontaktna peć se predgrije na temperaturu reakcije, nakon čega se temperatura održava na račun oslobođene topline reakcijom. Opisani reaktor je reaktor s unutarnjom izmjenom topline.

Ako se proizvodnja SO_3 vrši u kontaktnim pećima s vanjskom izmjenom topline, proces se najčešće provodi u dvije etape. Takvo postrojenje se sastoji iz dva konvertera, dva izmjenjivača topline i predgrijača.

Predgrijač se koristi kod stavljanja postrojenja u pogon. U prvom konverteru (kontaktna peć) održava se temperatura od $550\text{ }^\circ\text{C}$, radi postizanja veće brzine reakcije.

Nakon prvog konvertera smjesa plinova ulazi u izmjenjivač topline u kojem se ohladi do $420\text{ }^\circ\text{C}$, zatim ulazi u drugi konverter u kojem se održava ova temperatura radi postizanja boljeg iskorištenja.

Nastali SO_3 koji izlazi iz kontaktnih peći (konvertera) mora se ohladiti, te se uvodi u tornjeve za apsorpciju, i to prvi je oleum apsorber, a zatim kiselinski apsorber u kojem se SO_3 apsorbira u 98%- tnoj H_2SO_4 , pri čemu nastaje disulfatna ili disumporna kiselina, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

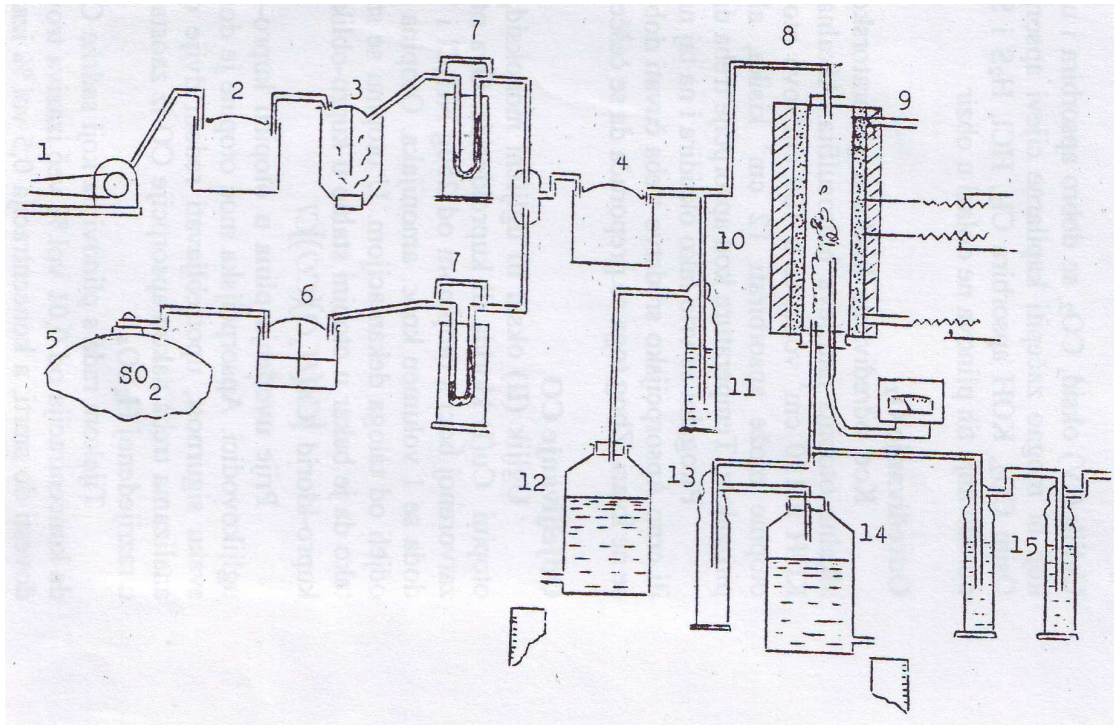
Pritjecanjem vode hidrolizira nastala disumporna kiselina i tako se stalno održava konstantna koncentracija sulfatne kiseline.

Voda kao apsorpcijsko sredstvo za apsorpciju SO_3 i stvaranje H_2SO_4 ne može se izravno upotrijebiti, jer u dodiru sa SO_3 stvara finu maglicu koja se teško apsorbira.

VJEŽBA

KONTAKTNI POSTUPAK KATALITIČKE OKSIDACIJE SO_2 U SO_3 ZA DOBIVANJE SULFATNE KISELINE

Kontaktni postupak katalitičke oksidacije SO_2 u SO_3 provodi se u laboratoriju koristeći aparaturu prikazanu na sl.31.



Sl.31. Shema aparature za oksidaciju SO_2 u SO_3 kontaktним postupkom

Zrak iz kompresora (1) vodi se u posudu (2), koja ima zadatak da kontinuirano daje jednolični tok struje zraka. Nakon toga se zrak uvodi u posudu sa CaCl_2 (3) radi sušenja. Zatim prolazi kroz rotametar (7), gdje se kontrolira količina protoka, odakle odlazi u posudu za miješanje (4). SO_2 koji izlazi iz boce (5) ide u posudu s konc. H_2SO_4 (6) radi sušenja, nakon čega se uvodi preko rotametra (7') u posudu za miješanje (4).

Smjesa plinova SO_2 i zraka iz posude za miješanje ide u kvarcnu cijev koja se zagrijava i u kojoj se nalazi katalizator.

Katalizator se priprema pravljenjem pastila te usitnjavanjem istih, radi povećanja površine. Na cijev (8) koja vodi smjesu plinova u kontaktnu peć (9) spojena je cijev, koja odvaja jedan dio plina za analizu. Isti takav odvod priključen je i na izlazu iz kontaktne peći.

Dio plina za analizu vodi se preko ventila (10) u ispiralicu (11) u kojoj je otopina titriranog joda. Uvođenje plina u ispiralicu vrši se pomoću aspiratora (12), a voda koja pri tome isteče hvata se u menzuru. Plin se ispituje i nakon izlaza iz katalitičke peći, provođenjem kroz ispiralicu (13) sa titriranom otopinom joda, a istečena voda iz aspiratora (14) također se hvata u menzuru. Volumen vode u menzuri predstavlja volumen plina koji je pomoću aspiratora uveden u otopinu joda.

Plin koji izlazi iz katalitičke peći sadrži SO_3 , i apsorbira se u ispiralici (15) u kojoj se nalazi konc. H_2SO_4 .

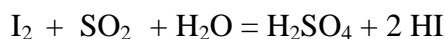
Izvođenje i kontrola procesa

Kada se postigne radna temperatura, propušta se nekoliko dm^3 smjese SO_2 i zraka (20- 30 min) da se katalizator aktivira. Zatim treba ustaliti radni protok plina kontrolom preko rotametara.

Za određivanje sadržaja SO_2 u smjesi plinova prije katalitičke reakcije, u ispiralicu (11) treba uliti 10 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ otopine joda, dodati 1- 2 cm^3 otopine škroba i nadopuniti destiliranom vodom do cca 100 cm^3 . Radi smanjenog sadržaja SO_2 u izlaznom plinu, tj. u

smjesi plinova nakon katalize, za analizu se dodaje u ispiralicu (13) ne 10 cm³ već 5 cm³ 0,1 mol/dm³ otopine joda uz isti iznos škroba i destilirane vode kao prije.

Količina plina koja je potrebna da obezboji određenu količinu joda, propušta se kroz apsorber (ispiralicu), a reguliranje brzine prolaza plina vrši se otjecanjem vode iz aspiratora u menzuru. Volumen vode u menzuri predstavlja volumen plina koji je potreban za obezbojenje joda dodanog u apsorber (točno očitavati!). Reakcija obezbojenja joda reakcijom sa SO₂ može se prikazati jednadžbom:



Radi određivanja stupnja uspješnosti oksidacije SO₂ u SO₃ potrebno je istovremeno provesti analizu plina, kako prije ulaza u katalitičku peć tako i nakon izlaza iz katalitičke peći.

Volumen od 10 cm³ 0,1 mol/dm³ otopine joda obezboji 0,03203 g SO₂. Ta količina SO₂ kod N.O (T = 0 °C i P = 1013,25 hPa) zauzima volumen od 11,20 cm³, a kod uvjeta pokusa volumen SO₂ se izračunava iz jednadžbe:

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{11,20 (273 + T) \cdot 1013,25}{273 (P - p)}$$

gdje je:

t = temperatura plina u aspiratoru

P = barometarski tlak u hPa

p = tlak vodene pare kod temperature aspiratora u hPa

Sadržaj SO₂ u plinskoj smjesi koja ulazi u "katalitičku peć" izračunava se iz jednadžbe:

$$w\%(\text{SO}_2) = \frac{V_{\text{SO}_2} \cdot f_{\text{I}_2}}{V_{\text{SO}_2} \cdot f_{\text{I}_2} + V} \cdot 100$$

gdje je:

V - volumen vode protekle iz aspiratora

f_{I₂} - faktor koncentracije joda

Sadržaj SO₂ u izlaznom plinu računa se po istim jednadžbama samo se volumen SO₂ kod N.O. (T = 0 °C, i P = 1013,25 hPa) koji obezboji 5 cm³ 0,1 mol/dm³ otopine joda uzima 5,60 cm³, jer je u ispiralicu (13) stavljeno 5 cm³ 0,1 mol/dm³ otopine joda.

Stupanj oksidacije SO₂ u SO₃, odnosno stupanj iskorištenja pri katalitičkom procesu izračunava se iz jednadžbe:

$$\eta(\%) = \frac{w\%(\text{SO}_{2(\text{ulaz})}) - w\%(\text{SO}_{2(\text{izlaz})})}{w\%(\text{SO}_{2(\text{ulaz})})} \cdot 100$$

Primjer proračuna iskorištenja u procesu katalitičke oksidacije SO₂ u SO₃ za dobivanje sulfatne kiseline

U postrojenju za katalitičku oksidaciju SO₂ u SO₃ za dobivanje sulfatne kiseline, mjesa SO₂ i zraka dobivena prženjem pirit, FeS₂, nakon čišćenja u elektrofiltrima uvodi se u kontaktne peći s V₂O₅ kao katalizatorom. Reakcija se odvija kod temperature cca 500 °C.

Kontrola procesa katalitičke oksidacije vrši se analitičkim određivanjem sadržaja SO₂ u ulaznoj plinskoj smjesi u katalitičku peć te analizom izlazne plinske smjese iz katalitičke peći .

Analiza plinske smjese

a) na ulazu u katalitičku peć

- volumen, V₁, SO₂ koji obezboji 10,0 cm³ otopine I₂ koncentracije 0,1 mol/dm³
 V₁ = 35 cm³ (volumen plinske smjese koja je proizvela obezbojenje otopine joda određuje se istjecanjem vode iz aspiratora)

b) na izlazu iz katalitičke peći

- volumen, V₂, SO₂ koji obezboji 5,0 cm³ otopine I₂ koncentracije 0,1 mol/dm³,
 V₂ = 78 cm³.

Temperatura prostorije i aspiratora bila je T₁ = 21 °C, a barometarski tlak u prostoriji P = 1000,0 hPa. Parcijalni tlak vodene pare (tenzija vodene pare), p = 24,86 hPa
 Faktor koncentracije 0,1 mol/dm³ otopine joda, f_{I₂} = 1,000.

Na osnovu prikazanih podataka odredite stupanj oksidacije SO₂ u SO₃ u primijenjenom katalitičkom postupku.

Rješenje:

Da se odredi stupanj iskorištenja oksidacije SO₂ u SO₃ u primijenjenom katalitičkom postupku. Potrebno je odrediti w % (SO₂(ulaz)) i w % (SO₂(izlaz))

Volumen od 10 cm³ 0,1 mol/dm³ otopine joda obezboji tačno 0,03203 g SO₂. Ta masa SO₂ kod N.O (T = 0 °C i P = 1013, 25 hPa) zauzima volumen od 11,20 cm³, a kod uvjeta pokusa volumen SO₂ se izračunava iz jednačbe:

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{11,20 (273 + T) \cdot 1013,25}{273 (P - p)} = \frac{11,20 (273 + 21) \cdot 1013,25}{273 (1000,00 - 24,86)} \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{SO}_2} = 12,533 \text{ cm}^3$$

Sadržaj SO₂ u ulaznom plinu određuje se iz

$$w\%(\text{SO}_2) = \frac{V_{\text{SO}_2} \cdot f_{\text{I}_2}}{V_{\text{SO}_2} \cdot f_{\text{I}_2} + V} \cdot 100 = \frac{12,533 \cdot 1,000}{12,533 \cdot 1,000 + 35} \cdot 100$$

$$w(\text{SO}_2)_{\text{ulaz}} = 26,37 \%$$

Volumen SO₂ u izlaznoj plinskoj smjesi iz katalitičke peći, koji obezboji 5,0 cm³ 0,1 mol/dm³ otopine joda određen je izrazom

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{5,60 (273 + T) \cdot 1013,25}{273 (P - p)} = \frac{5,60 (273 + 21) \cdot 1013,25}{273 (1000,00 - 24,86)}$$

$$V_{\text{SO}_2} = 6,266 \text{ cm}^3$$

Sadržaj SO₂ u izlaznom plinu dobije se iz

$$w\%(\text{SO}_2) = \frac{V_{\text{SO}_2} \cdot f_{\text{I}_2}}{V_{\text{SO}_2} \cdot f_{\text{I}_2} + V_2} \cdot 100 = \frac{6,266}{6,266 + 78} \cdot 100$$

$$w(\text{SO}_2)_{\text{izlaz}} = 7,44 \%$$

Na osnovu dobivenih vrijednosti za $w(\text{SO}_2)_{\text{ulaz}}$ i $w(\text{SO}_2)_{\text{izlaz}}$ iskorištenje katalitičkog postupka oksidacije SO_2 u SO_3 bit će

$$\eta(\%) = \frac{w\%(\text{SO}_{2(\text{ulaz})}) - w\%(\text{SO}_{2(\text{izlaz})})}{w\%(\text{SO}_{2(\text{ulaz})})} \cdot 100 = \frac{26,37 - 7,44}{26,37} \cdot 100$$

$$\eta = 71,79 \%$$

Iskorištenje u primjenjenom postupku oksidacije SO_2 u SO_3 iznosi 71,79 %.

Zadatak

- Provedite katalitičku oksidaciju plinske smjese zraka i SO_2 , ako ista pokazuje sastav SO_2 i zraka, odnosno, ako su zadani volumni prototci SO_2 i zraka dm^3/min SO_2 i dm^3/min zraka, uz katalizator kod zadane temperature: T_1 $^\circ\text{C}$, T_2 $^\circ\text{C}$, T_3 $^\circ\text{C}$, T_4 $^\circ\text{C}$,
- Odredite iskorištenje procesa oksidacije SO_2 u SO_3 za svaku zadanu temperaturu i primijenjeni katalizator
- Dobivene rezultate prikažite tabelarno i grafički kao funkciju stupnja oksidacije SO_2 u SO_3 o temperaturi provedbe procesa
- Na osnovu dobivenih rezultata izvedite zaključke o uspješnosti provedbe katalitičkog procesa i aktivnosti primijenjenog katalizatora kod zadanih uvjeta rada

METALURŠKI I HIDROMETALURŠKI PROCESI

A. METALURŠKI PROCESI

Metalurški procesi predstavljaju procese kojima se dobivaju ili proizvode metali, preradom sirovine u kojoj se oni nalaze u različitim spojevima ili mineralima.

Sirovine za proizvodnju i dobivanje metala su rude. One predstavljaju prirodno stijenje iz kojega se taj metal ili kovina mogu proizvoditi na ekonomičan način. Kao prirodna stijena sastoji se obično od smjese minerala (kemijskih spojeva), gdje je barem jedan od njih zastupljen u iznosu iz kojeg se željeni metal može proizvoditi, dok sve ostalo kao nekorisno predstavlja rudnu osnovu ili jalovinu.

S obzirom na sadržaj minerala (kemijskog spoja) u rudi iz kojeg se može dobiti metal, rude se mogu razvrstati u bogate, srednje bogate i siromašne rude. (Pojam siromašne rude je upitan, jer se i iz tih ruda već danas nakon određene tehnološke pripreme i obrade izvorne rude proizvode metali.)

Prema mineralu ili kemijskom spoju u kojem se metal u rudi nalazi, one se dijele na samorodne, oksidne i sulfidne, a mogu biti i druge, kao silikatne, sulfatne ili halogenidne koje su od manjeg značenja. Prema broju zastupljenih metala koje u sebi sadrži ruda, one mogu biti ili jednostavne ili složene.

Prerada rude i dobivanje metala određenim metalurškim postupkom ovisit će o:

- svojstvima sirovine iz koje se dobiva metal,
- vrsti i kakvoći produkata koji se žele dobiti,
- energetskim i transportnim uvjetima

Kod provedbe svakog metalurškog postupka za dobivanje metala razlikuje se u pravilu tri osnovne faze i to:

- obogaćivanje mineralnih sirovina (ukoliko su sirovine siromašne na mineralu ili mineralima metala) i pripremi za daljnju metaluršku preradbu

- redukcija spojeva do metala te
- rafinacija ili pročišćavanje dobivenog (sirovog) metala

Obogaćivanje mineralnih sirovina može se provesti primjenom fizičkih i kemijskih postupaka. Kao fizički postupci najčešće se koriste; mljevenje, sisanje, flotacija, magnetska separacija, a kao kemijski ; izluživanje i amalgamiranje.

Priprema za daljnju metaluršku preradbu podrazumijeva uglavnom prženje sulfidnih ruda ili koncentrata te prženje karbonatnih ruda s namjerom da se prevedu u okside.

Redukcija spojeva odnosno koncentrata do metala podrazumijeva uporabu različitih tvari s kojima se može izvršiti redukcija. Kao reducensi koriste se kruti ugljik, C, kao koks, plinovi: H₂, CO, CO+H₂, zatim metali kao Al, Si, Ca, Mg, Na i dr. te električna struja.

Rafinacija ili pročišćavanje kao završna faza kod dobivanja metala može se provesti različitim postupcima kao što su;

- dodavanje ili uvođenje nekog kemijskog spoja kao reagensa (kisik kao oksidans,

- klor ili klorid) s kojim se nečistoće ili primjese onečišćenja vežu u novi spoj
- precipitacija ili likvacija
- destilacija i
- elektrolitička rafinacija

Značaj i važnost metalurških procesa proizlazi iz važnosti i značaja samih metala kao kemijskih elemenata. Metali su osnov suvremene civilizacije i materijalne kulture čovječanstva. Prestavljaju elemente definiranih svojstava, koji se odlikuju neprozirnošću,

metalnim sjajem svoje glatke površine pri čemu potpuno odbijaju svjetlost. Obično su dobri vodiči elektriciteta i topline. Mnogi se mogu kovati, tj. imaju sklonost prema mehaničkoj deformaciji (kovnost). Po svom kemijskom karakteru, oksidi metala, daju s vodom baze ili lužine. S elektrokemijskog gledišta u reakcijskim procesima teže gubitku elektrona tj. stvaraju katione, osim nekih koji se ponašaju amfoterno.

Metalurgija je znanstvena disciplina, koja proučava postojeće metode i postupke za dobivanje metala iz ruda i koja se bavi pronalaženjem novih te njihovim usavršavanjem. Ona kao dio tehnologije bavi se i upoznavanjem svojstava samih metala te njihovom primjenom kako u tehnici tako i u običnom životu.

S obzirom na vrstu metala koji se primjenom metalurških procesa dobiva, metalurgija se dijeli na metalurgiju željeza i njegovih legura, tzv. crnu metalurgiju i metalurgiju obojenih ili neželjeznih metala, tj. svih ostalih metala osim željeza, mangana i kroma. Također, metalurgija kao znanstvena disciplina može se podijeliti na: teorijsku, ekstraktivnu i prerađivačku metalurgiju.

Teorijska metalurgija proučava svojstva, strukturu i fazne dijagrame, dok se *ekstraktivna* bavi ekstrakcijom metala iz ruda i njihovim dobivanjem kao konačnih proizvoda, a *prerađivačka*, preradbom metala uz poboljšanje njihovih konačnih svojstava.

Ekstraktivna metalurgija, gdje su kemijsko-tehnološki procesi od posebne važnosti i gdje se pod određenim uvjetima izvedbe procesa izvodi sama ekstrakcija i dobivanje metala iz sirovine, rude, te rafinacija kao završna faza dobivanja konačnog produkta, može se na tradicionalni način podijeliti na:

- a) - pirometalurgiju i
- b) - hidrometalurgiju

Pirometalurgija se bavi fizikalno - kemijskim procesima koji se odvijaju kod visokih temperatura djelovanjem toplinske energije. Ovisno o tome što se koristi kao izvor toplinske energije za provedbu ovih procesa, pirometalurgija se može podijeliti na dva dijela, i to:

- klasičnu pirometalurgiju, u kojoj je izvor topline klasično gorivo (ugljen ili koks) i
- elektrotermiju u kojoj je izvor topline električna struja

Hidrometalurgija kao dio metalurgije bavi se fizikalno - kemijskim procesima u kojima se pomoću kemijskih agensa korisni i željeni metal ekstrahira iz rude u obliku njegove soli. Dobivena sol metalnog spoja ako je topljiva u vodenoj otopini kiseline ili lužine podvrgava se procesima izdvajanja toga željenog metala, bilo pomoću drugog metala (cementacija) ili procesom elektrolize iz vodenih elektrolita, a ako to nije slučaj, dobivena sol metala podvrgava se procesu elektrolize iz rastaljenih soli.

PIROMETALURŠKI PROCESI

Pirometalurški procesi kao osnovni metalurški procesi, obuhvaćaju procese prženja i procese taljenja

Procesi prženja - izvode se kod visokih temperatura i provode se kao reakcije u krutom te kao reakcije kruto-plinovito. Ovim se procesima iz rude uklanjaju pojedine primjese, a sama ruda se mijenja i po svom sastavu. Mogu se provesti na više načina i to kao; kalcinirajuće, oksidirajuće, sulfatizirajuće, klorirajuće, isparavajuće i aglomerirajuće prženje. Izvode se u tehnološkim pećima koje mogu biti etažne ili rotacijske i gdje se koristi fluidizirana sirovina ili sirovina u komadastom stanju.

Temperatura kod koje dolazi do procesa prženja ili tzv. "temperature paljenja" te brzina procesa prženja ovise o vrsti rude i njenom granulometrijskom stanju (veličini čestica) te količini kisika odnosno zraka s kojim se vrši prženje.

Procesi taljenja odvijaju se također kod visokih temperatura i njima se vrši transformacija ili prijelaz krutog produkta dobivenog prženjem u tekuće stanje pri čemu se nastala talina raslojava na sloj tekućeg metala i sloj tekuće troske.

S obzirom na tip reakcija koje se događaju kod taljenja, ono može biti; redukcijsko, oksidacijsko, likvacijsko i taložno.

Redukcijsko taljenje provodi se u cilju dobivanja metala iz sirovine, rude, primjenom nekog reducensa (C, H ili Me)

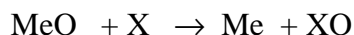
Oksidacijsko taljenje služi za istiskivanje nekog spoja ili Me iz taline, oksidacijom, pri čemu se isti uklanja u obliku troske koja pliva na talini metala.

Likvacijsko taljenje , predstavlja raslojavanje taline na dvije ili više faza hlađenjem (snižavanjem temperature) pri čemu se mogu dobiti faze koje se međusobno ne miješaju i koje su visoke čistoće

Taložno taljenje , služi za istiskivanje Me iz sulfidnih spojeva primjenom nekog drugog metala, pri čemu metal za "istiskivanje" prelazi u sulfid, kao npr. $Sb_2S_3 + 3Fe = 3 FeS + 2Sb$

REDUKCIJE U PROCESIMA TALJENJA I DOBIVANJA METALA TE METALNIH LEGURA

Redukcija u tehničko-tehnološkom smislu predstavlja prevođenje tvari iz njenog višeg stupnja oksidacije u niži, a u metalurškim procesima odgovara prevođenju metalnih oksida, MeO, u elementarni metal, Me, ili metalni oksid u kojem je metal u nižem stupnju oksidacije, kao npr. Me₂O . Redukcija MeO provodi se djelovanjem reducensa, koji se pri tome oksidira. Kao što je već spomenuto, reducensi mogu biti: ugljik kao koks ili petrol koks, plinovi; CO, (CO + H₂), H₂, i CH₄ te metali; Al, Mg, Si, Ca
Osnovna reakcija redukcije kod redukcijskog taljenja može se prikazati

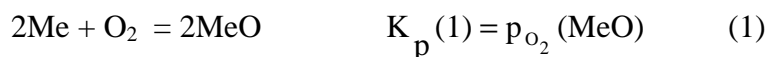


gdje je :

X - reducens

Mjerilo za uspješnost reakcije redukcije je kemijski afinitet prema kisiku, a koji predstavlja maksimalni koristan rad ili termodinamski potencijal, ΔG.

Iz veličina kemijskog afiniteta prema kisiku za metal, (Me), odnosno za reducens, (X), a na osnovu jednadžbi stvaranja Me-oksida i oksida s reducensom, može se na osnovu ΔG° tih reakcija odrediti uvjete i mogućnosti redukcije. Ako se osnovne reakcije stvaranja oksida prikažu jednadžbama



tada je za reakciju (1)

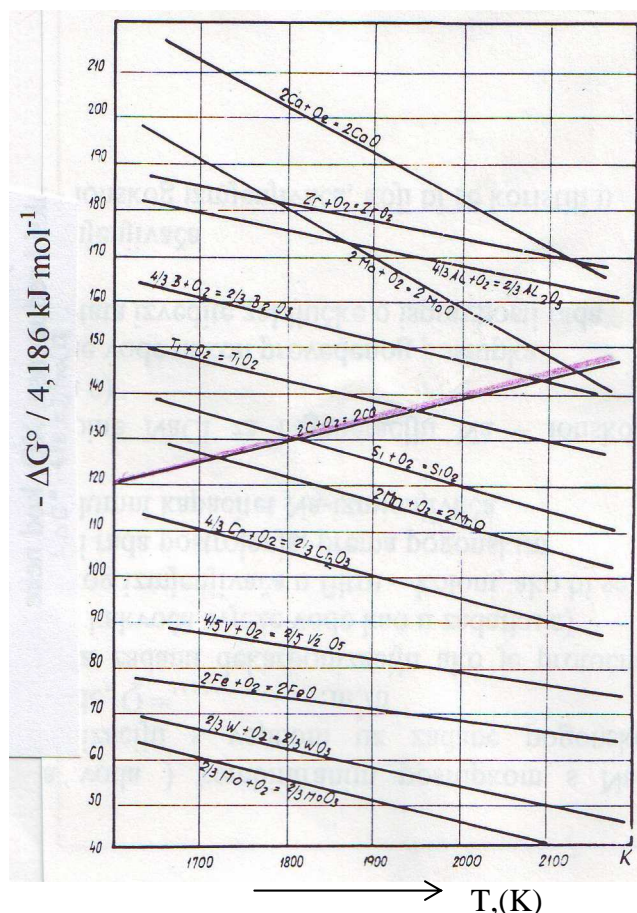
$$A_1 = \Delta G^\circ(1) = - RT \ln K_p(1) = - RT \ln p_{O_2}(MeO)$$

i za reakciju (2)

$$A_2 = \Delta G^\circ(2) = - RT \ln K_p(2) = - RT \ln p_{O_2}(XO)$$

Iz ovog proizlazi da će X, kao reducens, biti to jače redukcijsko sredstvo ukoliko je , manje u usporedbi s p_{O_2} (MeO), a što ukazuje da je oksid reducensa, XO, kod neke određene temperature i stabilniji od oksida metala, MeO.

Ako se grafički prikaže ovisnost $\Delta G^\circ = f(T)$ za nastajanje metalnih oksida i oksida reducensa dobije se dijagram kao na sl.32.



Sl.32. Ovisnost ΔG° nastajanja metalnih oksida o temperaturi

Iz ovisnosti $\Delta G^\circ = f(T)$ i grafičkog prikaza te ovisnosti, za nastajanje metalnih oksida i oksida reducensa, može se odrediti i najniža temperatura kod koje će započeti redukcija primjenjenim reducensom. Ta temperatura je jednaka temperaturi kod koje se presjecaju ove krivulje $\Delta G^\circ = f(T)$ za nastajanje metalnih oksida i oksida reducensa.

Temperatura presjecišta krivulja odgovara stanju pri kojemu je uspostavljena ravnoteža i pri čemu je $\Delta G^\circ (\text{MeO}) = \Delta G^\circ (\text{XO})$. Ako je $\Delta G^\circ (\text{XO})$ negativnije od $\Delta G^\circ (\text{MeO})$ kod veće temperature od temperature presjecišta, tada je redukcija tim reducensom moguća čim se prekorači vrijednost te ravnotežne temperature. Prekoračenje temperature i iznos prekoračenja preko ravnotežne vrijednosti definira brzinu provedbe reakcija i pomak ravnoteže na stranu reduciranog produkta, tj. metala, odnosno definira iskorištenje u smislu prinosa nastalog metala.

U slučaju da se provedba željene redukcije odvija kod vrlo visokih temperatura koje se ne mogu postići primjenom klasične pirometalurgije, tada se uz reducens primjenjuje i dodatno

zagrijavanje i to najčešće pomoću električne energije pa se i sam tehnološki postupak tada naziva elektrotermijskim postupkom.

Kao reducensi u elektrotermijskim postupcima koriste se: ugljik, metali (Al, Mg, ili Ca) ili Si. Ovisno o primjenjenom reducensu i sami postupci se onda nazivaju, elektrokarbontermija, metalotermija, alumotermija i silikotermija.

U praksi redukcija ugljikom kao koksom je najčešća i najjeftinija, međutim, ona ima i nedostataka jer se kod takve redukcije stvaraju metalni karbidi, koji su nepoželjni u produktu, a koje se vrlo teško ili uopće ne može izbjeći.

METALURGIJA ŽELJEZA, ČELIKA I FEROLEGURA

1. ŽELJEZO

Željezo je metal ili kovina današnjice, najvjerojatnije i daljnje budućnosti, osnov je cjelokupne suvremene tehnike. Poznato je od najdavnijih vremena, ali je teško definirati, kada je i gdje prvi put dobiveno iz ruda, redukcijom iz oksida.

Proizvodnja željeza u svom prvom stadiju tehnološke proizvodnje, bila je vezana uz drveni ugljen, da bi u 18 stoljeću nakon uvođenja koksa kao reducensa, proizvodnja željeza započela svoj nagli razvoj koji se nastavlja sve do današnjih dana.

Svo željezo dobiveno procesima redukcije iz ruda u kojima se ono nalazi, naziva se tehničko željezo.

TEHNIČKO ŽELJEZO

Tehničko željezo predstavlja leguru željeza i drugih elemenata, i to u prvom redu, to je legura željeza i ugljika. Osim ugljika, tehničko željezo obično sadrži još Si i Mn, a od onečišćenja S, P i O₂. Sve ove primjese u tehničko željezo ulaze tijekom redukcije rude u visokoj peći. Posebno štetno djelovanje na svojstva tehničkog željeza pokazuju S i P, dok druge primjese kao što su Ni, W, Mo i V mogu davati i pozitivna djelovanja. Ponekad C, Si te Mn daju također dobra svojstva. Prema sadržaju ugljika koje se može naći u tehničkom željezu, tehničko željezo se dijeli na sirovo željezo i čelik.

Sirovo željezo sadrži ugljik i primjese ugljika 3 - 4% i primjesa 6 - 10%. Ne da se kovati ni valjati, zagrijavanjem ne omekšava, već pri temperaturi taljenja prelazi odjednom u talinu. Ovisno o tome je li ugljik u sirovom željezu u obliku metalnog karbida ili grafita, sirovo željezo se dijeli na:

- bijelo sirovo željezo i
- sivo sirovo željezo

Bijelo sirovo željezo sadrži ugljik u obliku željeznog karbida Fe₃C, dok *sivo sirovo željezo* sadrži ugljik u obliku grafita i oko 2 - 3 % Si.

Bijelo sirovo željezo, s ugljikom u obliku karbida, Fe₃C, tali se kod 1100⁰C, tvrđe je i krhkije od sivog i uglavnom služi za dobivanje čelika.

Sivo sirovo željezo nastaje polaganim hlađenjem sirovog željeza pa se ugljik i izdvaja u njemu kao grafit. Tali se kod 1200⁰ C i sadrži oko 1,5 - 4 % Si (čisto željezo se tali kod 1528⁰ C).

Procesi dobivanja sirovog željeza u visokoj peći

Sirovo željezo se dobiva procesima redukcije oksida željeza sadržanih u rudi, a koji se odvijaju u visokoj peći u koju se u tu svrhu uvodi: željezova ruda (sirova ruda, koncentrat, aglomerat), talionički dodatak te reducens, koji istovremeno služi i kao gorivo.

Željezne rude, u sebi sadrže željezo u obliku oksida, oksihidrata ili karbonata. Najvažnije rude željeza su:

- magnetit, Fe_3O_4 , tj. smjesa FeO i Fe_2O_3 (45 - 70% Fe)
- hematit, Fe_2O_3 , (40 - 65% Fe) najvažnija ruda Fe
- limonit, FeCO_3 , (33 - 43% Fe), prethodno se prži da CO_2 iziđe van.

Osim ovih glavnih ruda koje u sebi sadrže željezo, mogle bi se koristiti i piritne izgorine koje zaostaju nakon prženja FeS_2 kod dobivanja H_2SO_4 , ali zbog zaostalog S to je loša sirovina iako sadrži uglavnom Fe_2O_3 .

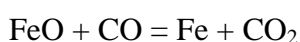
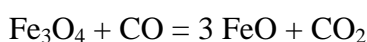
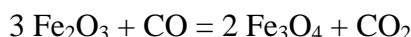
Talionički dodaci, imaju ulogu da jalovinu i pepeo iz goriva pretvaraju u lako taljivu trosku koja pliva iznad metala, tj. metalne taline.

Reducens - gorivo, kao komponenta šarže ima višestruku ulogu u procesu dobivanja željeza. Prvo, reducens služi kao sredstvo s kojim se provodi redukcija, metalnog oksida MeO . Zatim služi i kao izvor topline kojom se mora osiguravati temperaturne uvjete za odvijanje reakcija redukcije te daje i ugljik za karboniziranje željeza.

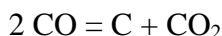
Kao reducens i gorivo u suvremenim metaluškim procesima koristi se metaluški koks. Provedba procesa redukcije u visokoj peći i dobivanje željeza u njoj mogu se jednostavno opisati prikazom reakcija koje se odvijaju u pojedinim prostorima ili zonama u visokoj peći.

U prvoj zoni, koja se nalazi na vrhu visoke peći i doseže samo nekoliko metara od grotla prema dolje, vrši se sušenje. Iz zasipa (šarže) istjeruje se higroskopna i kemijski vezana voda, a temperatura je oko 300°C .

U drugoj zoni, zoni indirektno redukcije koja doseže odprilike do 1/3 lijevka, vrši se redukcija oksida željeza pomoću CO , prema jednadžbama



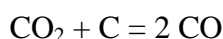
Temperatura u ovoj zoni je $800 - 900^\circ\text{C}$. Sama redukcija započinje već i kod nižih temperatura, ali praktične razmjere postiže pri višim temperaturama. Rezultat redukcije je metalno spužvasto željezo, koje se tijekom redukcije obogaćuje ugljikom. Ugljik se stvara i izlučuje kao posljedica reakcije



Ova reakcija se odvija iznad 500°C , što omogućuje karboniziranje ili pougljenjivanje željeza, jer se dio tako oslobođenog ugljika otapa u njemu.

Karboniziranjem željeza, snižuje se temperatura taljenja reduciranog željeza na 1100 do 1200°C . Željezo u ovoj zoni ostaje u krutom ili čvrstom stanju.

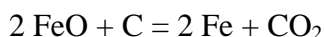
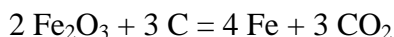
Na temperaturi iznad 700°C odvija se reakcija između C i CO_2 prema jednadžbi



koja predstavlja tzv. Boudouard-ovu ravnotežnu reakciju, iz koje proizlazi da iznad temperature 1000°C u ovom sustavu ne može postojati CO_2 uz C i CO .

U ovoj zoni, tj. zoni indirektno redukcije, dio željeza iz oksida koje nije reducirano djelovanjem CO, veže se sa SiO₂ i prelazi u trosku kao željezni silikat, a dio može biti reducirano kod viših temperatura, praktički iznad 900°C, tj. u zoni direktne redukcije.

U trećoj zoni, zoni izravne ili direktne redukcije s ugljikom, redukcija oksida može se prikazati jednadžbama



Ova zona, zona direktne redukcije i taljenja obuhvaća veći dio tzv. lijevnika visoke peći i gornji dio pećice do visine sapnica. U njoj se reduciraju i primjese prisutne u rudi, koje prate željezo, kao što su Si, Mn, P i S. Njihova redukcija događa se tek nakon redukcije željeza, što je uvjetovano stabilnošću spojeva u kojima se nalaze kao primjese.

Najteže se reducira Si i on zaostaje uglavnom u troski, kao silikat, dok se Mn lakše reducira. Fosfor prelazi u željezo, a sumpor iz koksa također prelazi u željezo. Jedino u slučaju jako bazne troske i suviška vapna u zasipu, S prelazi u CaS i dalje u trosku.

Izlučeno spužvasto željezo iz ove zone, zone direktne redukcije dolazi u područje iznad temperature taljenja, gdje se tali i zajedno s rastaljenom troskom preko zasipa kaplje u prostor koji se zove pećica. Tu se skuplja i povremeno (svako određeno vrijeme 3 - 6 sati) izlijeva iz visoke peći. U pećici se skuplja nastalo i rastaljeno željezo, koje zajedno s tekućom troskom pliva iznad željeza i štiti ga od oksidacije.

Sama troska kao nemiješajući tekući sloj koji pliva iznad tekućeg metala predstavlja jedan složeni višekomponentni reakcijski sustav sastavljen iz komponenti koje se nalaze u sastavu rude, uglavnom kao jalovina, te dodatka kojima joj se reguliraju određene karakteristike; temperatura taljenja, viskoznost i kiselost odnosno bazičnost.

Obično sadrži okside SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, FeO, MnO, BaO, te S kao CaS. Uobičajeno se prikazuje kao stehiometrijska smjesa oksida. Prema suvremenim ispitivanjima ona je ionska otopina, talina, sa sređenom kristalastom strukturom.

Posebno ako je kisela, tada u njoj prevladava kristalna struktura s tetraedrom SiO₂. Za njenu karakterizaciju u praktičnoj tehnološkoj primjeni služe koeficijenti koji u njoj pokazuju odnose između glavnih komponenti i predstavljaju indeks kiselosti, odnosno bazičnosti, koji se može prikazati kao

$$I = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

Za standardne troske visoke peći, ovaj indeks ima vrijednost 1,0 - 1,3. To ukazuje da su one u pravilu bazične.

Za procjenu i primjenu troske određenih svojstava koja će se formirati u zadanom tehnološkom procesu, potrebno je poznavati fazne dijagrame osnovnih sustava, koje formiraju glavne komponente koje se nalaze u sastavu troske. Kao osnovni fazni dijagram koristi se ternarni dijagram CaO - SiO₂ - Al₂O₃, odnosno kvazi ternarni dijagram CaO - MgO - SiO₂ - Al₂O₃ s konstantnim sadržajem Al₂O₃ (obično 10 mas. % Al₂O₃) što je tipično za troske visoke peći.

Nakon završenog redukcijskog procesa u visokoj peći, rastaljeno sirovo željezo se izlijeva u talioničke lonce ili pak kokile, ovisno o njegovoj daljnjoj namjeni, (lijevano željezo ili čelik).

Sirovo tehničko željezo i troska te plinovi koji izlaze iz visoke peći produkti su rada visoke peći i dobivanja željeza.

Sivo sirovo željezo služi uglavnom za izradu lijevane željezne robe (sivi lijev), dok *bijelo sirovo željezo* uglavnom služi za dobivanje čelika.

Troska kao produkt rada visoke peći, predstavlja uglavnom kalcij - aluminij - silikate s više ili manje SiO₂, a može se koristiti na više načina i za različite svrhe. Iz bazične troske koja se dobiva kod proizvodnje sivog sirovog željeza, proizvode se mješani portland cementi ili cementi s dodacima, a iz kisele troske koja se formira kod dobivanja bijelog sirovog željeza, mogu se dobiti umjetni agregati za pripremu kolovoza u cestogradnji. Isto tako troska kao sporedni proizvod kod dobivanja željeza, pogodnim omjerima komponenti i primjenom određenih postupaka u njenom hlađenju, može biti i vrlo vrijedan vatrostalni izolacijski materijal (forsteritni materijali).

Plinovi koji nastaju procesima redukcije i proizvodnje željeza u visokoj peći su tzv. grotleni plinovi, čiji sastav može biti vrlo blizak generatorskom plinu, pa se može i kao takav primjenjivati za iste svrhe, uz obvezno prethodno čišćenje od visokog sadržaja prašine koju sadrži po jedinici volumena plina.

2. ČELIK

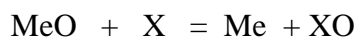
Čelik je legura željeza u kojoj sadržaj ugljika ne prelazi vrijednost od 1,7 mas %. Za razliku od sirovog željeza daje se kovati. Svoystvo kovanja mu raste s porastom temperature i smanjenjem sadržaja ugljika. U čelik se prerađuje uglavnom bijelo sirovo željezo u kojem je ugljik vezan u obliku željezovog karbida, Fe₃C.

Proces dobivanja čelika

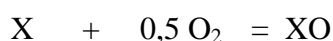
Dobivanje čelika iz sirovog željeza sastoji se u primjeni oksidacijskih procesa pri čemu se oksidacijom sadržaj ugljika u željezu smanji do željene vrijednosti, a nepoželjni sastojci u potpunosti uklone pomoću nastale troske. Smanjivanjem sadržaja ugljika, temperatura taljenja željeza raste. Tako sirovo željezo ima talište oko 1100 - 1200 °C, dok se čisto željezo tali tek kod 1528 °C.

Osnovna shema provedbe procesa oksidacije koji je analogan procesu redukcije samo je suprotnog smjera, može se prikazati kroz faze :

- propuštanje zraka kroz rastaljeni metal
 - nastajanje njegovog oksida, (MeO), koji je nositelj kisika za oksidaciju primjesa reakcijom
- $$2\text{Me} + \text{O}_2 = 2 \text{MeO}$$
- oksidacija primjesa preko MeO kao nositelja kisika reakcijom



Za uspješnost reakcije oksidacije primjesa važno je da je stabilnost XO veća od stabilnosti MeO kod zadanih uvjeta rada, tj. da je za reakciju



ΔG° nastajanja XO, negativniji od ΔG° (MeO).

Oksidacija primjesa u metalu izravnim dodirrom sa zrakom na površini metala kao i zrakom (kisikom) otopljenim u metalu je neznatna i sva se oksidacija primjesa događa kisikom iz MeO, koji je nastao oksidacijom osnovnog metala.

Koncentracijska konstanta, K_C, ravnoteže reakcije oksidacije primjesa, može prikazati kao

$$K_C = \frac{[C_{MeO}][C_X]}{[C_{Me}][C_{XO}]}$$

gdje je:

$[C_{MeO}]$ - koncentracija MeO u metalu

$[C_{Me}]$ - koncentracija Me (konstantno i veliko)

$[C_{XO}]$ - koncentracija oksida primjese (njegova topljivost u metalu je vrlo mala ili neznatna i vrlo brzo se postiže zasićenje i zato XO prelazi u trosku) je stalna ili konstantna

$[C_X]$ - koncentracija primjese

Konačna koncentracija primjese u metalu, $[C_X]$, nakon provedene oksidacije i uspostave ravnoteže, biti će to manja, što je koncentracija metalnog oksida nositelja kisika, $[C_{MeO}]$ veća, a što proizlazi iz

$$[C_X] = \frac{K_C}{[C_{MeO}]}$$

Povećanjem $[C_{MeO}]$ u metalu raste napon disocijacije MeO i kod stanja zasićenja postaje jednak naponu disocijacije slobodnog ili čistog MeO. Oksidacija primjese započinje kada se metalna talina zasiti MeO, i kada $[C_{MeO}]$ u njoj naraste iznad topljivosti, tada dolazi do razdvajanja faza uz stvaranje MeO_{slob} čiji napon disocijacije ovisi o naponu disocijacije MeO u zasićenom stanju taline.

Stupanj pročišćavanja, odnosno rafinacije metala od primjese ovisit će o:

- koncentraciji primjese $[C_X]$,
- stupnju oksidacije metala, Me, u metalnom oksidu, Me-oksidu,
- topljivosti MeO u metalnoj talini,
- topljivosti XO u metalnoj talini i
- temperaturi taline

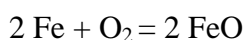
Praktična provedba procesa dobivanja čelika iz sirovog željeza može biti izvedena na više načina i to:

- da se sadržaj ugljika u rastaljenom željezu smanjuje upuhivanjem zraka (Bessemerov i Thomasov postupak)
- da se istovremeno tali staro željezo i sirovo željezo uz dodatak rude u Siemens Martinovim pećima ili
- da se rafinacija (pročišćavanje) željeza izvrši u električnim pećima.

Procesi koji se odvijaju pri uklanjanju ili smanjenju C i drugih primjese iz rastaljenog željeza pri dobivanju čelika su procesi oksidacije, kojima C prelazi u CO, a primjese u MeO.

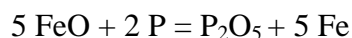
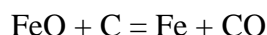
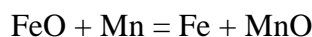
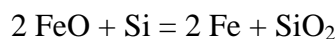
Nastali CO, kao plinska faza izlazi iz taline, zajedno s njim iz taline izlaze i N_2 i H_2 , koji su također nepoželjni u produktu.

U periodu oksidacije, tj. uvođenja zraka, prvo se oksidira željezo, kao najmanje stabilan metal u željeznoj talini, stvarajući FeO prema reakciji

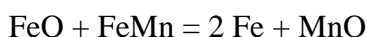


Nastali FeO igra ulogu prenositelja kisika iz plinske faze (zraka) u talinu u kojoj se on otapa i nastali željezni(II)oksid, FeO, oksidira primjese.

Reakcije oksidacije primjese mogu se prikazati jednadžbama

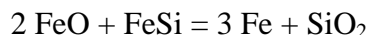
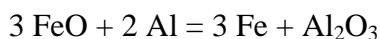


Kada se postigne određeni stupanj oksidacije C, i drugih primjesa, višak FeO mora se ukloniti iz metala. Višak FeO je vrlo štetan ako zaostane u čeliku, jer se takav metal pri lijevanju napuhuje, a pod valjcima ili pod čekićem raspada. Uklanjanje FeO obično se izvodi u dva stupnja. U prvom stupnju se FeO reducira ferolegurom (feromangan) čime se FeO prevodi u MnO prema jednadžbi



Nastali MnO je praktički netopljiv u čeliku, te iz njega ispliva i uklanja se u obliku troske, a ukoliko i zaostane u čeliku, manje je štetan od FeO. Ukoliko proces dezoksidacije i uklanjanja FeO nije potpun, tj. ako zaostaje dio ne reduciranog FeO, on se reducira u drugom stupnju, što se izvodi jačim dezoksidansima ili reducensima, kao što su Al ili Si (ferosilicij).

Reakcije dezoksidacije ili redukcije i uklanjanja FeO, koji je zaostao kao rezidualni FeO, nakon prvog stupnja mogu se prikazati jednadžbama



Novonastali oksidi, Al_2O_3 , odnosno SiO_2 su gotovo netopljivi u tekućem metalu. Oni će kao lakši i netopljivi u metalu, isplivati u trosku i na taj način će biti uklonjeni iz metala.

Provedbom ove druge faze dezoksidacije završava tehnologija dobivanja čelika, koja na osnovi postojećih postupaka i njihovih modifikacija omogućuje današnju suvremenu praksu proizvodnje i primjene čelika i specijalnih čelika u njihovoj praktičnoj uporabi.

3. FEROLEGURE

Ferolegure po definiciji predstavljaju leguru željeza i bilo kojeg drugog ili drugih metala, u kojima je sadržaj tog drugog metala visok, obično je maseni udio, w(%), veći od 60 % . One ne predstavljaju konačni proizvod, već predleguru koja se primjenjuju kao sredstvo za dobivanje različitih vrsta čelika. Pomoću njih se u čelik uvode odgovarajući legirajući metali koji čeliku daju određena fizikalno - kemijska svojstva. Također, one u procesu dobivanja čelika služe kao sredstvo za dezoksidaciju ili redukciju, jer se dio nje spaja s kisikom iz oksida onečišćenja pri čemu ona prelazi u oksid te legure kao produkt reakcije, koji se iz čelika uklanja kao troska.

Proces dobivanja ferolegura elektrokrobotermijskim postupkom

Dobivanje ferolegura svodi se na procese redukcije metalnih oksida iz ruda i dobivanje metala primjenom određenog reducensa, koji je obično ugljik, kao i kod dobivanja željeza, samo što se toplina kojom se postiže potrebna temperatura za provođenje procesa redukcije osigurava i iz drugog izvora, električne energije, tj., elektrokrobotermijski.

Da bi se postigla maksimalna ekstrakcija željenog metala iz zadane sirovine, potrebno je poznavanje kako kemijske termodinamike tako isto i kinetike kemijskih reakcija.

Najvećim dijelom ove reakcije redukcije metalnih oksida su heterogene reakcije koje se mogu prikazati općenitom jednadžbom:



Konstanta ravnoteže pri stalnom tlaku može se prikazati kao funkcija parcijalnog tlaka CO, prema jednadžbi:

$$K_p = p_{\text{CO}}$$

Reakcija redukcije MeO je endotermna reakcija, za koju vrijedi da će povećanjem temperature, ravnoteža reakcije biti pomaknuta više desno, tj. na stranu produkata.

Na osnovu toga proizlazi, da će se kod proizvodnje ferolegura primjenjivati vrlo visoke temperature, koje se osiguravaju pomoću električne energije (električni luk ili kombinacija električnog luka i otpora).

Tehnološkim procesom koji se odvija između rude, reducena i dodataka, u tehnološkoj peći formiraju se dva nemješajuća tekuća sustava i to sustav metalne taline (ferolegura) kao donji sloj i sustav tekuće troske koji pliva iznad metalne taline, kao gornji sloj.

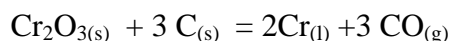
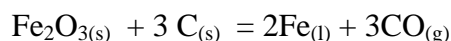
Troska kao fazni sustav, svojim sastavom i svojstvima, mora omogućiti tehničko - tehnološke i gospodarstvene uvjete redukcijanskog taljenja i dobivanja ferolegure.

Po svom kemijskom karakteru, troske kod dobivanja ferolegura kao i kod dobivanja željeza su obično bazne troske, ali mogu biti i neutralne ili kisele, što ovisi o njihovom kemijskom sastavu.

Bazne troske sadrže obično 25 - 40 % SiO₂ dok kisele sadrže 45 - 60 % SiO₂. O kiselosti, odnosno bazičnosti troske ovisi temperatura njenog taljenja pa prema tome i temperatura pri kojoj će se proces dobivanja ferolegure provesti u tehnološkoj peći.

Primjena ferolegura u proizvodnji kvalitetnih i čistih čelika od posebnog je značaja posebno kod proizvodnje specijalnih vrsta čelika s posebnim i specifičnim svojstvima.

Kod proizvodnje i dobivanja ferolegura, kao što je ferokrom, treba realizirati reakcije



Konstante ravnoteže za ove reakcije mogu se prikazati kao

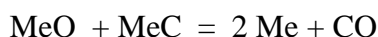
$$K_p = p_{\text{CO}}^3$$

Karbotermijskom redukcijom ovakvih metalnih oksida u pravilu nastaju ferolegure s ugljikom, gdje je ugljik vezan kao karbid. Uzrok je što stvaranje MeC ide uz $\Delta G^\circ(\text{MeC})$ koje je negativnije od ΔG° stvaranja Me iz MeO. Što su razlike ΔG° veće, to legura sadrži više ugljika u obliku MeC.

Smanjivanje sadržaja MeC, može se ostvariti smanjivanjem sadržaja CO prema jednadžbi



odnosno, pomakom ravnoteže u desno i odvođenjem CO metalni karbid, MeC, je nepostojan uz MeO, tj.



Za dobivanje ferolegure bez ugljika, kao reducens može se primjeniti Me (Al, Mg, Ca i dr.) čiji je MeO stabilniji od MeO kojeg se reducira.

FEROKROM

Ferokrom predstavlja leguru željeza u kojoj je maseni udio kroma, $w(\text{Cr}) = 60\%$ ili više. Od drugih komponenti koje se nalaze u njemu od značaja je sadržaj ugljika. Prvi put je dobiven 1820. godine i to redukcijom oksida željeza i kroma. Tek 1893. godine (Moissan) ostvaren je elektrotermijski način dobivanja ferokroma u elektrolučnoj peći.

Prema sadržaju ugljika, razlikuju se pojedine vrste ferokroma, koje se definiraju prema francuskom nazivlju kao ferokrom:

- carbure' (karbire) sa 2 – 10 % C
- affine' (afine) sa 1 – 2 % C
- suraffine' (sirafine) s manje od 0,5 % C.

Sve navedene vrste ferokroma sadrže iznad 60% Cr; 0,06-0,1% P; te 0,04% S i različite iznose silicija. Ovisno o količini silicija u leguri ferokroma, razlikuju se legure s niskim sadržajem koje sadrže 1-2% Si, legure sa srednjim sadržajem koje sadrže 1,5- 3% Si, te legure sa visokim sadržajem koje sadrže 3-5% Si. Složenost proizvodnje ferokroma ovisi o sadržaju kroma i ugljika u željenom produktu ferolegure. Što ferokrom sadrži više kroma a manje ugljika, to je njegova proizvodnja složenija i dobiveni produkt na tržištu skuplji i cjenjeniji.

Ferokrom se upotrebljava u proizvodnji plemenitih čelika gdje služi za uvođenje Cr u čelik, čime se čeliku povećava tvrdoća, otpornost prema habanju i otpornost prema koroziji.

Krom u čeliku povoljno djeluje i na magnetska svojstva, što se koristi pri izradi trajnih magneta. Kromni čelici s većim sadržajem kroma imaju veliko praktično značenje kao čelici otporni protiv oksidacije na visokim temperaturama, a naročito kao čelici koji ne hrđaju i koji su otporni na kiseline.

Ferokrom se također upotrebljava za proizvodnju legura za električne zagrijavane elemente kao što su kantal i kroman. Ferokrom-carburé upotrebljava se i u kemijskoj industriji za proizvodnju kromovih soli.

Sirovina za proizvodnju ferokroma je ruda kromit, čiji je glavni sastojak mineral kromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Ona mora sadržavati barem oko 40 % kromita, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Da bi se proizvela ferolegura s preko 60 % Cr, omjer oksida kroma prema oksidu željeza u kromitu mora biti veći od 2,5. Od iznosa i sastava jalovine u rudi ovisit će priroda i masa nastale troske.

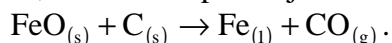
Što je masa troske veća kod proizvodnje legure, to je potrebno više energije za njeno zagrijavanje i taljenje. Ona u sebi može sadržavati i dosta visoki sadržaj kroma, i sama se može smatrati u izvjesnim slučajevima sirovinom za proizvodnju ferokroma.

Kako svaka vrsta ferokroma ima svoje određene karakteristike, to za dobivanje svake od njih postoje i posebni postupci dobivanja.

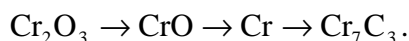
DOBIVANJE VISOKOUGLJIČNOG FEROKROMA (CARBURE')

Ferokrom koji u sebi sadrži dosta visoki sadržaj ugljika, tj. ferokrom carburé dobiva se redukcijom kromitne rude, karbotermijskim postupkom uz uporabu koksa kao reducensa.

Tom redukcijom kromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) s ugljikom, dolazi do redukcije oksida željeza i kroma. Željezni oksid, FeO, se reducira prema jednadžbi:



Ova redukcija, redukcija FeO, teče dosta brzo iznad temperature 910°C i tlaka 0,1MPa (1 bar). Željezni oksid se skoro u potpunosti reducira (90-97%) do metala, Fe, dok se kromov oksid reducira u stupnjevima



Reakcija redukcije Cr_2O_3 do Cr_7C_3 ide lakše od reakcije redukcije Cr_2O_3 do Cr. Zbog toga pri redukciji kromita s ugljikom nije moguće izbjeći stvaranje kromovog karbida. Iz ovog proizlazi da se elektrokarbitermijskim postupkom ne može proizvesti ferokrom koji u sebi ne sadrži ugljika.

Pored željeza i kroma, kromova ruda, kromit, sadrži i određeni postotak SiO_2 . SiO_2 prisutan u rudi, se tijekom proizvodnje ferokroma djelomično reducira u elementarni Si, a dijelom prelazi u trosku. Iznos Si u feroleguri ovisi o karakteru troske. Što je troska više kisela to više Si ostaje u feroleguri.

Ako je troska više bazna kao što je slučaj kod proizvodnje ferokroma carbure, sadržaj Si u feroleguri obično ne prelazi vrijednost od 2,5%.

Pored kromita kao rude, koji predstavlja jednu od osnovnih komponenti sirovinske smjese za proizvodnju ferokroma, u osnovne sirovinske komponente, još treba spomenuti i koks, te kvarcit sa SiO_2 i boksit s Al_2O_3 .

Kvaliteta sirovine bitno utječe kako na izvođenje tehnološkog procesa tako isto i na kvalitet dobivenog produkta.

Kromit, kromova rudača, koja u sebi sadrži i osnovne komponente ferokroma, tj. Fe i Cr, treba da pored određenog sadržaja FeO i Cr_2O_3 ima i druge povoljne karakteristike, koje se odnose na sadržaj primjesa (MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , P i S), te granulometrijski sastav. Prosječni kemijski sastav kromitne rude koja se može koristiti u procesu varira i nalazi se u određenim granicama, što je prikazano u tablici 8.

Tablica 8. Prosječni kemijski sastav kromitne rude za proizvodnju ferokroma

Cr_2O_3	30-55%
FeO	10-12%
MgO	17-23%
SiO_2	6-13%
Al_2O_3	8-14%

Koks, kao druga važna komponenta sirovine, kod proizvodnje ferokroma ima ulogu reducensa. Ugljik iz koksa je reducens, koji reducira okside (FeO, Cr_2O_3 te djelomično SiO_2) do metala. Osnovni pokazatelji kakvoće koksa su sadržaj P i S koje koks ne bi trebao sadržavati ili ako ih već sadrži, da se nalaze u minimalnim iznosima, $w(\text{S}) < 1,0 \%$. Pored navedenih svojstava, koks koji će se primijeniti za redukciju treba pokazivati određena mehanička i električna svojstva te određeni granulometrijski sastav.

Kvarcit se u šaržu dodaje kao "topitelj" da bi u peći nastala troska određenih fizikalno-kemijskih svojstava. Kod procesa proizvodnje ferokroma, oksidi Al_2O_3 , MgO i SiO_2 iz kromove rude stvaraju trosku, a kvarcit, SiO_2 , koji se dodaje služi kao regulator radne temperature u peći.

Boksit koji se dodaje u šaržu također služi kao topitelj i regulator gustoće troske. Poželjno je da je dodani boksit određene granulacije i da sadrži oko 50 % Al_2O_3 .

Tehnološki postupak dobivanja ferokroma carbure sastoji se iz niza operacija i procesa kojima se podvrgava sirovinska smjesa sastavljena iz kromitne rude, koksa, kvarcita i boksita.

Kromitna ruda treba biti komadasta (veličine komada 50-60 mm) a isto tako treba biti i koks komadast (veličinu komada 10-25 mm). Kromitnoj rudi i koksu dodaju se topitelji, kvarcit i boksit.

Sirovinska smjesa se dobro izmiješa i homogenizira, te tako pripremljena skladišti u prihvatne silose koji se nalaze iznad peći. Iz prihvatnih silosa sirovinska smjesa se dozira u peć, gdje se dozirani iznos šarže raspoređuje oko elektroda.

Svako odstupanje u sastavu sirovinske smjese mora se korigirati prilikom samog doziranja. Ako je ugljik u manjku, redukcija Cr_2O_3 neće doći do kraja i veliki dio Cr_2O_3 iz rude ostaje ne reduciran i kao takav prelazi u trosku. Na taj način troska postaje bogata kromom.

Metal, ferolegura i troska nakon završenog redukcijskog procesa ispuštaju se svako određeno vrijeme iz peći. "Bušenje" peći vrši se kisikom, pomoću kojeg se spaljuje "čep izljevni otvor" (koji je napravljen od smjese gline i koksane prašine) i kroz izljevni otvor ispušta se metal i troska u lonce koji se postavljaju kaskadno.

Ispod izljevni otvor nakon izlivanja tekućeg metala u lonce te nakon raslojavanja i odvajanja troske od metala.

Metal, ferolegura, odvojen od troske se hladi u loncima ili se iz lonaca izliva u kokile u kojima se hladi.

Nakon hlađenja metalna legura se odvodi na drobljenje razbijanjem pomoću pneumatskog čekića ili ručno. Drobljenje se vrši do veličine komada od cca 20 cm. Nakon drobljenja i klasiranja ferokrom je spreman za tržište.

Sa vrha peći (kod otvorenog ili poluzatvorenog tipa peći) preko dimovoda odvede se plinovi, koji sadrže uglavnom CO, CO_2 , N_2 i vodenu paru na otprašivanje, nakon čega se pročišćeni ispuštaju u atmosferu.

Troska koja nastaje kao nusproizvod se nakon hlađenja drobi i deponira na za to predviđeno mjesto i dalje se distribuira za potrošnju. Ferokrom karbide proizvodi se u tvornici Dalmacija – Dugi Rat.

Utrošak sirovina i potreba električne energije za proizvodnju 1 tone visokougljičnog ferokroma koji sadrži 4-10% C prikazan je u tablici 9..

Tablica 9.

Kromitna ruda, kg	w(Cr_2O_3) %	Koks kg	Elektrodna masa, kg	Energija KWh/toni	Snaga peći, MW
2250	-	880	-	6670	-
2800	40-45	535	60	6900	3,75
3570	35-37	550	67	8850	2,50
3635	30	820	55	8250	2,50

VJEŽBA

Metalurški procesi i dobivanje ferolegura izvodi se kao terenska nastava

B. HIDROMETALURŠKI PROCESI

Hidrometalurški procesi predstavljaju skup procesa i operacija koji se odvijaju u vodenim sredinama (medijima) kiselina, lužina ili soli, a služe za dobivanje najvećeg broja obojenih metala.

Za pripremu sirovine koriste se isti fizički i fizikalno - kemijski procesi i postupci prerade, kao i kod pirometalurških procesa (usitnjavanje sirovine, koncentriranje, prženje i dr.). Kod lako topljivih "soluta" izostaje većina ovih spomenutih operacija. U pravilu ovi se procesi provode kroz nekoliko zajedničkih faza i to :

- faza otapanja u kojoj se korisna komponenta prevodi u otopinu u obliku kemijskog spoja,
- faza odvajanja otopine od ne izluženog ostatka,
- faza izdvajanja korisne komponente, metala ili Me-spoja, iz otopine
- faza pročišćavanja ili rafinacije kao završna faza

Otapanje ili luženje

Otapanje ili luženje je proces pri kojem se kruto stanje tvari prevodi u otopinu. Pri tome dolazi do razgradnje kristalne rešetke i prijelaza čestica u relativno slobodnije stanje gibanja ili kretanja.

U hidrometalurškim procesima otapanje karakterizira prijelaz metala iz rude u otopinu. To je operacija selektivnog otapanja jednog ili više sastojaka rude, koncentrata ili međuproizvoda s ciljem odvajanja od jalovine.

Kao otapala ili lužila služe sama voda ili vodene otopine kiselina (najčešće H_2SO_4 , a rjeđe HNO_3 i HCl - radi korozije), lužina (najčešće NH_3) ili soli (NH_4 - soli).

Postupak otapanja ili luženja može se provesti kao:

- alkalno, neutralno ili kiselo (ovisno o pH -vrijednosti)
- agitacijsko ili perkolacijsko (ovisno o načinu miješanja i kontaktu otapajuće tvari - soluta i otapala)
- luženje kod normalne ili povišene temperature (ovisno o temperaturi)
- luženje kod normalnog ili povišenog tlaka (ovisno o tlaku)

Isto tako otapanje ili luženje može biti:

- luženje otapanjem u vodi
- luženje uz kemijsku reakciju oksida s kiselinom ili lužinom
- luženje uz oksidaciju metala
- luženje uz oksidaciju aniona metalne soli
- luženje uz stvaranje kompleksnih spojeva

Odvajanje otopine od neotopljenog dijela

Odvajanje otopine od neotopljenog dijela nakon provedenog otapanja, vrši se ili samo dekantiranjem ili dekantiranjem i filtriranjem. Isto tako, nakon otapanja, potrebno je ponekad provesti i pročišćavanje dobivenih otopina od primjesa, koje bi mogle smetati u daljnjoj obradi otopine, a što se postiže dodatkom reagensa ili promjenom kiselosti tj. pH, ili pak selektivnom ekstrakcijom. Čišćenje je neophodno, ako će se metal dobivati elektrolizom.

Izdvajanje ili izlučivanje korisne komponente

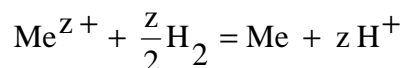
Izdvajanje ili izlučivanje korisne komponente metala iz otopine, provodi se primjenom pojedinačnih ili kombiniranih procesa i operacija kao što su:

- kristalizacija ili taloženje
 - a) taloženjem uz hlađenje otopine,
 - b) taloženjem uz promjenu kiselosti otopine, tj. promjenom pH otopine

- djelovanjem plinovitog reagensa
- cementacijom
- elektrolizom

Kristalizacija ili taloženje uz hlađenje i/ili uz promjenu pH provodi se kao jedan od postupaka dobivanja metala redukcijom nekog njegovog čistog spoja. Postupak se sastoji u izdvajanju spoja zbog smanjene topljivosti (dobivanje rijetkih metala) snižavanjem temperature otopine ili istodobnim izdvajanjem spoja zbog promjene pH radi hidrolize pri čemu se izdvaja željeni spoj (npr. izdvajanje $\text{Al}(\text{OH})_3$ iz aluminatne otopine).

Izlučivanje metala uvođenjem plina, koji djeluje kao reducens, obično vodik, provodi se reakcijom



Redukcija vodikom moguća je samo ako je standardni elektrodni potencijal metala pozitivan ($E^0 > 0,0 \text{ V}$). Proces se događa na površini krute faze pa se u otopinu dodaju nukleusi (klice) metala koji se reducira.

Cementacija kao proces temelji se na razlici elektrodnih potencijala različitih metala. Cementacija se izvodi uvođenjem manje plemenitih metala, tj. elektronegativnijih metala u obliku praha u elektrolit s metalom kojeg se želi izlučiti cementiranjem, pri čemu uvedeni neplemenitiji metal prelazi u otopinu a plemenitiji se izlučuje i taloži iz otopine.

Nakon cementacije dobiveni se metal rafinira bilo pirometalurški bilo elektrolizom, jer precipitati osim osnovnog metala mogu sadržavati i primjese plemenitijih metala kao i dio zaostalog metala s kojim se izvodilo cementaciju.

Izlučivanje metala - elektrolizom koja se provodi u vodenim elektrolitima ili talinama soli, djelovanjem istosmjerne električne struje, pri čemu se željeni metal izdvaja na katodi. Iz vodenih elektrolita dobivaju se: Zn, Cu, Cd, Sb, Co, Cr, Mn, Ca i Ag, dok se iz talina dobivaju Al, Mg te alkalijski i zemno alkalijski metali.

Elektrolizom dobiveni metali obično su visoke čistoće, pa rafinacija nije niti potrebna, osim ako se metali upotrebljavaju u specijalne i posebne svrhe.

Rafinacija ili pročišćavanje metala

Rafinacija metala kod hidrometalurških postupaka dobivanja metala, ima svrhu kao i kod pirometalurških postupaka, a to je da se dobiveni metal oslobodi ili štetnih ili plemenitih primjesa. Rafinacija se može provesti ili pirometalurški ili elektrolizom.

Kod pirometalurške refinacije primjenjuju se fizikalne i kemijske metode (likvacija, destilacija dok se rafinacija elektrolitičkim putem izvodi elektrolizom iz vodenih elektrolita ili elektrolizom iz rastaljenih soli.

Elektrolitička rafinacija iz vodenih elektrolita izvodi se kod dobivanja, bakra, srebra, zlata, nikla, kobalta, olova, kositra i indija. Pri ovim rafinacijama pored postizanja određene kvalitete metala, dobivaju se i plemeniti metali (Ag, Au i Pt - metali) koji zaostaju u anodnom mulju, pri elektrolizi. Elektroliza se izvodi s topljivim anodama izrađenim od metala koji se rafiniraju, uz elektrolit koji je obično kisela vodena otopina metalne soli, visoke koncentracije željenog metalnog iona. Čisti metal se taloži na katodama.

Elektrolitička rafinacija iz rastaljenih soli izvodi se rijetko, samo kod Al, i to ako aluminij dobiven elektrolizom ne zadovoljava posebne namjene. Anoda je tada dobiveni aluminij elektrolizom (koji sadrži 99.7 % čistog Al) pomiješan s oko 30% bakra. Tako

pripremljena topljiva anoda se oksidira i prelazi u rastaljeni elektrolit, te na katodu, gdje se izlučuje kao čisti aluminij masenog udjela $w(\text{Al}) = 99,99\%$.

PROCES DOBIVANJA GLINICE ZA PROIZVODNJU ALUMINIJA

1. RAŠČINJAVANJE BOKSITA I DOBIVANJE GLINICE, Al_2O_3 , BAYER-OVIM POSTUPKOM

Bayerov postupak raščinjavanja boksita za dobivanje glinice, temelji se na topljivosti aluminijske komponente sadržane u boksitu u vrućoj otopini NaOH, pri čemu nastaje topljivi natrij-aluminat, NaAlO_2 , i netopljivi ostatak sastavljen iz željezne, silicijeve i titanove komponente koji se naziva "crveni mulj".

Postupak se sastoji iz nekoliko tehnoloških faza i to:

- pripreme boksita za "raščinjavanje",
- procesa otapanja ili luženja u autoklavu,
- procesa razdvajanja ili odjeljivanja crvenog mulja od aluminatne otopine,
- procesa izdvajanja i taloženja $\text{Al}(\text{OH})_3$, te
- procesa dehidracije i kalcinacije $\text{Al}(\text{OH})_3$ i dobivanja glinice kao α - Al_2O_3 .

Boksit kao osnovna sirovina za dobivanje aluminijske, predstavlja rudu u kojoj se aluminijska komponenta nalazi u obliku različitih minerala. Ti najvažniji minerali iz kojih se raščinjavanjem boksita može dobiti topljive aluminate su:

- bemit ili γ - $\text{AlO}(\text{OH})$
- dijaspor ili α - $\text{AlO}(\text{OH})$
- hidrargilit, odnosno gibbsit ili $\text{Al}(\text{OH})_3$

Najpogodniji oblik aluminijskih minerala u boksitu bio bi svakako hidrargilit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, međutim on je najmanje zastupljen i najčešći oblici su bemit i dijaspor.

Kakvoća boksita varira po sadržaju aluminijskih minerala, tj. po sadržaju samog aluminijske kao Al_2O_3 i ostalih sastojaka od kojih je od posebnog značenja sadržaj silicijeve komponente izražene kao SiO_2 .

Za praktičnu primjenu Bayer-ovog postupka sadržaj SiO_2 u boksitu nesmije prelaziti iznos od 5%. Razlog je svakako, djelovanje NaOH na silikatnu komponentu, pri čemu nastaje teško topljivi natrij-aluminij-silikat.

Stvaranje ovog silikata je vrlo štetno i nepogodno za proces dobivanja glinice, jer se pri tome gubi i dio NaOH kao reagensa za raščinjavanje i dio aluminijske sadržanog u boksitu iz kojega nastaje topljivi NaAlO_2 kao korisna komponenta.

Prosječni sastavi boksita koji se mogu uspješno prerađivati Bayer-ovim postupkom pokazuju obično 46-65% Al_2O_3 , 12-18% Fe_2O_3 i 1-4% TiO_2 .

Na osnovu njegovog kemijskog sastava definira se tzv. "bazna osnova", B.O, i aluminatni modul, AM, kao parametri za ocjenu njegove kakvoće, a mogu se prikazati izrazima:

$$\text{B.O} = [w\% (\text{Al}_2\text{O}_3) - w\% (\text{SiO}_2)], \text{ i}$$

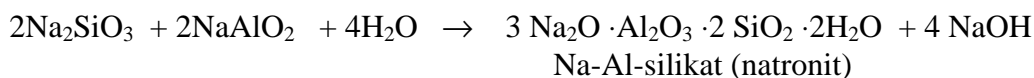
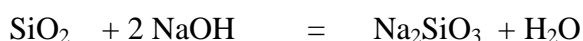
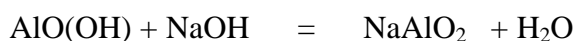
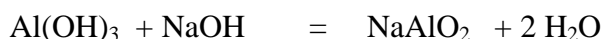
$$AM = \frac{w \% (Al_2O_3)}{w \% (SiO_2)}$$

Vrijednosti ovih parametara koje bi trebale zadovoljiti dostatnu kakvoću bile bi za B.O min 35, a za AM min 10. Ocjena i procjena kakvoće i podobnosti boksita za proces raščinjavanja na osnovu pokazatelja kao što su B.O i A.M nije dostatno, jer se i boksiti istog kemijskog sastava različito ponašaju kod raščinjavanja.

Razlog je baš u vrsti prisutnog aluminijskog minerala u boksitu, njegovom iznosu i specifičnostima njegove građe.

Hidrargilitni boksiti s $Al(OH)_3$ mineralom, raščinjavaju se već kod $100^\circ C$ i uz koncentraciju lužine od oko $100 \text{ g Na}_2\text{O} / \text{dm}^3$, dok se bemitični boksiti s mineralom bemitom, γ - $AlO(OH)$, raščinjavaju kod oko $170^\circ C$ i uz $250 \text{ g Na}_2\text{O} / \text{dm}^3$, a dijaspori s mineralom dijasporom, α - $AlO(OH)$, tek kod oko $200^\circ C$ i uz vrlo koncentriranu lužinu.

Proces raščinjavanja boksita može se prikazati reakcijama:



Na ishod i uspješnost reakcija raščinjavanja utječe: finoća mljevenja boksita, veličina pojedinih kristalića minerala, gustoća boksita i vrijeme reakcije

Provedba raščinjavanja započinje miješanjem boksita s NaOH, pri čemu se koristi molni omjer

$$\alpha = \frac{\text{molovi Na}_2\text{O}}{\text{molovi Al}_2\text{O}_3} = \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

koji je na početku procesa visok, $\alpha = 3,8 - 4,0$ što znači da se raščinjavanje odvija u nezasićenoj otopini, dok je na kraju raščinjavanja taj molni omjer niži i iznosi oko $\alpha = 1,7 - 1,8$. Raščinjavanje se u praksi provodi u području molnih omjera $\alpha = 1,25 - 4,0$.

Nakon raščinjavanja boksita, u autoklavu zaostaje kruti ostatak, crveni mulj koji uglavnom sadrži Fe_2O_3 , kiseli meta titanat, Na-Al-silikat (natronit) i ne raščinjenje Al-oksihidrate.

Suspenzija aluminatne otopine i crvenog mulja podvrgava se odjeljivanju topljivog aluminata od netopljivog cvrenog mulja, dekantiranjem i razrijeđivanjem.

Zatim se bistra otopina $NaAlO_2$ i NaOH dalje u tehnološkom procesu vodi na razlaganje i izdvajanje $Al(OH)_3$.

Reakcija razlaganja aluminatne otopine može se prikazati kao



Za ovu reakciju koncentracijska konstanta ravnoteže, K_C , pri $[C_{H_2O}] = \text{konst.}$, može se izraziti kao:

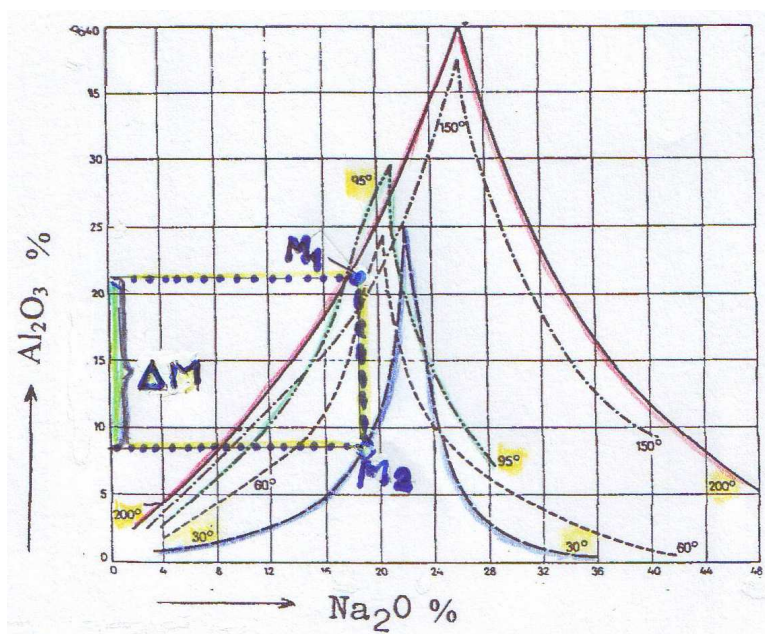
$$K_C = \frac{[C_{NaOH}]}{[C_{NaAl(OH)_4}] \cdot [a_{H_2O}^n]}$$

gdje je :

$[a_{H_2O}^n]$ - aktivitet vode

a koja pokazuje ravnotežne odnose NaOH prema $NaAlO_2$.

Ako se za pojedine različite temperature ova ovisnost prikaže grafički, kao na sl.33., dobit će se niz krivulja, izotermi, kojima se može u primjeni definirati mogućnosti dobivanja stabilnih aluminatnih otopina, a time i uvjeti za praktičnu provedbu raščinjavanja boksita Bayer-ovim postupkom.



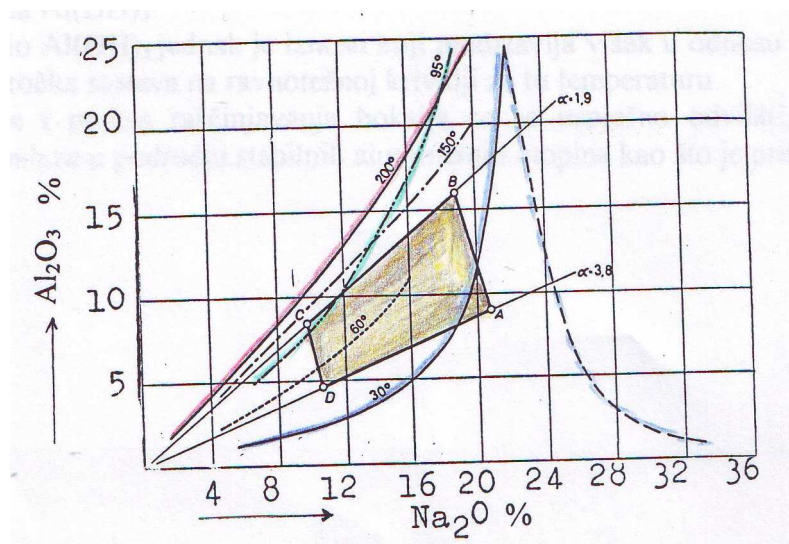
Sl.33. Dijagram izotermi aluminatnih otopina

Iz dijagrama se uočava da će dobivene aluminatne otopine kod određene temperature biti stabilne, samo, ako se točke sastava takve otopine nalaze u području ispod ravnotežne krivulje koja predstavlja izotermu topljivosti.

Isto tako ako se točke sastava takve otopine nalaze u području iznad ravnotežne krivulje koja predstavlja izotermu topljivosti, aluminatna otopina nije stabilna i ona će se "raspasti" uz izdvajanje dijela $Al(OH)_3$.

Izdvojeni dio $Al(OH)_3$ izražen kao ΔM jednak je iznosu koji predstavlja višak u odnosu na ravnotežni iznos kojeg definira točka M_2 sastava na ravnotežnoj krivulji za tu temperaturu T_2 (30 °C) u odnosu na sastav u točki M_1 kod T_1 . $T_1 > T_2$. (sl. 33.)

Prema tome i proces raščinjavanja boksita će se uspješno odvijati, ako se parametri raščinjavanja nalaze u području stabilnih aluminatnih otopina kao što je prikazano na sl.34.



Sl. 34. Bayerov kružni proces raščinjavanja boksita u dijagramu aluminatnih otopina

Točka A predstavlja povratnu lužinu, točka B lužinu nakon raščinjavanja, točka C lužinu nakon razrijeđivanja i točka D lužinu nakon izlučivanja $\text{Al}(\text{OH})_3$

U točki A započinje proces raščinjavanja, gdje se boksit dodaje u aluminatnu lužinu. Od A – B vrši se raščinjavanje boksita, tj. aluminijske komponente iz boksita koja se otapa u NaOH tvoreći NaAlO_2 .

Od B – C vrši se razrijeđivanje "pulpe", tj. aluminatne lužine zajedno s crvenim muljem, a vrši se radi lakše sedimentacije crvenog mulja i izlučivanja $\text{Al}(\text{OH})_3$. Od D – A vrši se uparavanje povratne lužine nakon izlučivanja $\text{Al}(\text{OH})_3$, tj. vrši se ponovna koncentriranje razrijeđene aluminatne lužine na početnu koncentraciju lužine s kojom se započinje novi ciklus raščinjavanja boksita.

Kako se vidi iz dijagrama razrijeđivanjem (B – C), kao i koncentriranjem (D – A) aluminatne lužine, ne mijenja se molni omjer α .

Molni omjer se mijenja jedino izlučivanjem $\text{Al}(\text{OH})_3$ u području (C – D) i otapanjem (raščinjavanjem) iz boksita aluminijske komponente u području (A – B). Iz dijagrama je također vidljivo da je za otapanje (raščinjavanje) potrebno zagrijavanje, dok je kod izlučivanja $\text{Al}(\text{OH})_3$ potrebno postupno hlađenje.

Izlučivanje $\text{Al}(\text{OH})_3$, nakon odjeljivanja crvenog mulja, traje 4 – 5 dana uz neprekidno miješanje i održavanje odgovarajuće temperature.

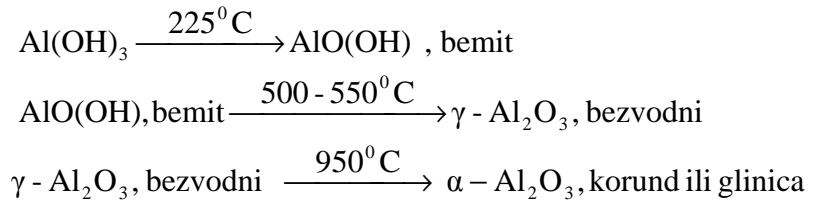
Proces kristalizacije i stvaranja $\text{Al}(\text{OH})_3$ te njegovo izdvajanje pospješuje se dodatkom tzv. "cjepiva" ili kristaliziranog $\text{Al}(\text{OH})_3$, čije čestice djeluju kao centri kristalizacije. Na taj način centri kristalizacije, katalitički djeluju na proces nukleacije, povećavajući brzinu stvaranja $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Brzina kristalizacije opada smanjivanjem koncentracije Al-otopine i ravnoteža se sporo postiže (u praksi čak i do 120 sati). Povećanje brzine nukleacije može se postići miješanjem.

Ovom hidrolizom, tj. razlaganjem Al-otopine, nastaje amorfni talog, velike specifične površine, koji zbog brze nukleacije teško prelazi u krupne kristale $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Nakon završenog procesa razlaganja Al-otopine i izdvajanja $\text{Al}(\text{OH})_3$ te njegove naknadne obrade (ispiranje od zaostale slobodne lužine), $\text{Al}(\text{OH})_3$ se prevodi u glinicu, Al_2O_3 , a filtrat se odvodi na uparavanje i pripremu za novi ciklus raščinjavanja.

Prevođenje $\text{Al}(\text{OH})_3$ u Al_2O_3 , vrši se procesima dehidratacije i kalcinacije koji se izvode kod temperature 1150 - 1200 °C. Tijekom zagrijavanja do temperature dehidratacije i kalcinacije odvijaju se reakcije koje se mogu opisati jednadžbama



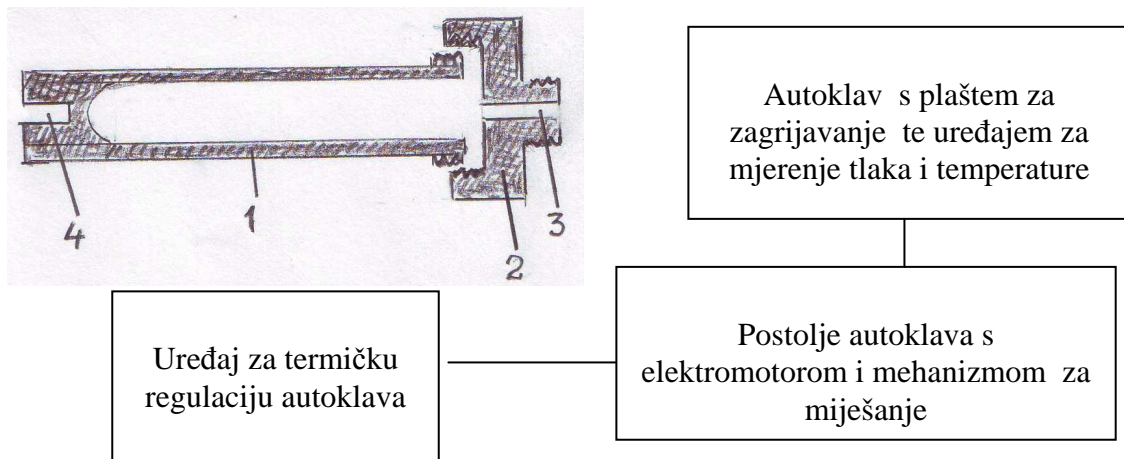
Transformacija bezvodnog ali higroskopskog $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ započinje već kod 950°C i potpuno završava tek kod 1200°C . Dobiveni produkt kalcinacije, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ili glinica, stabilan je produkt, nije higroskopsan i kao takav je pogodan za elektrolizu koja se provodi uz kriolit u sustavu rastaljenih soli u cilju dobivanja tehničkog aluminija.

Uparavanje i koncentriranje filtrata, tj. razrijeđene aluminatne lužine nakon odijeljivanja Al(OH)_3 potrebno je da se ponovno pripremi i u kružni proces uključi aluminatna lužina čiji sastav odgovara njenom sastavu u točki A dijagrama. Ukoliko se uparivanjem ne postigne potrebna koncentracija lužine, ona se mora nadoknaditi svježe pripremljenom. Nakon uparavanja, aluminatna lužina koja se koristi za raščinjavanje sadrži i oko $90 - 100 \text{ gr/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (rezultati se izražavaju kao Al_2O_3), jer se kod izlučivanja Al(OH)_3 ne izluči cijeli prisutni iznos već oko 50% od ukupno otopljenog aluminija, ovaj iznos stalno kruži u procesu.

VJEŽBA

RAŠČINJAVANJE BOKSITA BAYEROVIM POSTUPKOM U LABORATORIJSKOM AUTOKLAVU

Aparatura za raščinjavanje boksita s autoklavom prikazana je shemom na sl.35.



Sl.35. Shema aparature s autoklavom za raščinjavanje boksita Bayerovim postupkom gdje je: 1 - tijelo autoklava, 2 - poklopac autoklava s priključkom za manometar, 3 - izlaz tlačne pare u manometar i 4 - mjesto termoelementa za mjerenje i kontrolu temperature

Autoklav je volumena $0,500 \text{ dm}^3$ i snabdjeven je mjernim uređajima za kontrolu temperature i tlaka te sigurnosnim ventilom koji u slučaju previsokog tlaka, prekida zagrijavanje i tlak postupno smanjuje, bez opasnosti za sigurnost u radu.

Miješanje reakcijske smjese u autoklavu vrši se pomoću elektromotora s ekscentričnom rotacijom kojom se autoklav naglo zakreće i vraća kroz dva različita položaja, čineći nagle njihaje koji uzrokuju miješanje reakcijske smjese u njemu.

Prvi put, kada se pristupa procesu raščinjavanja boksita, mora se pripremiti aluminatna lužina, koja inače u pogonu čini tzv. "kružni tok".

Aluminatna lužina priprema se tako da se otopi određena masa $\text{Al}(\text{OH})_3$ u konc. NaOH uz zagrijavanje. Zatim se aluminatna lužina razrijedi s vodom tako da sadrži od 220 – 300 g $\text{Na}_2\text{O}_{\text{slob}}$ u dm^3 . Treba pripremiti 0,300 dm^3 takve aluminatne lužine.

Ova aluminatna lužina naziva se u pogonu "gusta aluminatna lužina". Prema uvjetima raščinjavanja, $\text{Al}(\text{OH})_3$ se dodaje u iznosu da molni omjer u noj ($\alpha = \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) bude cca 3,8, jer su takvi i pogonski uvjeti.

Kada je pripremljena aluminatna lužina za raščinjavanje, priprema se boksit koji će se raščinjavati.

Od suhog pripremljenog boksita koji sadrži% Al_2O_3 % H_2O , nakon usitnjavanja na određenu veličinu zrna, 65-70 μm i prosijanog kroz zadano sito oč/ cm^2 , izvaže se zadana masa boksita, koja se izračuna uz pretpostavljeno iskorištenje od%. Ta masa se izvaže na tehničkoj vagi. Tako izvagana masa boksita pomiješa se s 250 cm^3 pripremljene aluminatne lužine molnog omjera $\alpha = 3,8 - 4,0$ ($\alpha = \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) u čeličnoj (željeznoj) posudi.

Pripremljena reakcijska smjesa boksita i aluminatne lužine ulijeva se u autoklav kroz otvor za punjenje. Autoklav se zatvara, pregleda sustav brtvljenja i kontrolnih uređaja. Nakon toga uključi se sustav kontroliranog zagrijavanja i miješanja.

Postavi se program brzine zagrijavanja do temperature raščinjavanja i zatim vrijeme raščinjavanja (konstantna temperatura kod koje se vrši raščinjavanje).

Temperatura raščinjavanja ovisi o vrsti aluminijskih minerala u boksitu, a za bemitne i dijasporne boksite kreće se od 170-210 °C.

Vrijeme postizanja temperature raščinjavanja treba biti u intervalu vremena od 1-2 sata, dok vrijeme trajanja raščinjavanja na temperaturi raščinjavanja treba da je od 0,5 - 2,0 sata..

Nakon završenog procesa raščinjavanja isključi se zagrijavanje autoklava, autoklav se ohladi do cca 90 - 100°C, otpusti tlak pomoću ventila, otvori autoklav i "pulpa" tj. smjesa aluminatne otopine i crvenog mulja se izlijeva u željezne posude.

U pogonima za dobivanje glinice, nakon dekantacije crvenog mulja vrši se razlaganje aluminatne lužine u cilju dobivanja $\text{Al}(\text{OH})_3$ kojeg se žarenjem pretvara u Al_2O_3 , dok se u laboratoriju to neće činiti, već će se određivati samo brzinu sedimentacije crvenog mulja.

Od tako vruće "pulpe" dio se ulijeva u menzure gdje se ista miješa s dodatcima sredstava za poboljšanje sedimentacije crvenog mulja (β - flokal ili raženo brašno ili), a dio se nakon filtracijom odijeljenog crvenog mulja analizira.

Na pripremljenim uzorcima pulpe prati se brzina sedimentacije crvenog mulja u ovisnosti o dodacima.

Vruća pulpa se razrijedi s vrućom razrijeđenom lužinom (cca 50 g / dm^3 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{sl}}$, u pogonu se koristi voda od ispiranja crvenog mulja) na oko 30° Be' (Bome'-a), ili cca 24 % NaOH. Ovo razrijeđenje ima za svrhu bržu koagulaciju i sedimentaciju crvenog mulja. Ne smije se odviše razrijediti (do 30° Be'), da se ne počne izlučivati $\text{Al}(\text{OH})_3$, zbog hidrolize NaAlO_2 . Radi koagulacije čestica crvenog mulja dodaje se i manja količina brašna.

U staklene graduirane cilindre, menzure, u koje se prethodno stavi određeni volumen otopine brašna, doda se razrijeđena pulpa i miješa oko 5 – 10 minuta, da se egalizira, te stavi u termostat (dekantator) na temperaturu od 95° gdje se vrši sedimentacija. Prethodno miješanje ima veoma važnu ulogu u koagulaciji čestica crvenog mulja.

Otopina brašna priprema se razmuljivanjem 10 g raženog brašna u 1,0 dm^3 rijetke lužine

Rijetka lužina sadrži cca 50 g / dm³ Na₂O_{slob.} Raženo brašno razmuljeno u rijetkoj lužini drži se 45 min na temperaturi 92 – 95^o (u termostatu).

Nakon postavljanja graduiranih cilindara u dekantator, mjeri se brzina sedimentacije u vremenskim intervalima od 3 min ili 5 min. Mjeri se visina bistrog sloja. Na osnovu mjernih podataka napravi se dijagram sedimentacije, tako da se na ordinati ucrtaju vrijednosti volumnih % bistrog sloja od ukupnog volumena, a na apcisi vrijeme sedimentacije za pojedini volumen dodanog brašna, odnosno vrijeme miješanja.

Iz dobivenih rezultata prikazanih u dijagramu se može zaključiti o optimalnom dodatku brašna, kao i vremenu miješanja, što je u pogonu sedimentacije crvenog mulja važno. Naime, koagulirane čestice crvenog mulja lako se filtriraju i izapiru i time utječu na efikasnost dobivanja bistre aluminatne lužine iz koje se kasnije izdvaja Al(OH)₃.

Da se odredi stupanj iskorištenja procesa raščinjavanja boksita, jedan dio od ostalog dijela "pulpe" preostalog nakon odlijevanja u menzure za praćenje brzine sedimentacije crvenog mulja, brzo se filtrira kroz kvalitativni filter papir ("naborani") zatim kroz kvantitativni filter papir ("crna vrpca"). Dobiveni bistri filtrat aluminatne lužine koristi se za analizu.

Analiza aluminatne lužine vrši se određivanjem Al₂O₃, Na₂O_{uk} i Na₂O_{sl.}

Na osnovu dobivenih rezultata odredi se stupanj iskorištenja raščinjavanja koristeći izraz

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)_2 - m(\text{Al}_2\text{O}_3)_1}{m(\text{boksita}) \cdot w(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot 100$$

gdje je:

$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ - masa Al₂O₃ nakon raščinjavanja

$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ - masa Al₂O₃ prije raščinjavanja, tj. u aluminatnoj otopini prije dodavanja boksita

$m(\text{boksita})$ - masa suhog boksita

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ - maseni udio Al₂O₃ u boksitu

Određivanje Al₂O₃

Odpipetira se 10 cm³ profiltrirane aluminatne lužine i razrijedi na 100 cm³ u odmjernoj tikvici. Od ove razrijeđene otopine odpipetira se 10 cm³ u Erlenmayer tikvicu, doda 2 – 3 kapi otopine tropeolina 00 i titrira sa suviškom otopinom 1,0 mol/dm³ HCl do karmin crvene boje. Za vrijeme titracije proba se zagrijava, tako da se Al(OH)₃ koji se stvara prilikom titracije potpuno otopi u suvišku HCl. Tada se retitrira s otopinom 1,0 mol/dm³ NaOH do žute boje.

Kod izračunavanja rezultata potrebno je od utroška 1 mol/dm³ HCl, odbiti utrošak HCl kod određivanja Na₂O ukupnog, tako da se dobiju cm³ HCl utrošeni na Al₂O₃.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 1,0 mol/dm}^3 \text{ HCl odgovara 0,017 g Al}_2\text{O}_3.$$

Određivanje Na₂O ukupnog

Iz razrijeđene otopine (odmjerna tikvica od 100 cm³) odpipetira se 10 cm³ u Erlenmayer tikvicu, razrijedi s malo vode i uz fenolftalein titrira sa suviškom 1,0 mol/dm³ HCl. Zatim se kuha 1 min i retitrira s 1,0 mol/dm³ NaOH.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 1 mol/dm}^3 \text{ HCl odgovara 0,031 g Na}_2\text{O}_{\text{uk.}}$$

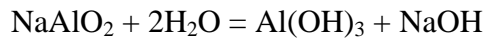
Određivanje Na₂O slobodnog

Iz razrijeđene otopine (odmjerna tikvica od 100 cm³) odpipetira se 25 cm³, ulije u suhu Erlenmayer tikvicu ili čašu i doda 25 cm³ (pipetom) 10% otopine BaCl₂, te filtrira kroz suhi filter papir u suhu čašu. Od filtrata se odpipetira 20 cm³ i u Erlenmayer tikvici titrira s 1,0 mol/dm³ HCl uz fenolftalein kao indikator.

1 cm³ 1 mol/dm³ HCl odgovara 0,031 g Na₂O_{sl}.

Obrazloženje analiza

NaAlO₂ s vodom hidrolizira prema slijedećoj reakciji:



Kod analize Al₂O₃, Na₂O_{uk} i Na₂O_{sl} titracija se vrši s 1,0 mol/dm³ HCl. Kod ove titracije gornja reakcija se pomiče u desno, budući da se titracijom s HCl veže nastala NaOH.

Razlika u određivanju Na₂O_{uk} i Na₂O_{sl} sastoji se u tome što se kod određivanja Na₂O_{sl} prethodno ukloni Na₂CO₃ s BaCl₂, dok se kod određivanja Na₂O_{uk} titrira sav natrij-hidroksid i Na₂CO₃. Naime, tzv. slobodni ili kaustični Na₂O predstavlja onaj koji se nalazi u otopini kao NaOH i kao NaAlO₂.

Natrij-hidroksid kao Na₂O, koji se nalazi u otopini u obliku Na₂CO₃ pravi razliku između Na₂O_{sl} i Na₂O_{uk}. Natrij-karbonat, Na₂CO₃, nastaje iz lužine, NaOH i karbonata, koji potječu iz rude, tj. boksita. Natrij-karbonat, Na₂CO₃, se u pogonu odstranjuje iz lužine kaustifikacijom, tj. reakcijom s Ca(OH)₂ prevodi se ponovno u NaOH.

Razlika između određivanja Na₂O_{uk} i Al₂O₃ je u tome što se kod određivanja Na₂O_{uk} titrira s 1,0 mol/dm³ HCl uz indikator fenolftalein i kod završne titracije nastali Al(OH)₃ se nalazi kao talog u otopini koja se titrira. Da se postigne potpuno razlaganje NaAlO₂ tj. da se reakcija ubrza otopina se kuha 1 minutu.

Kod određivanja Al₂O₃ titracija se vrši također s 1,0 mol/dm³ HCl uz indikator "tropeolin 00", ali se dodaje znatan višak HCl s kojom se titrira. Budući da je ova reakcija spora, otopina se kuha tako dugo dok se sav nastalil Al(OH)₃ ne otopi, tj. dok sav aluminij koji se nalazi u otopini koja se ispituje izreagira s HCl. Zatim se suvišak HCl retitrira s NaOH.

Odbijanjem onog iznosa HCl koji se troši na Na₂O_u, dobije se iznos HCl koji se troši na Al₂O₃.

Primjer izračunavanja potrebne mase boksita za proces raščinjavanja i određivanje stupnja iskorištenja procesa raščinjavanja

Nakon pripreve početne aluminatne lužine za raščinjavanje boksita, koja pokazuje sastav Na₂O_{sl} = 250 g/dm³ i Al₂O₃ = 100 g/dm³ te uz zadani molni omjer nakon raščinjavanja α = 1,9 odredite:

- Masu boksita potrebnu za raščinjavanje, ako je sastav boksita: Al₂O₃ = 49,0 % i H₂O = 1,8 %, uz pretpostavljeno iskorištenje raščinjavanja od 80%.
- Koeficijent iskorištenja raščinjavanja ako aluminatna lužina nakon raščinjavanja pokazuje sadržaj Al₂O₃ = 230 g /dm³

Rješenje:

- Početna aluminatna lužina sadrži n (Na₂O),

$$n(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{O})} = \frac{250}{62} = 4,03 \text{ mola}$$

$$M(\text{Na}_2\text{O}) = 62$$

$$n(\text{Na}_2\text{O}) = 4,03 \text{ mola}$$

Prema zadanom molnom omjeru na kraju raščinjavanja

$$\alpha = \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1,9$$

proizlazi da je tijekom raščinjavanja u aluminatnu lužinu prešla količina $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{\alpha} = \frac{4,03}{1,9} = 2,12 \text{ mola}$$

odnosno masa

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2,12 \cdot 102,0 = 216,24 \text{ g}$$

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102$$

Masa boksita u kojoj se nalazi ovaj iznos Al_2O_3 može se prikazati izrazom

$$m(\text{boksita}) = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{stv}}}{w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{boksit}} \cdot \eta_{\text{pret.isk}}}$$

Kako je masa Al_2O_3 stvarno potrebna za raščinjavanje

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{stv}} = m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{potreb}} - m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{poč.koji kruži}}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{stv}} = 216,24 - 100,0 = 116,24 \text{ g}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{stv}} = 116,24 \text{ g}$$

Masa potrebnog boksita bit će

$$m(\text{boksita}) = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{stv}}}{w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{boksit}} \cdot \eta_{\text{pret.isk}}} = \frac{116,24}{0,49 \cdot 0,80} = 296,531 \text{ g}$$

$$m(\text{boksita})_{\text{suh}} = 296,531 \text{ g}$$

Zbog prisutne vlage u boksitu, masa boksita bit će

$$m(\text{boksita})_{\text{stv}} = m(\text{boksita})_{\text{suh}} + w(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{boksita})_{\text{suh}}$$

$$m(\text{boksita})_{\text{stv}} = 296,531 + 0,018 \cdot 296,531 = 301,868 \text{ g}$$

$$m(\text{boksita})_{\text{stv}} = 301,868 \text{ g}$$

Dakle, za zadano raščinjavanje u 1 dm^3 početne aluminatne lužine potrebno je pripremiti 301,87 g boksita zadanih karakteristika.

b) Koeficijent iskorištenja raščinjavanja određen je izrazom

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)_2 - m(\text{Al}_2\text{O}_3)_1}{m(\text{boksita}) \cdot w(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot 100$$

gdje je

$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ - sadržaj Al_2O_3 u aluminatnoj lužini nakon raščinjavanja

$m(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ - sadržaj Al_2O_3 koji se nalazi u početnoj aluminatnoj lužini i koji s njom stalno kruži u ciklusima raščinjavanja

Na osnovu zadanih vrijednosti koeficijent iskorištenja raščinjavanja za zadani proces bit će:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{230,0 - 100,0}{301,868 \cdot 0,49} \cdot 100$$

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 87,89 \%$$

Dakle, koeficijent iskorištenja raščinjavanja boksita pri zadanim uvjetima iznosi 87,89 %.

Zadatak:

Provedite raščinjavanje boksita koji pokazuje sastav: $\text{Al}_2\text{O}_3 = \dots \%$ i $\text{H}_2\text{O} = \dots\%$ ako se isto provodi uz uvjete: temperatura raščinjavanja $\dots^\circ\text{C}$, vrijeme raščinjavanja \dots sati

(minuta) i vrijeme postizanja zadane temperature raščinjavanja \dots sati (minuta).

Odredite:

a) Masu boksita kojeg treba pripremiti za zadano raščinjavanje ako se isto provodi u autoklavu s volumenom početne lužine $0,25- 0,35 \text{ dm}^3$ koja pokazuje sastav određen molnim omjerom $\alpha = 3,8$ i u kojoj se nalazi $100 \text{ g/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ koji stalno kruži u procesu, uz pretpostavljeno iskorištenje raščinjavanja od $\dots \%$.

b) Odredite sadržaj Al_2O_3 u aluminatnoj lužini nakon raščinjavanja i odredite koeficijent iskorištenja raščinjavanja.

c) Nakon raščinjavanja izvršite sedimentaciju crvenog mulja uz dodatak "otopine brašna" $\dots\text{cm}^3 \dots\text{cm}^3 \dots\text{cm}^3$ te vrijeme miješanja pulpe zajedno s dodanom otopinom brašna $\dots\text{min} \dots\text{min} \dots\text{min}$

d) Na osnovu dobivenih rezultata odredite najpovoljnije uvjete za provedbu sedimentacije crvenog mulja.

PROCESI OTAPANJA I TALOŽENJA (KRISTALIZACIJE) U ANORGANSKIM POSTUPCIMA

PROCESI OTAPANJA I PROCESI KRISTALIZACIJE

Procesi otapanja spadaju u procese kod kojih dolazi do nestanka krute faze i njenog prijelaza u tekuću, a procesi taloženja i/ili kristalizacije su procesi koji se događaju dodavanjem nekog reagensa ili uklanjanjem otapala pri čemu dolazi do pojave nastanka nove krute faze.

Do taloženja i/ili kristalizacije dolazi u trenutku kada se otopina prezasiti u njoj otopljenim tvarima, tj. kada se prekorači ravnotežne koncentracije definirane ravnotežnom konstantom produkta topljivosti, K_{PT} .

Na osnovu toga, procesi otapanja i taloženja odnosno kristalizacije mogu biti jedan od mogućih načina dobivanja, odjeljivanja ili izdvajanja različitih produkata, te jedan od mogućih načina njihovog pročišćavanja u anorganskim tehnolojskim postupcima.

Svaki proces otapanja krute tvari u tekućem mediju može se razmatrati kroz odvijanje fizikalnih i/ili kemijskih reakcija.

Otapanje je čisto fizikalni proces, ako djelovanjem tekuće faze dolazi samo do rušenja kristalne rešetke i odcjepljivanja djelića, čestica krute tvari te njihovog prijelaza u otopinu, a pri čemu je ovaj proces povratan, tj. ukoliko je moguća ponovna kristalizacija iz otopine.

Međutim, kada otapanje krute tvari u tekućini nastaje pod utjecajem ili djelovanjem kemijski aktivnih tvari koje se u njoj nalaze ili joj se dodaju ili pak samo otapalo kemijski reagira s krutom tvari, tako da je proces nepovratan, radi se o kemijskom otapanju. Kod takvog otapanja nije moguće otopljenu tvar ponovno izdvojiti tj. istaložiti je ili iskristalizirati kao krutu fazu.

U svim slučajevima kod procesa otapanja tekuća faza je pokretna faza u odnosu na krutu tvar i njenu krutu površinu. Ne ovisno o karakteru kretanja tekuće faze na graničnoj površini dodira ili sučelja faza, kruto- tekuće, postoji difuzijski sloj tekućine, koji čini otpor difuziji čestica otopljene tvari u smjeru mase otopine, a u slučaju kemijskog otapanja i difuziji kemijski aktivne tvari iz otopine ka površini tvari koja se otapa. Također, taj difuzijski sloj čini smetnju ili otpor nastalom produktu reakcije i njegovom odvođenju od granične površine u otopini. Iz ovog proizlazi da će brzina otapanja kristalnih tvari u tekućinama biti određena uglavnom zakonitostima koje vrijede za difuzijske procese. To znači da će intenzitet otapanja ovisiti o veličini dodirnih površina sučelnih faza kruto-tekuće.

Brzina otapanja bit će veća ukoliko je specifična površina tvari (kristala) koja se otapa veća, tj. što su čestice krute tvari sitnije. Za kristalizaciju tvari ili soli iz navedenih otopina, tj. njihovo izdvajanje, primjenjuju se različiti načini postizanja stanja zasićenja odnosno prezasićenja otopine. Soli čija je topljivost u vodi kod povišenih temperatura znatno veća nego li kod nižih temperatura, kristaliziraju hlađenjem zasićenih otopina. Takav način kristalizacije naziva se politermnim ili izohidratnim kristaliziranjem i izvodi se bez promjene sadržaja vode u sustavu.

Soli čija se topljivost promjenom temperature ne mijenja ili neznatno mijenja, kristaliziraju isparivanjem otapala (vode) kod konstantne temperature. Takva kristalizacija se naziva izotermnom. Obično se izvodi vrenjem otopine (brzo isparivanje) i/ili primjenom različitih tipova isparivača.

Proces kristalizacije može se postići i uvođenjem u zasićenu otopinu tvari, koje imaju zajednički ion sa soli koju se želi kristalizirati, a vežu na sebe i vodu, pa se takav proces naziva isaljavanje. (Soli koje stvaraju kristalizirane hidrate, posebno s velikim brojem molekula hidratne vode, isaljavaju jače nego soli koje kristaliziraju bezvodno.)

Tijekom procesa kristalizacije koji je sporiji od procesa otapanja, razlikuje se dvije osnovne faze procesa i to: faza nukleacije i faza rasta kristala.

Ako je brzina nukleacije veća od brzine rasta kristala, kristalizacijom nastaje sitnokristaliničan talog, a ako je brzina rasta kristala veća od brzine nukleacije nastaju krupni kristali.

Promjenom uvjeta koji utječu na proces nukleacije i brzinu rasta kristala, mogu se ponekad regulirati dimenzije i oblik nastalih kristala produkta koji se na taj način dobiva, odjeljuje ili izdvaja iz reakcijskog sustava.

Dimenzije i oblik kristala ovise o uvjetima kristalizacije: temperaturi, brzini isparivanja te miješanja.

Kod kristalizacije pri visokim temperaturama isparivanjem otapala tj. pri naglo postignutom prezasićenju otopine nastaju sitni kristali, isto tako sitni kristali nastaju naglim pothlađivanjem otopine.

Laganim hlađenjem i kod nižih temperatura dobivaju se krupni kristali. Također, na veličinu i oblik kristala utječe i samo miješanje kao i način miješanja. Što je intenzitet miješanja veći, brzina kristalizacije je veća, a dimenzije kristala su manje.

Procesi otapanja i taloženja - kristalizacije odvijaju se u heterogenim reakcijskim sustavima, u kojima se ravnoteža upravlja prema Gibbsovom pravilu faza. Po tom pravilu suma ili zbroj broja faza, P, i broja stupnjeva slobode ili varijantnosti sustava, F, veća je za dva od broja neovisnih komponenti, K, a što se može izraziti kao

$$P + F = K + 2$$

Ovo pravilo povezuje međusobna stanja nekog heterogenog sustava i omogućuje praćenje uspostave ravnoteže u njemu.

Pojam faza, u heterogenom sustavu podrazumijeva homogeni dio sustava koji je od drugih dijelova sustava odvojen ili odijeljen graničnim površinama.

Neovisna komponenta podrazumijeva svaku pojedinačnu tvar ili sastojak čiji je najmanji broj dovoljan za stvaranje svih faza danog sustava (komponenta = sastojak, različit od neovisna komponenta). Po broju neovisnih komponenti, reakcijski sustavi mogu biti jednokomponentni i više komponentni (dvo, tro, četvero itd.).

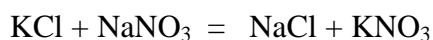
Karakteristični primjeri reakcijskih sustava su:

- a) jednakokomponentni (voda, kod nižih temperatura),
- b) dvokomponentni (voda + 1 sol (jednostavna sol)),
- c) trokomponentni (voda + 2 soli sa zajedničkim ionom. (KCl + NaCl + H₂O)),
- d) voda + 3 soli koje imaju zajednički ion (KCl + NaCl + MgCl₂ + H₂O) te
- e) četverokomponentni sustav: voda + 2 soli bez zajedničkog iona (KCl + NaNO₃ + H₂O).

U četverokomponentnom sustavu



reakcijama dvostruke izmjene mogu nastati dvije nove soli NaCl + KNO₃ pa se takvi sustavi nazivaju i sustavi s dvostrukom iznjenom iona, a reakcija dvostruke izmjene se prikazuje jednadžbom



Iz prikazanih primjera uočava se razlika između komponente - sastojka i neovisne komponente.

Može se općenito reći da je broj neovisnih komponenti bilo kojeg reakcijskog sustava jednak razlici između broja pojedinačnih sastojaka - komponenti i broja mogućih reakcija između njih.

Isto tako broj neovisnih komponenti nekog reakcijskog sustava u vodi, uključujući i vodu, jednak je broju različitih ionskih vrsta koje ulaze u sustav.

Primjena Gibbsova pravila faza, na ove sustave, daje mogućnost da se odredi odnos između broja komponenti i broja fazi.

Za rješavanje industrijskih problema u procesima otapanja i kristalizacije, to nije dostatno već ovome treba dodati kvantitativne karakteristike sustava i njegovih faza. Te karakteristike ovisne su o uvjetima koji određuju stanje sustava i mogu se dobiti analizom iz faznih dijagrama stanja, u kojima se ovi sustavi u praksi i prikazuju.

U svakom složenom heterogenom sustavu koji se sastoji iz više faza koje su u međusobnoj ravnoteži, postoji određeni, ograničeni broj neovisnih veličina stanja koje se mogu proizvoljno mijenjati u širokim granicama, a da se pri tome ne mijenja ni broj faza ni broj komponenti u pojedinim fazama. Te neovisne ili intenzivne veličine sustava su stupnjevi slobode ili varijantnost sustava. To su najčešće tlak, temperatura i sastav. Ovisno o kakvom se sustavu radi kod zadanih uvjeta, sustav može biti različito varijantan, što također proizlazi iz Gibbsova pravila faza.

Kod kondenziranih sustava tipa tekuće (talina) – kruto, gdje tlak ne igra značajnu ulogu i kada se mjerenja izvode uz atmosferski tlak koji je skoro konstantan, a tlak plinske faze ne djeluje na ravnotežu takvog sustava primjenjuje se Gibbsovo pravilo faza u reduciranom obliku, što se može prikazati kao

$$P' + F' = K' + 1$$

gdje je : $P' = P - 1$, $F' = F - 1$ i $K' = K - 1$

Za anorganske industrijski važne procese gdje se u pravilu radi o složenim višekomponentnim heterogenim sustavima (najčešće tro- i četvero - komponentnim), za primjenu Gibbsova pravila faza, kod uspostave ravnotežnih stanja te kvalitativnu i kvantitativnu obradu tih sustava potrebno je još i poznavanje osnovnih pravila čitanja i crtanja faznih dijagrama u kojima se ovi sustavi i najčešće grafički prikazuju.

Svaki reakcijski sustav može se opisati jednadžbom stanja koja međusobno povezuje njegove osnovne parametre koji određuju to stanje sustava, a što se općenito prikazuje jednadžbom

$$f(P, T, C_1, C_2, \dots, C_n) = 0$$

Iz prikazane jednadžbe proizlazi, da stanje sustava ovisi o tlaku P, temperaturi T i sastavu C, tj. intenzivnim veličinama.

Za trokomponentni sustav vrijedi da je njegov sastav određen ako su poznate koncentracije dvije od tri komponente, sadržaj treće komponente je određen kao $100 - \sum$ (dvije poznate).

Prema tome, za trokomponentni sustav jednadžba stanja definirana je s 4 neovisne veličine i to tlakom P, temperaturom T i s dvije komponente sastava C_1 i C_2 . Da bi se stanje ovog sustava moglo grafički prikazati potrebne su 4 koordinate, što znači da se sustav ni u prostoru ne može prikazati, jer prostorni sustav koristi 3 koordinate.

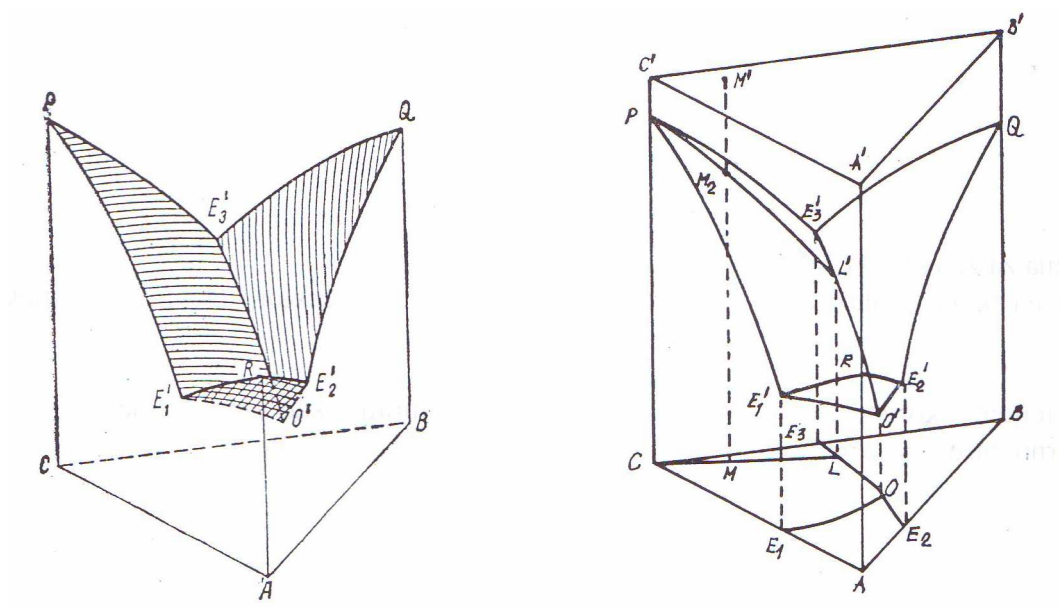
Kako se u praksi grafički prikaz ograničava na prikaz u ravnini, reducira se broj parametara koji se tijekom procesa mogu održavati konstantnim i koji iz tih razloga ne utječu ili neznatno utječu na stanje sustava.

Stoga se najčešće procesi provode kod konstantne temperature T i konstantnog tlaka P. Na taj način se reducira i broj veličina stanja sustava, a sustav se može prikazati u prostornom dijagramu. Za ovaj prostorni dijagram koristi se trostrana prizma, kojoj je baza jednakostranični trokut.

Vrhovi baze trostrane prizme tj. vrhovi jednakostraničnog trokuta predstavljaju čiste komponente toga trokomponentnog sustava.

Stranice trokuta su dvikomponentni sustavi. Točke unutar trokuta su trokomponentni sustavi.

Temperatura T kao treći parametar (kod jednakostraničnog trokuta uz poznate dvije stranice koje definiraju dvije komponente C_1 i C_2 , definirana je i treća C_3), nanosi se kao okomica na vrhove jednakostraničnog trokuta. Na taj način dobije se slika prostornog dijagrama za trokomponentni sustav, a što onda predstavlja prostornu izotermu, kao na sl.36a., a ako se ta prostorna izoterma ortogonalno projicira na bazu trostrane prizme, tj. jednakostranični trokut, dobit će se slika te projekcije kao na sl.36 b..



a) prostorna izoterma

b) prostorna izoterma i njena ortogonalna projekcija

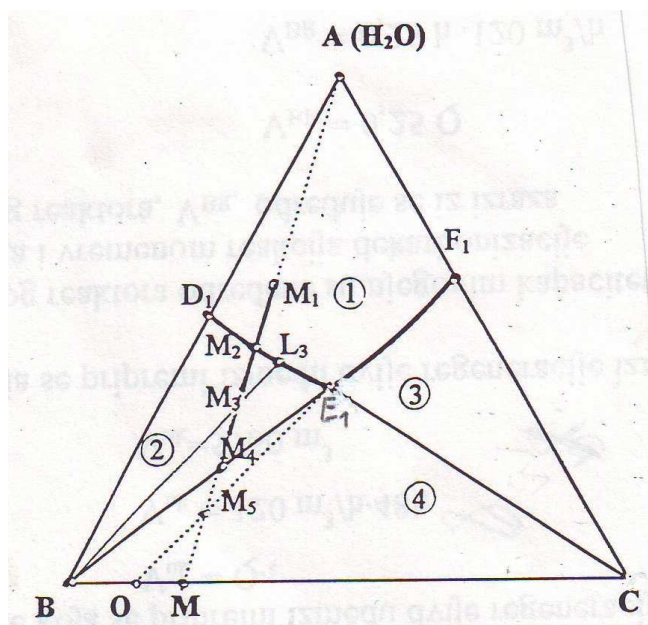
Sl. 36. Prostorna izoterma i njena ortogonalna projekcija kod jednog jednostavnog trokomponentnog reakcijskog sustava (voda + 2 soli sa zajedničkim ionom)

Ovakav jednakostranični trokut s izotermom topljivosti (ili više izoterma - paliterma) dostatan je za praćenje procesa otapanja i/ili kristalizacije (taloženja) i uspostave ravnoteže u ovakvim trokomponentnim sustavima (voda + 2 soli sa zajedničkim ionom).

Sastav stanja sustava u bilo kojoj točki ravnine u jednakostraničnom trokutu određuje se ili Gibbsovim pristupom, određivanjem najkraćih udaljenosti točke od stranica, gdje je suma tih udaljenosti jednaka visini jednakostraničnog trokuta ili Roseboom-ovim pristupom, tj. povlačenjem dužina paralelno sa stranicama nasuprot vrhova i očitavanjem vrijednosti na presjecištima stranica.

Ternarni sustavi voda (A) + dvije soli B i C, osim u jednakostraničnom trokutu mogu se prikazivati i pomoću pravokutnog trokuta te u pravokutnom koordinatnom sustavu s otvorenim koordinatama.

Proces kristalizacije reakcijskog sustava, (ako je isti grafički prikazan u jednakostraničnom trokutu), određenog stanjem u točki M_1 , koji se izvodi izotermnim isparivanjem iz nezasićene vodene otopine u takvom sustavu (voda + dvije soli sa zajedničkim ionom) i stanje toga sustava tijekom provedbe takvih procesa, karakteriziraju područja omeđena stranicama trokuta, izotermom topljivosti $D_1 E_1$ i F_1 te spojnicama vrhova trokuta B i C s eutoničnom točkom E, kao što je prikazano na sl.37.



Sl.37. Prikaz projekcije prostorne izoterme trokomponentnog sustava (H_2O + dvije soli sa zajedničkim ionom) s naznačenim područjima (poljima) stanja sustava, gdje je:
 1 – područje omeđeno točkama A D₁ E₁ F₁, područje nezasićenih otopina
 2 – područje B D₁ E₁, područje kristalizacije soli B
 3 – područje C E₁ F₁, područje kristalizacije soli C
 4 – područje B E₁ C, područje istovremene kristalizacije objiju soli, tj. soli B + C

Na danom grafičkom prikazu, vrhovi trokuta predstavljaju čiste komponente, a stranice dvokomponentne sustave, dok su točke u trokutu trokomponentni sustavi. Kvantitativnom obradom i primjenom pravila faza za određena ravnotežna stanja može se za zadani reakcijski sustav odrediti masene iznose nastalih i/ili izdvojenih faza (pojedinih soli, odnosno smjese soli) te vode koju treba ispariti da se postigne željeno stanje kao konačno stanje zadanog sustava provedbom procesa kristalizacije izotermnim isparivanjem.

Za općeniti primjer ternarnog sustava prikazanog u jednakostraničnom trokutu kao na sl. 37. vrijede sljedeći izrazi, koji proizlaze iz primjene “pravila poluge”.

Masa, m , isparene vode od stanja sustava u nezasićenom području (točka M₁) do točke zasićenja na ravnotežnoj krivulji (točka M₂) određuje se iz jednadžbe

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_2) = \frac{M_1 M_2}{M_1 A} \cdot m(\text{zas.otopine u } M_2)$$

Kako je masa zasićene otopine u M₂ jednaka masi sustava u M₂, to je

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_2) = \frac{M_1 M_2}{M_1 A} \cdot m(\text{sustava u } M_2)$$

Masa, m , isparene vode od stanja sustava u nezasićenom području (točka M₁) do točke sustava u području kristalizacije jedne od soli (točka M₃) određuje se iz jednadžbe

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_3) = \frac{M_1 M_3}{M_1 A} \cdot m(\text{sustava u } M_3)$$

gdje je

$$m(\text{ sustava u točki } M_3) = m(\text{ otopine u točki } M_3) + m(\text{ soli u točki } M_3)$$

Masa isparene vode od stanja sustava u nezasićenom području (točka M_1) do točke sustava kada se postiže stanje maksimalnog izdvajanja jedne iskristalizirane soli (točka M_4), dobije se iz jednadžbe

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_4) = \frac{M_1 M_4}{M_1 A} \cdot m(\text{sustava u } M_4)$$

gdje je:

$$m(\text{ sustava u točki } M_4) = m(\text{ otopine u točki } M_4) + m(\text{ soli u točki } M_4)$$

Tijekom isparivanja iz sustava isparava i gubi se samo voda kao otapalo, a sadržaj soli u njemu se ne mijenja , tj. ostaje konstantan.

Gubitkom vode stanje sustava mijenja se po pravcu koji prolazi vrhom A (čisto otapalo, voda) i točkom početnog sastava sustava M_1 , prema točki M, što omogućuje da se odredi masa sustava u bilo kojoj točki M_x na tom pravcu i to na osnovu sadržaja soli u njemu i masenog udjela w , soli u toj točki koji se odredi očitavanjem sastava u postignutom stanju sustava kod te točke M_x .

Masa, m , sustava u točki M_x može se tada odrediti na osnovu jednadžbe

$$m(\text{ sust.u točki } M_x) = \frac{\text{masa soli sadržana u početnom sustavu}}{\text{mas.udjel soli (sume soli) u točki sust.} M_x} = \frac{m(\text{ soli u početku})}{w(\text{ soli u } M_x)}$$

Masa istaložene i iskristalizirane soli kada se sustav nalazi u području kristalizacije jedne od soli npr. točka M_3 , biti će :

$$m(\text{iskrist. soli u } M_3) = \frac{M_3 L_3}{M_3 B} \cdot m(\text{otopine u } L_3)$$

gdje je

$$m(\text{ otopine u točki } L_3) = m(\text{ sustava u točki } M_3) - m(\text{ soli u točki } M_3)$$

i

$$m(\text{ otopine u točki } L_3) = m(\text{ otopine u } M_3)$$

Masa istaložene i iskristalizirane soli kada se sustav nalazi u stanju maksimalne mogućnosti izdvajanja te soli (točka M_4) biti će jednak

$$m(\text{ iskr. soli u } M_4) = \frac{M_4 E_1}{M_4 B} \cdot m(\text{ otopine u } E_1)$$

gdje je :

$$m(\text{ otopine u točki } E_1) = m(\text{ sustava u točki } M_4) - m(\text{ soli u točki } M_4)$$

a

$$m(\text{ otopine u točki } E_1) = m(\text{ otopine u točki } M_4)$$

Kada je sustav isparivanjem postigao stanje definirano točkom M_5 , tj. stanje kada se iz otopine izdvajaju obje soli kao krute faze, masa, m , tako istaloženih i iskristaliziranih soli određuje se iz izraza:

$$m(\text{ iskr. soli B+C u } M_5) = \frac{M_5 E_1}{M_5 O} \cdot m(\text{ otopine u } E_1)$$

Kako je masa otopine u E_1 jednaka masi otopine u točki M_5 to je

$$m(\text{iskr. soli B+C u } M_5) = \frac{M_5 E_1}{M_5 O} \cdot m(\text{otopine u } M_5)$$

gdje je:

$$m(\text{otopine u točki } M_5) = m(\text{sustava u } M_5) - m(\text{soli B i C u } M_5)$$

Masa isparene vode iz početnog sustava (točka M_1) do postizanja stanja gdje se kristalizira smjesa soli (točka M_5) biti će:

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_5) = \frac{M_1 M_5}{M_1 A} \cdot m(\text{sustava u } M_5)$$

Isto tako za zadani sustav kada je njegovo stanje definirano stanjem istovremene kristalizacije obiju soli (točka M_5) vrijedi i omjer da je:

$$\frac{\text{masa soli C u zajednickoj smjesi kod } M_5}{\text{masa soli B u zajednickoj smjesi kod } M_5} = \frac{OB}{OC}$$

Također za zadani sustav u svakom trenutku vrijedi i zakon o održanju mase, pa je npr. masa isparene vode od jednog do nekog drugog stanja sustava jednaka razlici masa sustava u tim stanjima (uz pretpostavku da isparava samo voda).

U slučaju procesa otapanja, kada sustav predstavlja određenu smjesu soli, koristi se isti fazni dijagram, samo što se tada polazi od sastava smjese soli, koja se nalazi na stranici trokuta, točka M .

Uvođenjem vode, dvokomponentni sustav prelazi u trokomponentni. Stanje sustava mijenja se po kanodi ili pravcu od točke M prema vrhu trokuta A , koji predstavlja čistu komponentu, vodu. Kada sustav dodavanjem vode postigne stanje označeno točkom M_5 , sastav smjese pokazuje točka O , a sastav otopine E_1 .

Daljnijim dodavanjem vode iz sustava sve više iščezava tj. otapa se kruta faza, sol C . Sastav smjese soli $B+C$ mijenja se od O prema B . Kada se doda toliko vode da sustav postigne stanje označeno točkom M_4 , iz sustava iščezava, tj. otopljena je sva sol C koja potpuno prelazi u otopinu. U sustavu zaostaje još dio neotopljene soli B i otopina koja je zasićena jednom i drugom soli i koja pokazuje sastav eutonične otopine E_1 .

Ako se u sustav i dalje uvodi voda, u sustavu se smanjuje iznos neotopljene soli B , otopina postaje nezasićena soli C , ali je i dalje zasićena sa soli B . Sastav otopine kreće se po izotermi od E_1 prema D_1 . Kada se potpuno otopi sol B , sustav postiže stanje označeno točkom M_2 u kojoj je otopina zasićena soli B , a nezasićena sa soli C . Daljnijim dodavanjem vode stanje sustava se mijenja od M_2 prema M_1 odnosno prema A i sustav se nalazi u području nezasićene otopine tj. iznad dijela izoterme $D_1 E_1$.

Masa vode koju treba dodati u sustav da se postigne određeno stanje sustava određuje se primjenom pravila poluge, a izračunava se za prikazani slučaj, primjenom izraza

$$m(\text{vode u točki } M_x) = \frac{MM_x}{M_x A} \cdot m(\text{sustava u točki } M)$$

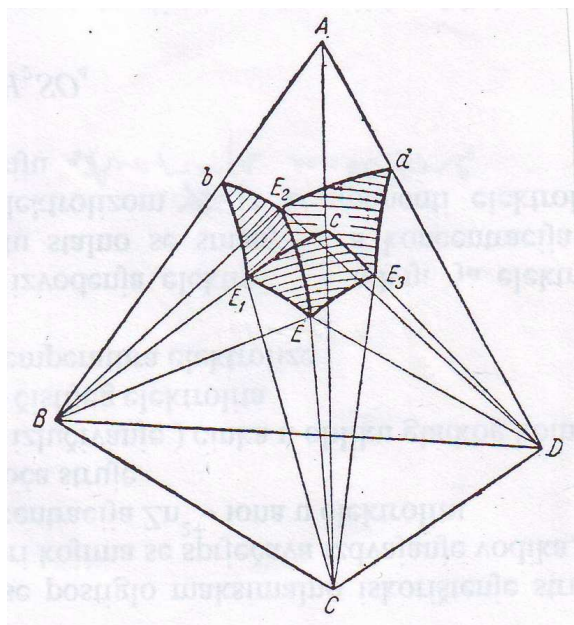
Masa zaostale smjese soli nakon dodavanja određenog iznosa vode u sustav, ako se stanje sustava nalazi još u području kristalizacije obiju soli tj. u području omeđenim točkama B, C i E_1 , npr. točka M_5 , određeno je izrazom

$$m(\text{smjese kod } M_5) = \frac{M_5 E_1}{M_5 O} \cdot m(\text{otopine kod } M_5)$$

Masa otopine kod M_5 određena je izrazom

$$m(\text{otopine kod } M_5) = [m(\text{sustava kod } M) + m(\text{vode kod } M_5) - m(\text{smjese kod } M_5)]$$

Za četverokomponentne sustave kao što su sustavi voda (A) + 3 soli B, C i D sa zajedničkim ionom prostorna slika sustava prikazuje se pomoću pravilnog tetraedra, kao na sl.38.



Sl.38. Prostorna izoterma jednog četverokomponentnog sustava prikazana u koordinatama pravilnog tetraedra

Vrhovi tetraedra odgovaraju čistim komponentama, točke na bridovima su dvokomponentni sustavi, a točke na ploham tetraedra (plohe su jednakostranični trokuti) predstavljaju trokomponentne sustave.

Točke unutar tetraedra su četverokomponentni sustavi.

Ako se u vrhu tetraedra A, nalazi voda, onda će na suprotnoj plohi tetraedra u istostraničnom trokutu B, C i D, ležati točke bezvodnih sustava iz te tri soli, soli B, C i D. Na ostalim ploham tetraedra su izoterme topljivosti dviju soli sa zajedničkim ionom.

Na prikazanoj slici pretpostavljen je i prikazan slučaj kada u četverokomponentnom sustavu nema dvostrukih soli ili kristalohidrata.

Točke b, c i d su točke topljivosti čistih komponenti soli B, C i D u vodi. Točke E_1 , E_2 i E_3 su eutonične točke trokomponentnih sustava.

Točka E unutar dijagrama je eutonična točka četverokomponentnog sustava, koja odgovara otopini koja je zasićena trima solima.

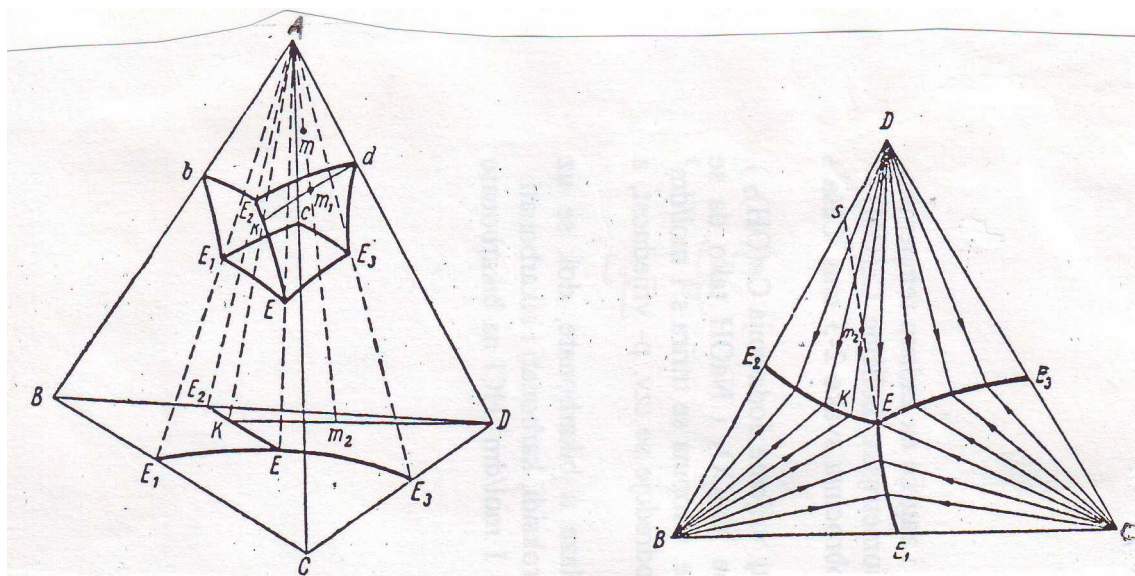
Eutonične linije (linije zasićenja) E_1E , E_2E i E_3E su linije zasićenja otopine s po dvjema solima.

Površine bE_1EE_2 , cE_1EE_3 i dE_2EE_3 odvajaju područje nezasićenih otopina od područja otopina zasićenih jednom od soli u krutoj fazi.

Točke unutar tetraedra, a koje čine piramidu čija je baza trokut BCD, a vrh točka E, odgovaraju smjesama eutonične otopine, E, s viškom soli B, C i D u krutoj fazi.

Unutar volumena kojega opisuju koordinate označene točkama: $CBEE_1$, $CDEE_3$ i $BDEE_2$ nalaze se sustavi, koji se sastoje iz otopina zasićenih s dvije soli i viška tih soli u krutoj fazi.

Za praktične potrebe proučavanja i obrade ovakvih četverokomponentnih sustava umjesto prostornih dijagrama koriste se također njihove ortogonalne projekcije na ravninu baze, kao što je prikazano na sl.39.



Sl.39. Ortogonalna projekcija jednog jednostavnog četverokomponentnog sustava na bazu pravilnog tetraedra

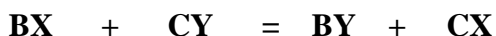
Na projekciji se vide izoterme kao i polja kristalizacije svake pojedinačne soli. U poljima kristalizacije povučene su "zrake kristalizacije", a strelicama je određen smjer kretanja figurativnih točaka solnog sastava otopina pri njihovom isparavanju. Figurativne točke na projekciji dijagrama izražavaju samo sastav soli u sustavu.

Izotermne krivulje E_1E , E_2E i E_3E predstavljaju ravnotežna stanja polja kristalizacije jedne soli prema ostale dvije.

Točka E je eutonična točka sustava, u kojoj je sustav zasićen sa sve tri soli sustava. Njen sastav se ne mijenja do potpunog isparivanja otopine.

Odnos soli B, C i D (sve tri soli) u toj posljednjoj fazi isparivanja nakon postizanja eutoničnosti sustava se ne mijenja i on ostaje stalan i jednak njihovom omjeru u eutoničnoj otopini.

Za jedan reakcijski, četverokomponentni sustav, kao što je sustav voda + dvije soli B i C bez zajedničkog iona, a kod kojih je moguća reakcija dvostruke izmjene i kod kojih se uspostavlja ravnoteža prikazana reakcijom



gdje su B i C- kationi, a X i Y- anioni, prostorna izoterma topljivosti ovog reakcijskog sustava predstavlja se pomoću pravilne kvadratne piramide, kao na sl.40. Baza ove piramide je kvadrat, a bočne strane su jednakostranični trokuti.

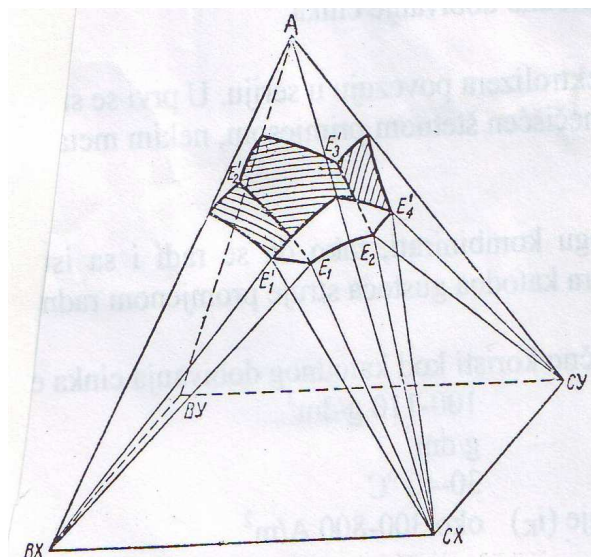
Figurativna točka, A, koja predstavlja vodu nalazi se na vrhu piramide, a točke četiri soli u vrhovima kvadrata tj. u vrhovima baze piramide.

Na svakoj stranici kvadrata (koji predstavlja ravninu baze) nalaze se sastavi sustava koji se sastoje od po dvije bezvodne soli koje imaju zajednički ion.

Na bočnim plohama piramide (ravnine jednakostraničnih trokuta) nalaze se izoterme trokomponentnih sustava, koji se sastoje od dvije soli sa zajedničkim ionom i vode. U ravnini baze piramide (kvadrata) nalaze se sastavi bezvodnih smjesa soli.

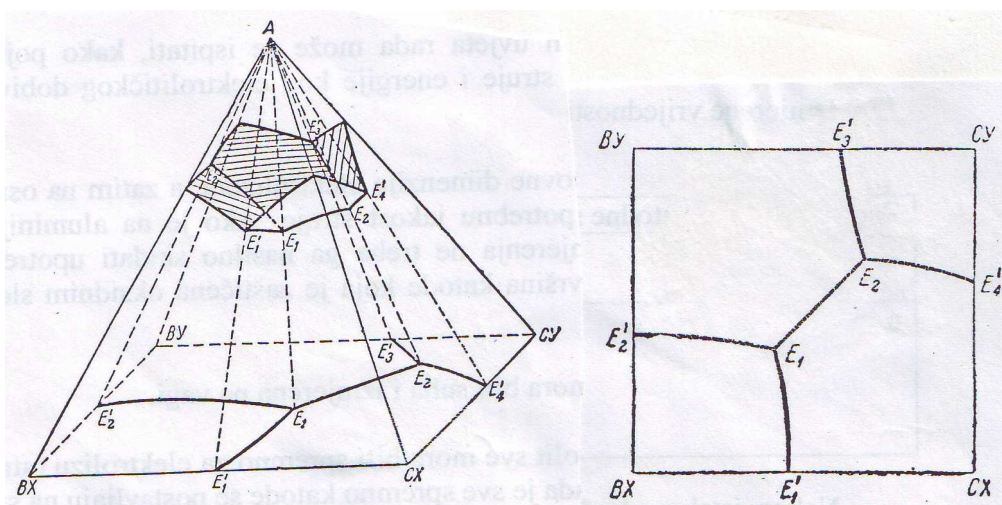
U prostornoj izotermi ovog sustava postoje dvije trojne eutonične točke i to; E_1 i E_2 , u kojima je otopina zasićena trima solima.

U slučaju općeg prikaza, kao na sl.40, u eutoničnoj točki, točki E_1 otopina je zasićena solima BX, CX i BY, a u točki E_2 , solima CX, CY i BY.



Sl.40. Prostorna izoterma jednog četverokomponentnog reakcijskog sustava u koordinatama pravilne kvadratne piramide

Točke koje leže na liniji E_1E_2 odgovaraju otopinama koje su zasićene solima CX i BY . Ortogonalnom projekcijom prostorne izoterme na bazu piramide, kao na sl.41., dobije se kvadratni dijagram, koji se u praksi koristi za obradu ovakvih sustava



Sl.41. Ortogonalna projekcija prostorne izoterme jednog četverokomponentnog reakcijskog sustava na bazu pravilne kvadratne piramide

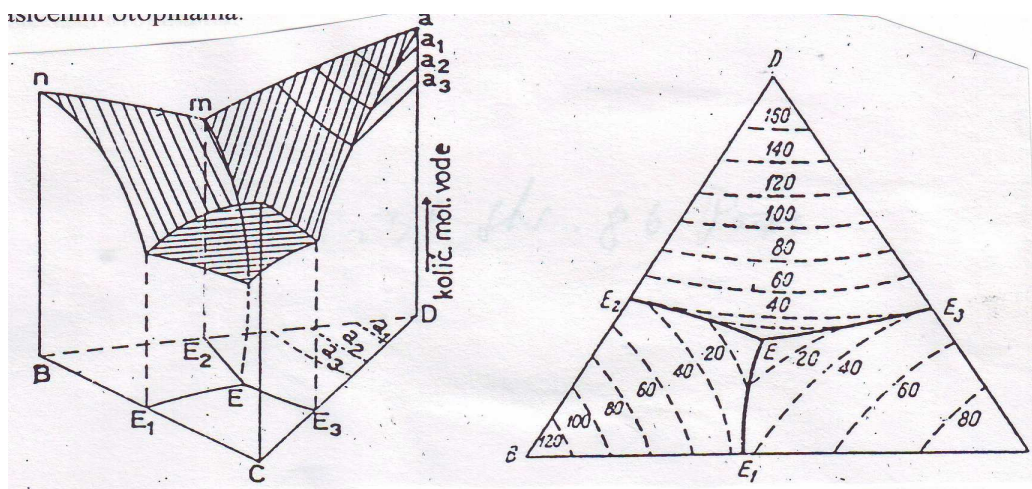
Točke topljivosti čistih soli poklapaju se s vrhovima kvadrata, tj. s točkama BX , CX , BY i CY , i nalazi se u vrhovima koje predstavljaju čiste soli BX , CX , DY i CY .

Dvojne eutonične točke E_1' , E_2' , E_3' i E_4' leže na stranicama kvadrata, a trojne eutonične točke E_1 i E_2 nalaze se unutar površine kvadrata.

Linije unutar kvadrata su linije istovremene kristalizacije soli čija se polja kristalizacije međusobno dodiruju.

Sve točke kvadratnog dijagrama daju samo sastav soli u sustavu, dok se sadržaj vode u sustavu ne može na ovakav način odrediti. Da bi se i to postiglo u kvadratni dijagram se moraju unijeti (ucrtati) i "izohidre" i konstruirati dijagram vode, kao na sl. 42.

Ordinate točaka koje leže na projekcijama točkova površina zasićenja toga dijagrama, odgovaraju Jänecke - ovim indeksima, tj. broju molova vode na 100 molova ukupne količine soli u zasićenim otopinama.



Sl.42. Prostorni dijagram vode i izohidre u ortogonalnoj projekciji četverokomponentnog sustava

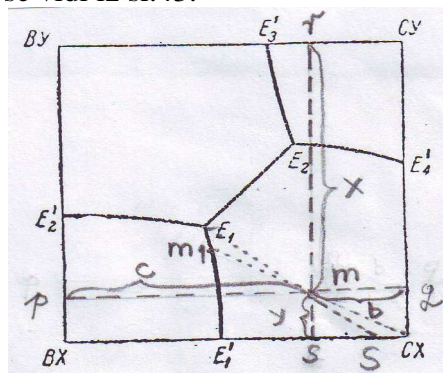
Sastav solne mase tih otopina predstavlja se odgovarajućim točkama na kvadratnom dijagramu.

Kvantitativna obrada četverokomponentnih sustava s dvostrukom izmjenom iona zasniva se na primjeni pravila poluge.

Kako vrhovi kvadrata predstavljaju čiste komponente, a stranice kvadrata odgovaraju dvokomponentnim sustavima soli, to točke koje se nalaze na stranici, BX - CX, odgovaraju smjesi soli koje sadrže anione X, a ne sadrže anione Y, jer se soli s anionom Y nalaze na stranici, BY- CY.

Uz pretpostavku da je količinska suma aniona jednaka količinskoj sumi kationa, tada je u točkama sustava koje leže na stranici kvadrata, BX- CX, ion X jednak 100,0 %, a ion Y jednak 0,0 %, što analogno vrijedi i za stranicu, BY- CY, gdje je Y= 100,0 %, a X= 0,0 %.

Točke unutar površine kvadrata odgovaraju sustavima gdje postoje ioni X i ioni Y. Količine pojedinih iona u površini kvadrata određuju se primjenom pravila poluge, a njihova vrijednost je obrnuto proporcionalna razmaku od točkova stanja sustava do odgovarajućih stranica kvadrata, kao što se vidi iz sl.43.



Sl.43. Ortogonalna projekcija prostorne izoterme jednog četverokomponentnog reakcijskog sustava na bazu pravilne kvadratne piramide s principom kvantitativne obrade primjenom pravila poluge

Ako je količinski udio aniona: $X = x$, a $Y = y$, a kationa: $B = b$ i $C = c$. Tada je

$$b + c = x + y = 100 \%$$

Tako npr. za stanje sustava označeno točkom "m" kao na slici vrijedi da je

$$\frac{\text{kolicina iona } Y}{\text{kolicina iona } X} = \frac{s \cdot m}{r \cdot m} = \frac{y}{x}$$

odnosno

$$\frac{\text{kolicina iona } B}{\text{kolicina iona } C} = \frac{y \cdot m}{p \cdot m} = \frac{b}{c}$$

Na osnovu toga može se izračunati ionski sastav iz jedne od jednadžbi

$$b + c = 100 \% \Rightarrow b = 100 - c$$

ili

$$x + y = 100 \% \Rightarrow x = 100 - y$$

Ako je poznat ionski sastav sustava može se odrediti i njegov solni sastav (sastav soli) uz odgovarajući pristup i pretpostavku da je suma molnih udjela svih soli u sustavu 100 %.

Tada se svaku sol može izraziti kao dio toga sustava, što predstavlja Jänecke - ove indekse, tj. broj molova svake soli na 100 molova svih soli.

Ako se proces kristalizacije izotermnim isparivanjem vode u ovakvom reakcijskom sustavu s dvostrukom izmjenom, prati pomoću kvadratnog dijagrama kao na slici polazi se od nezasićene otopine nekog određenog početnog sastava.

Ta točka, točka m, se nalazi u prostornom dijagramu, unutar dimenzija ograničenih plohama pravilne kvadratne piramide.

Izotermnim isparivanjem položaj ove točke odnosno položaj njene projekcije u bazi piramide-kvadrata, neće se mijenjati tj. neće se pomicati na dijagramu sve dok otopina ne postane zasićena s jednom od soli (u prikazanom slučaju sol CX, točka **m** koja se nalazi u polju kristalizacije CX). Daljnjim isparivanjem otopina postaje prezasićena sa soli CX, koja se izdvaja, ali je nezasićena ostalim solima.

Tim isparivanjem sve više kristalizira soli CX, a točka solne mase se pomiče po "zraci kristalizacije" (pravac iz vrha CX prema m) od **m** prema **m₁**.

U točki **m₁** uz kristaliziranu sol CX te njenu zasićenu otopinu, otopina postaje zasićena i sa soli BX. (Točka **m₁** nalazi se na ravnotežnoj krivulji $E_1 - E_1'$ koja dijeli polja kristalizacije soli CX i BX.)

Daljnjim uklanjanjem vode iz sustava, tj. isparivanjem, istovremeno se izdvajaju i sol CX i sol BX, a otopina je zasićena i jednom i drugom soli. Točka solne mase otopine se pomiče po liniji m_1E_1 , a sastav iskristaliziranih soli tj. taloga se mijenja niz odsječak **CX-S**.

Kada otopina postane eutonična, a točka njene solne mase postigne položaj u **E₁**, tada je sastav iskristaliziranih soli **CX** i **BX** određen točkom **S**.

Daljnjim isparivanjem eutonične otopine E_1 , uz kristalizirane soli CX i BX, kristalizira i sol BY. Ove tri soli koje sada istovremeno kristaliziraju, kristaliziraju u takvom odnosu u kakvom se nalaze u otopini.

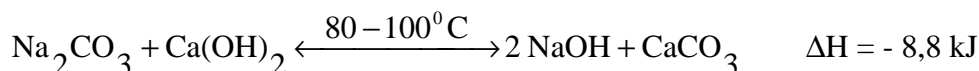
Sastav otopine se dalje ne mijenja sve do kraja kristalizacije, tj. sve dok u sustavu ima vode. Sastav iskristaliziranih soli, tj. sastav taloga se mijenja od **S** do **m**.

Na kraju kristalizacije kada je sva voda isparila zaostaje smjesa soli čiji se sastav poklapa s točkom solne mase sustava u **m**.

REAKCIJE DVOSTRUKE IZMJENE U ČETVEROKOMPONENTNOM REAKCIJSKOM SUSTAVU S DVIJE SLABO TOPLJIVE SOLI KOJE NEMAJU ZAJEDNIČKI ION

KAUSTIFIKACIJA SODE I DOBIVANJE NAOH

Ovaj proces, proces kaustifikacije provodi se s ciljem dobivanja lužine, NaOH, polazeći od Na₂CO₃ koja zaostaje kod procesa raščinjavanja boksita i dobivanja glinice, Al₂O₃. Proces se može opisati reakcijom dvostruke izmjene



Za ovaj četverokomponentni heterogeni reakcijski sustav i uspostavu ravnoteže u njemu vrijede osnovna načela koja vrijede za sve sustave, voda (A) + dvije soli B i C koje nemaju zajedničke ione.

Reakcija kaustifikacije je povratna i egzotermna, reakcija pa je za postizanje najpovoljnijeg iskorištenja ovaj proces potrebno sagledati kroz uvjete realizacije ravnoteže utjecajem početnih koncentracija reaktanata, topljivosti reaktanata i produkata reakcije te temperature.

U ovom procesu događa se reakcija dvostruke izmjene s dvije teško topljive soli i to Ca(OH)₂ i CaCO₃.

Konstanta ravnoteže može se prikazati jednadžbom

$$K_c = \frac{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{NaOH}]^2}{[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot [\text{Na}_2\text{CO}_3]}$$

Reakcija se zasniva na bitno različitim vrijednostima produkta topljivosti Ca(OH)₂ i CaCO₃ s ionskim vrstama Ca²⁺, CO₃²⁻ i OH⁻. Kod procesa kaustifikacije uvijek se stvaraju kruti talozi Ca(OH)₂ i CaCO₃.

Koncentracije neotopljenog Ca(OH)₂ i CaCO₃ koji se nalaze u ravnoteži s otopljenim ionima proizlazi iz reakcija



Ca(OH)₂ je puno topljiviji od CaCO₃, a njihova topljivost ovisi o sastavu otopine i o temperaturi.

Ako se izraz za konstantnu ravnotežu reakcije kaustifikacije prikaže kao

$$K' = K_c \cdot \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{[\text{CaCO}_3]} = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{Na}^+]^2 [\text{OH}^-]^2}{[\text{Na}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

proizlazi, da koncentracijska konstanta K' ovisi o koncentraciji OH⁻ i CO₃²⁻ iona u otopini.

Ca(OH)₂ se otapa sve dok koncentracija [OH⁻] i [Ca²⁺] ne dostigne takvu vrijednost da je prekoračena konstanta produkta topljivosti K₁. Isto vrijedi i za topljivost CaCO₃.

Na početku procesa kaustifikacije koncentracija karbonatnih iona je visoka u odnosu na koncentraciju hidroksilnih iona, tako da je prekoračena konstanta produkta topljivosti K₂ za kalcijev karbonat te se on izdvaja kao talog iz sustava, što pomiče reakciju u željenom smjeru.

Međutim napredovanjem procesa raste koncentracija OH^- - iona uslijed stvaranja NaOH, što smanjuje topljivost kalcij - hidroksida.

Daljnijim napredovanjem reakcije razlike u topljivosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 su sve manje, te u ravnotežnom stanju njihove koncentracije su izražene novom konstantom K_3

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{-2}]}$$

U vezi s ravnotežom je i prinos, P, ili iskorištenje na lužini, η , što pokazuje odnos između dobivene količine lužine i unijete količine sode, a može se prikazati kao:

$$P = \eta = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{-2}]}$$

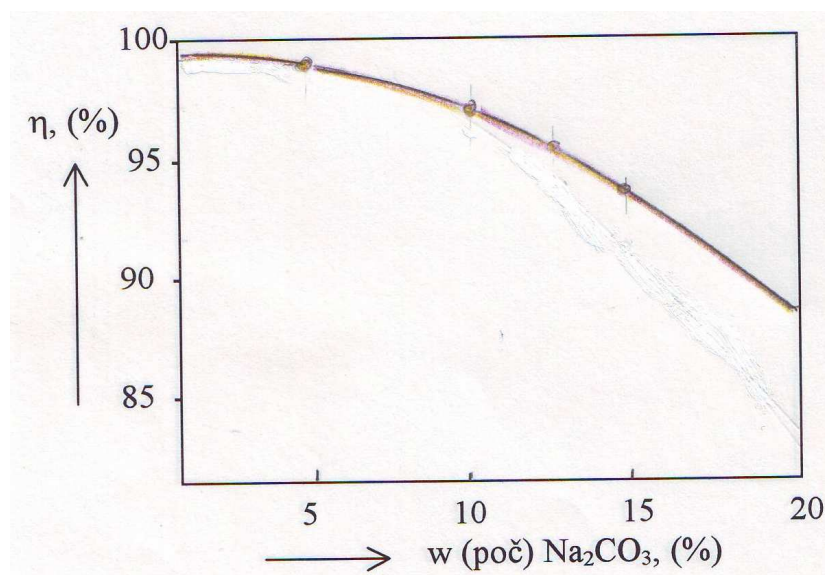
odnosno

$$\eta = \frac{K_3}{[\text{OH}^-]}$$

Iz prikazanog izraza za iskorištenje na lužini, η , razvidno je da će prinos odnosno iskorištenje, biti utoliko veće, ukoliko je manja koncentracija NaOH pri konverziji, odnosno manja početna koncentracija Na_2CO_3 .

Tako npr. kod početne koncentracije sode u otopini od 2 %, konverzija u lužinu je 99,3 %, a kod 20 % je 91,0 %.

Ovisnost iskorištenja na lužini, NaOH, u funkciji početne koncentracije sode, Na_2CO_3 , prikazana je na sl.44.



Sl.44. Ovisnost iskorištenja na lužini, NaOH, o početnoj koncentraciji kod kaustifikacije sode

Iz grafičkog prikaza, slike, vidi se da bi iskorištenje pretvorbe Na_2CO_3 u NaOH bilo najpovoljnije i iznosilo bi $\eta = 97-98\%$ ako bi se radilo s početnom koncentracijom Na_2CO_3 od $w = 6-7\%$.

Međutim takvim radom trebalo bi ispariti dva puta više vode u odnosu na uvjete kada se koristi 10-12 % otopina Na_2CO_3 pri čemu je $\eta = 96-97\%$, što bi svakako bilo neekonomično.

Zbog toga se u praksi i radi s početnom otopinom sode od 10- 20 % (najčešće 10- 12 %) i s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u obliku vapnenog mlijeka kojega se dodaje u suvišku od oko 10 %, uz intenzivno miješanje.

Reakcija kustifikacije je egzotermna pa povišenje temperature ne pogoduje pomicanju reakcije u željenom smjeru.

Osim toga s povišenjem temperature konstanta ravnoteže se smanjuje zbog smanjivanja topljivosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tako da se bolje iskorištenje dobije kod nižih temperatura.

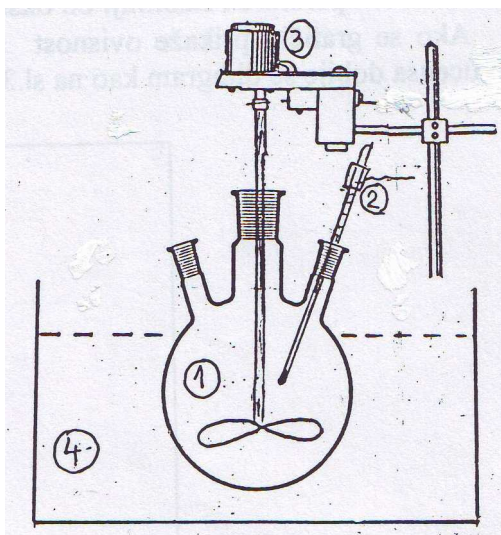
Međutim, kako je ova reakcija vrlo spora, proces se ipak provodi kod temperature od 80-100 °C, radi brže uspostave ravnoteže. Povišena temperatura sprječava nastajanje sitnozrnatog taloga CaCO_3 koji adsorbira znatne količine lužine, što bi predstavljao gubitak na iskorištenju.

VJEŽBA

LABORATORIJSKA IZVEDBA PROCESA KAUSTIFIKACIJE SODE I DOBIVANJE LUŽINE, NAOH

Kaustifikacija se laboratorijski vrši u zatvorenoj trogloj staklenoj tikvici (1), koja je opskrbljena kontaktnim termometrom (2) i električnom miješalicom (3).

Tikvica je uronjena u termostatsku uljnu kupelj (4) s termoregulacijom. Na taj način je omogućeno točno podešavanje temperature i lako uzimanje uzoraka za analizu. Aparatura za izvođenje procesa kaustifikacije shematski je prikazana na sl.44.



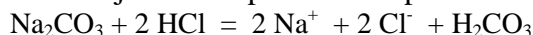
Sl.44. Shematski prikaz aparature za provedbu procesa kaustifikacije sode

Priredi se vodena otopina Na_2CO_3 zadanog sadržaja sode u otopini, tj zadane koncentracije γ , otapanjem krutog tehničkog Na_2CO_3 , u 350 cm^3 vode.

Ovoj se otopini odredi stvarni sastav Na_2CO_3 , tako da se od pripremljene otopine, otpipetira 5 cm^3 otopine i titrira s $1,0 \text{ mol/dm}^3$ HCl uz metilorange kao indikator .

Iz potrošenog volumena, cm^3 , $1,0 \text{ mol/dm}^3$ HCl za titraciju uz metilorange, tj. m-vrijednosti, odredi se stvarna koncentracija sode.

Priprema i izračunavanje sastava početne otopine sode temelji se na reakciji



Iz čega proizlazi da je stvarna koncentracija početne otopine

$$(\text{w} \%) \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\frac{1}{2} \cdot m \cdot c \cdot 106 \cdot 100}{V \cdot \rho} = \frac{m \cdot c \cdot 0,053 \cdot 100}{5 \cdot 1} = \frac{m \cdot c \cdot 0,053 \cdot 100}{5}$$

gdje je:

m - volumen utrošenog sredstva za titraciju

c - množinska koncentracija sredstva za titraciju

V - volumen ispitivane otopine

ρ - gustoća ispitivane vodene otopine (za razrijeđene vodene otopine u praktičnim tehnološkim proračunima može se uzeti da je ρ = konst. = 1,00 i često se kao brojčana vrijednost i ne piše)

U tikvicu za kaustifikaciju ulije se 300 cm³ otopine sode i zagrije na zadanu temperaturu 80-100 °C. Priredi se vapneno mlijeko razmuljivanjem stehiometrijske količine Ca(OH)₂ u 50cm³ vode, uz zadani višak i dodaje otopini sode u malim obrocima svake 2-3 min. Čaša s vapnom se na kraju ispere s 10 cm³ destilirane H₂O. Uključi se miješalica i zabilježi vrijeme početka reakcije, tj. vrijeme dodavanja Ca(OH)₂. U određenim intervalima, svakih 15 minuta određuje se Na₂CO₃ i NaOH tako da se isključi miješanje i otpipetira po 5 cm³ bistrre reakcijske otopine. Otopina se titrira s 1 mol/dm³ HCl uz indikatore. Titracijom uz fenolftalein kao indikator određuje se tzv. p-vrijednost, a titracijom uz metiloranž, određuje se tzv. m- vrijednost.

Uz fenolftalein se titrira hidroksid i karbonat do bikarbonata, dok se uz metiloranž (ako se titrira iz istog uzorka) dalje titrira bikarbonat. Ako se titracija izvodi uz indikatore za svaki indikator iz posebnog uzorka tada se uz m titrira hidroksid, karbonat i bikarbonat, tj. potpuno se titriraju hidroksidi, karbonati i bikarbonati. Razlika m i p vrijednosti, tj. (m – p) predstavlja utrošak 1 mol/dm³ HCl na bikarbonate koji su nastali prilikom titriranja karbonata. NaOH se računa prema izrazu:

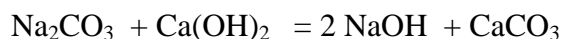
$$(\text{w} \%) \text{NaOH} = \frac{(2p - m) \cdot c \cdot 0,04 \cdot 100}{V \cdot \rho} = \frac{(2p - m) \cdot c \cdot 0,04 \cdot 100}{5 \cdot 1} = \frac{(2p - m) \cdot c \cdot 0,04 \cdot 100}{5}$$

a Na₂CO₃ računa se prema izrazu:

$$(\text{w} \%) \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{2(m - p) \cdot 0,053 \cdot 100}{V \cdot \rho} = \frac{2(m - p) \cdot 0,053 \cdot 100}{5 \cdot 1} = \frac{2(m - p) \cdot 0,053 \cdot 100}{5}$$

Da se odredi stupanj kaustifikacije potrebno je odrediti teoretski iznos NaOH iz početne koncentracije Na₂CO₃ i stvarno nastai tijekom kaustifikacije, tj. za određeno vrijeme kaustificiranja.

Teoretski nastali NaOH koji odgovara Na₂CO₃ prema reakciji



je

$$n(\text{NaOH})_{\text{teor}} = \frac{(\text{w}\%) \text{Na}_2\text{CO}_3}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{(\text{w} \%) \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2}{106} \text{ mola}$$

a praktično nastali, koji je određen analizom reakcijske otopine je

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(\text{w}\%) \text{NaOH}}{M(\text{NaOH})} = \frac{(\text{w} \%) \text{NaOH}}{40} \text{ mola}$$

Prema tome

$$\eta = \frac{n(\text{NaOH})_{\text{stv}}}{n(\text{NaOH})_{\text{teor}}}$$

Na osnovu dobivenih vrijednosti za nastalu NaOH, tijekom vremena grafički se odredi vremensko napredovanje reakcije i vrijeme uspostave ravnoteže, kao i moguće iskorištenje procesa kaustifikacije za zadane uvjete.

Kada se postigne maksimalni iznos NaOH uspostavljena je ravnoteža, proces kaustifikacije se prekida i nastavlja s odjeljivanjem nastalog produkta iz reakcijske smjese, te završnom obradom do konačnog produkta, natrijeve lužine, određene kakvoće i karakteristika.

Primjer proračuna za određivanje stupnja kaustifikacije sode i primjer primjene faznog dijagrama za praćenje procesa otapanja ili kristalizacije u heterogenom reakcijskom sustavu

Primjer: Kaustifikacija sode

Neka je proces kaustifikacije sode proveden kod zadanih uvjeta $T = 80^{\circ}\text{C}$ pri čemu je početna koncentracija sode iznosila $w = 10,5\%$. a vapno je dodano u 5%-tnom višku. Tijekom kaustifikacije analizirana je reakcijska otopina i nađene su vrijednosti nastalog NaOH , kako je prikazano u tablici 10.

Tablica 10.

Vrijeme Kaustifikacije (min)	p- vrijednost cm^3 1,0 mol/dm ³ HCl	m-vrijednost cm^3 1,0 mol/dm ³ HCl	(w %) NaOH	η (%)
15	9,20	9,75	6,92	87,40
30	9,30	9,70	7,12	89,90
45	9,45	9,70	7,36	92,93
60	9,55	9,70	7,52	94,95
75	9,70	9,75	7,72	97,55
90	9,65	9,75	7,64	96,46

Na osnovu dobivenih vrijednosti analize reakcijske otopine odredite:

- Vrijeme kada je uspostavljena ravnoteža u reakcijskom sustavu u kojem se proveo postupak kaustifikacije
- Koliki je stupanj iskorištenja kada je uspostavljena ravnoteža

Rješenje:

- Na osnovu p- i m-vrijednosti za svako vrijeme mjerenja, odredi se nastala NaOH

$$(w\%) \text{NaOH} = \frac{(2p - m) \cdot c \cdot 0,04 \cdot 100}{5 \cdot \rho}$$

za vrijeme $t = 15 \text{ min}$

$$(w\%) \text{NaOH} = \frac{(2 \cdot 9,20 - 9,75) \cdot 1 \cdot 0,04 \cdot 100}{5 \cdot 1}$$

$$w(\text{NaOH}) = 6,92\%$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{stv}} = \frac{(w\%) \text{NaOH}}{40} = \frac{6,92}{40} \text{ mola}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{stv}} = 0,173 \text{ mola}$$

Teoretski NaOH koji je mogao nastati da je sva soda prešla u lužinu određen je kao

$$n(\text{NaOH})_{\text{teor}} = \frac{(w\%) \text{Na}_2\text{CO}_3}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{(w\%) \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2}{106} \text{ mola}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{teor}} = \frac{(w\%) \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2}{106} = \frac{10,5 \cdot 2}{106} \text{ mola}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{teor}} = 0,198 \text{ mola}$$

Teoretski NaOH koji je mogao nastati da je sva soda prešla u lužinu iznosi 0,198 mola

Iskorištenje procesa kaustifikacije određuje se kao

$$\eta = \frac{n(\text{NaOH})_{\text{stv}}}{n(\text{NaOH})_{\text{teor}}} = \frac{0,173}{0,198} \cdot 100$$

$$\eta = 87,40 \%$$

Iskorištenje procesa kaustifikacije za vrijeme $t = 15$ min iznosi 87,40 %

Na isti način odrede se vrijednosti iskorištenja za sva ispitivana vremena i dobiju se vrijednosti prikazane u tablici.

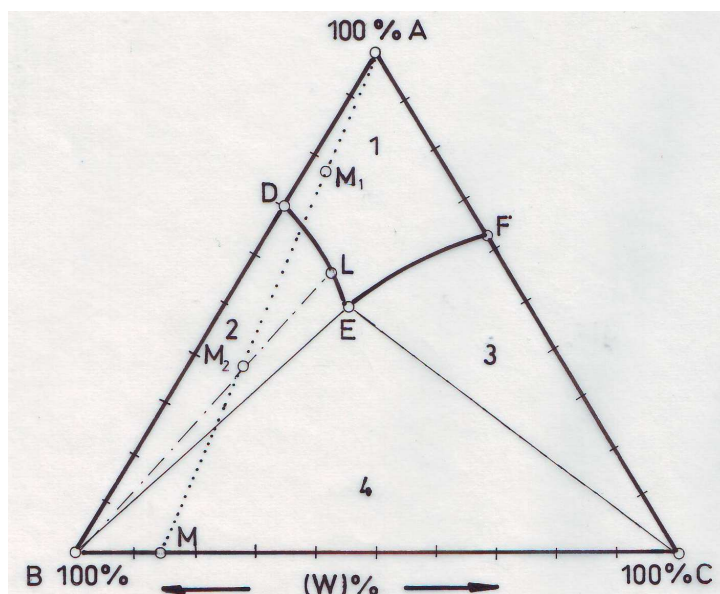
Kada $\eta = f(t)$ postane konstantno ili počne opadati, uspostavljena je ravnoteža i tada treba prekinuti postupak. To je i maksimalno iskorištenje koje se može postići u tom postupku pri zadanim uvjetima rada.

Na osnovu rezultata vrijeme kada je uspostavljena ravnoteža iznosi 75 min.

b) Maksimalno iskorištenje kod provedene kaustifikacije je 97,55%

Primjer 2. Primjena faznog dijagrama u procesima otapanja i kristalizacije

A) Zadan je reakcijski sustav, kao trokomponentni sustav voda + dvije soli sa zajedničkim ionom u kojem se provodi proces kristalizacije, a njegova izoterma topljivosti prikazana u faznom dijagramu voda A - sol B - sol C na slici 45.



Sl. 45. Fazni dijagram s izotermom topljivosti reakcijskog sustava voda A - sol B - sol C

Ako je početna masa zadanog sustava 100 tona ,a njegov sastav pokazuje $w(\text{H}_2\text{O}) = 75\%$,
 $w(\text{B}) = 20\%$ i $w(\text{C}) = 5\%$.

Odredite:

- Pojedinačna karakteristična područja u faznom dijagramu (Spojite vrhove trokuta B i C s točkom E) i označite ih s objašnjenjem značenja svakog od njih.
- Odredite stanje sustava koje će isti postići ako se iz njega izotermno ispari toliko vode da sustav postigne stanje označeno točkom M_2 .
- Iznos isparene vode
- Ako se sustav nalazi u području kada dolazi do kristalizacije , koja sol kristalizira i koliki je iznos tako kristalizirane soli.

Rješenje:

- Ako se karakteristične točke faznog dijagrama, točka E međusobno spoji s vrhovima B i C. dobiju se karakteristična područja označena kao
 - područje omeđeno točkama A D E F, područje nezasićenih otopina
 - područje B D E, područje kristalizacije soli B
 - područje C E F, područje kristalizacije soli C
 - područje B E C , područje istovremene kristalizacije obiju soli, tj. soli B + C
- Ako iz sustava isparava voda, stanje sustava se mijenja po pravcu koji se dobije spajanjem točke početnog stanja M_1 s vrhom A (čista voda) . Po tom pravcu od M_1 prema M vrši se promjena isparivanjem. Kako se stanje sustava mijenja isparivanjem vode (sustav se sve više i više koncentrira) i kad sustav postigne stanje u točki M_2 , on se nalazi u području kristalizacije soli B.
- Masa isparene vode koju je sustav izgubio da bi postigao stanje određeno točkom M_2 bit će

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_2) = \frac{M_1 M_2}{M_1 A} \cdot m(\text{ sustava u } M_2)$$

Iz dijagrama izmjerene dužine $M_1 M_2 = 37 \text{ mm}$, a $M_1 A = 23 \text{ mm}$

$$m(\text{sustava u točki } M_2) = \frac{\text{masa soli u početnom sustavu}}{\text{maseni udio (w) soli u toj točki } M_2} = \frac{m(\text{ soli u pocetku})}{w(\text{ soli u } M_2)}$$

Masa soli B u početku je

$$m(\text{ soli B }) = 100000 \text{ kg} \cdot 0,20 = 20000 \text{ kg ili } 20,0 \text{ tona}$$

$$m(\text{ soli C }) = 100000 \text{ kg} \cdot 0,05 = 5000 \text{ kg ili } 5,0 \text{ tona}$$

Ukupna masa soli u početnom sustavu je 25000 kg

Iz dijagrama se odredi udio svake soli, pa je $w(\text{B})_2 = 0,53$ i $w(\text{C})_2 = 0,10$

$$m(\text{sustava u točki } M_2) = \frac{25000}{0,53 + 0,10} = \frac{25000}{0,63} = 39682,54 \text{ kg}$$

$$m(\text{sustava u točki } M_2) = 39682,54 \text{ kg}$$

Prema tome, masa vode koja je isparila od točke M_1 do točke M_2

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_2) = \frac{37}{23} \cdot 39682,54$$

$$m(\text{isp.vode od } M_1 \text{ do } M_2) = 60317,50 \text{ kg}$$

Isto tako masa isparene vode je:

$$m(\text{isp. vode}) = m(\text{sustava u poč.}) - m(\text{sustava u } M_2)$$

$$m(\text{isp. vode}) = 100000 - 39682,54 = 60317,46 \text{ kg}$$

jer iz sustava je isparila samo voda.

d) Kako se sustav nakon isparivanja vode nalazi u području kristalizacije soli B, to ona i iskristalizira

Masa iskristalizirane soli B određuje se iz

$$m(\text{iskrist. soli u } M_2) = \frac{M_2L}{M_2B} \cdot m(\text{otopine u L})$$

$$M_2L = 23 \text{ mm i } M_2B = 42 \text{ mm}$$

Kako je

$$m(\text{ otopine u točki L}) = m(\text{ sustava u točki } M_2) - m(\text{ soli u točki } M_2)$$

to je

$$m(\text{iskrist. soli u } M_2) = \frac{M_2L}{M_2B} \cdot m(\text{sustava u } M_2 - m(\text{ soli u točki } M_2))$$

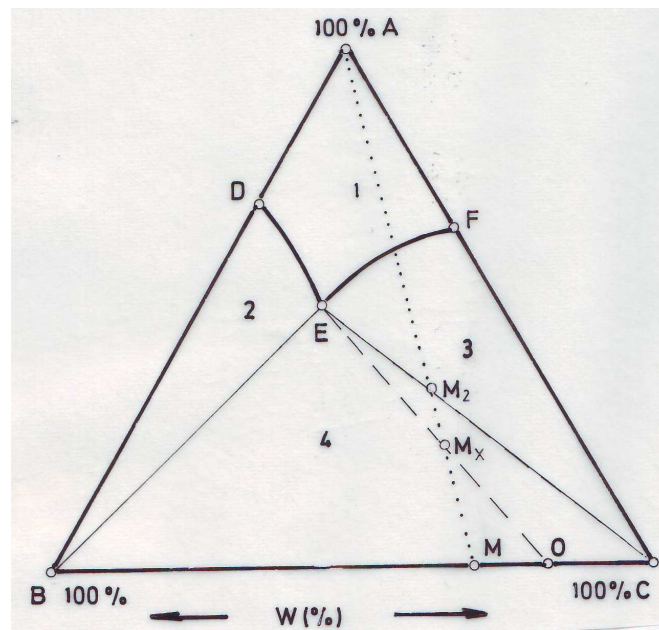
$$m(\text{iskrist. soli u } M_2) = \frac{23}{42} \cdot [(39682,54 - m(\text{ soli u točki } M_2))]$$

$$1,5476 m(\text{iskrist. soli u } M_2) = 0,5476 \cdot 39682,54$$

$$m(\text{iskrist. soli u } M_2) = 14042 \text{ kg}$$

Masa iskristalizirane soli B iznosi 14042 kg

B) Zadan je reakcijski sustav, kao trokomponentni sustav voda + dvije soli sa zajedničkim ionom u kojem se provodi proces otapanja, a njegova izoterma topljivosti prikazana je u faznom dijagramu voda A - sol B - sol C na slici 46.



Sl. 46. Fazni dijagram s izotermom topljivosti reakcijskog sustava voda A - sol B - sol C

Ako je početna masa zadanog sustava 10 tona smjese soli a njegov sastav pokazuje, $w(B) = 30\%$ i $w(C) = 70\%$.

Odredite:

- Pojedinačna karakteristična područja u faznom dijagramu (Spojite vrhove trokuta B i C s točkom E) i označite ih s objašnjenjem značenja svakog od njih.
- Koliko vode treba dodati u zadanu smjesu soli da se u njoj potpuno otopi jedna od njih, opišite stanje sustava u toj točki i označite tu točku
- Ako u sustav ne dodate iznos određen pod b), već dodate 50% toga iznosa, odredite stanje sustava koje isti postiže i odredite tu točku, označite je kao M_x .
- Ako se sustav kad postigne stanje u M_x filtrira, odredite masu neotopljenog sustava i njegov sastav nakon sušenja.

Rješenje:

- Ako se karakteristične točke faznog dijagrama, točka E međusobno spoji s vrhovima B i C. dobiju se karakteristična područja označena kao

1 – područje omeđeno točkama A D E F, područje nezasićenih otopina

2 – područje B D E, područje kristalizacije soli B

3 – područje C E F, područje kristalizacije soli C

4 – područje B E C, područje istovremene kristalizacije obiju soli, tj. soli B + C

- Ako se zadana točka početnog stanja sustava, točka M spoji s vrhom A (čista voda) taj pravac definira put promjena koje se događaju uvođenjem vode u njega, tj. otapanjem. Dakle, uvođenjem vode u sustav, sustav se mijenja po "konodi" prema vuhu A. Kada se u sustav doda toliko vode da je u njemu potpuno otopljena jedna od soli, sustav postiže stanje označeno točkom M_2 (na slici), koja se nalazi na granici područja 3 i 4, tj. na granici između područja kristalizacije soli C i smjese soli B+C.

Masa vode koju u sustav treba dodati da se postigne stanje u točki M_2 određuje se iz

$$m(\text{vode od } M \text{ do } M_2) = \frac{MM_2}{M_2A} \cdot m(\text{sustava u } M)$$

$$MM_2 = 30 \text{ mm} \quad \text{i} \quad M_2A = 56 \text{ mm}$$

$$m(\text{vode od } M \text{ do } M_2) = \frac{30}{56} \cdot 10000$$

$$m(\text{vode od } M \text{ do } M_2) = 5357,20 \text{ kg}$$

Da se otapanjem postigne stanje sustava određeno točkom M_2 , u sustav treba dodati 5357,20 kg vode.

- Ako se u sustav ne doda 5357,20 kg vode, već 50% od tog iznosa, tj. 2678,60 kg, sustav će se naći na putu između točaka M i M_2 i to u točki M_x .

Da se odredi ova točka sustava, točka M_x , treba odrediti sastav sustava u toj točki jer se zna masa sustava.

Masa sustava u točki M_x je

$$m(\text{sustava u } M_x) = m(\text{sustava u početku}) + m(\text{dodane vode})$$

$$m(\text{sustava u } M_x) = 10000 + 2678,60 = 12678,60 \text{ kg}$$

$$m(\text{sustava u } M_x) = 12678,60 \text{ kg}$$

Kako je sustav u početku (suha smjesa soli B + C) sadržavao $w(B) = 30\%$ i $w(C) = 70\%$, odnosno

$$m(\text{soli B}) = 3000 \text{ kg} \quad \text{i} \quad m(\text{soli C}) = 7000 \text{ kg}$$

Udio svake soli, sada u sustavu s vodom, u točki M_x , bit će

$$w(B \text{ u } M_x) = \frac{m(B)_{\text{poč}}}{m(\text{sustava u } M_x)} \cdot 100 = \frac{3000}{12678,60} \cdot 100 = 23,66\%$$

$$w(B \text{ u } M_x) = 23,66\%$$

$$w(C \text{ u } M_x) = \frac{m(C)_{\text{poč}}}{m(\text{sustava u } M_x)} \cdot 100 = \frac{7000}{12678,60} \cdot 100 = 55,21\%$$

$$w(C \text{ u } M_x) = 55,21\%$$

Povlačenjem dužina kroz izračunate iznose $w(B)$ i $w(C)$ i određivanjem presjecišta istih s "konodom" MA dobit će se tražena točka M_x (slika)

d) Da se odredi masa neotopljene solne smjese potrebno je spojiti točku M_x s eutoničnom točkom E i odrediti presjecište sa stranicom trokuta BC, točka O. Masa neotopljene soli sada se određuje iz

$$m(\text{neotoplj soli B+C}) = \frac{M_x E}{M_x O} \cdot m(\text{otopine u } M_x)$$

Iz faznog dijagrama $M_x E = 30 \text{ mm}$ i $M_x O = 26 \text{ mm}$

$$m(\text{otopine u } M_x) = m(\text{sustava u } M_x) - m(\text{neotoplj soli B+C})$$

$$m(\text{neotoplj soli B+C}) = \frac{M_x E}{M_x O} \cdot [m(\text{sustava u } M_x) - m(\text{neotoplj soli B+C})]$$

B+C)]

$$m(\text{neotoplj soli B+C}) = \frac{30}{26} \cdot [12678,60 - m(\text{neotoplj soli B+C})]$$

$$m(\text{neotoplj soli B+C}) = 1,154 [12678,60 - m(\text{neotoplj soli B+C})]$$

$$2,154 m(\text{neotoplj soli B+C}) = 14629,15$$

$$m(\text{neotoplj soli B+C}) = 6791,62 \text{ kg}$$

Masa neotopljene solne smjese nakon dodavanja vode u iznosu 2678,60 kg iznosi 6791,62 kg.

e) Sastav zaostale neotopljene solne smjese nakon sušenja pokazuje točka O, iz koje se može očitati da je $w(B) = 18\%$ i $w(C) = 82\%$.

Zadatak A.

Izvršite proces dvostruke izmjene, tj. proces kaustifikacije sode, prema zadanim uvjetima, ako je : početna koncentracija sode, Na_2CO_3 , $w(\%) = \dots\dots\dots$, a vapno se kao vapneno mlijeko dodaje u višku $\dots\dots\dots\%$. Temperatura kaustifikacije, $T = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

- Odredite vrijeme uspostave ravnoteže u reakcijskom sustavu pri kaustifikaciji
- Odredite ravnotežno iskorištenje.
- Dobivene rezultate iskorištenja na NaOH, $\eta = f(t)$, prikažite tabelarno i grafički i na osnovu dobivenih rezultata, izvedite zaključke o uspješnosti kaustifikacije

Zadatak B.

a)

Ako je zadan određeni heterogeni sustav voda (A) + 2 soli (B i C) sa zajedničkim ionom u kojem se provodi proces kristalizacije izotermnim isparivanjem, a koji je prikazan na dijagramu, odredite:

- 1 - Pojedinačna karakteristična područja omeđena stranicama istostraničnog trokuta i izotermom te vrhovima trokuta,
- 2.- Odredite stanje sustava, koje će isti postići ako je njegovo početno stanje određeno točkom M_1 u faznom dijagramu na sl. , i ako je njegova početna masa kg te, ako se iz njega izotermno ispari kg vode.
- 3.- Izračunajte (ako je došlo do procesa kristalizacije) iznos nastalog produkta ili produkata kao krutih faza, te odredite sastav zaostale otopine.
- 4.- Ako se iz sustava ispari sva voda odredite njen iznos, te sastav zaostale suhe smjese soli.

b)

Ako je zadan određeni heterogeni sustav voda (A) + 2 soli (B i C) sa zajedničkim ionom u kojem se provodi proces otapanja smjese soli B+C, a koji je prikazan na dijagramu, odredite:

- 1 - Pojedinačna karakteristična područja omeđena stranicama istostraničnog trokuta i izotermom te vrhovima trokuta,
- 2.- Odredite stanje sustava, koje će isti postići ako je njegovo početno stanje određeno točkom M u faznom dijagramu na sl. , i ako je njegova početna masa kg te, ako se u njega uvede kg vode.
- 3.- Izračunajte (ako se smjesa soli nije potpuno otopila) iznos krute faze, smjese ili jedne soli, koja je zaostala nakon dodavanja vode te odredite sastav zaostale smjese i otopine.
- 4.- Koliko vode treba dodati u zadanu smjesu soli, da se potpuno otopi samo jedna od soli iz te smjese, koliki je iznos zaostale neotopljene soli u sustavu i kakav sastav pokazuje nastala otopina.

L I T E R A T U R A

1. R.Krstulović, Tehnološki procesi anorganske industrije, Sveučilište Split, Tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1986.
2. V. Hopp, Grundlagen der chemischen Technologie, VCH, Weinheim, New York Basel, Cambridge, Tokyo, 1993.
3. K.Winacker, L.Kuhler, Chemische Technologie, Band I-VII, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1971.
4. R. Krstulović, (R. Krstulović, N.Petric, J.Perić, T.Ferić, P.Krolo), Vježbe iz procesa anorganske industrije, II. prošireno izdanje, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, 1972. (interna skripta)
5. P. Sabioncello, Kemija i tehnologija vode, Zagreb, 1967.
6. I.Lončar, V. Korać, M. Zimmermann, Priručnik o ispitivanju i tehnološkim uvjetima pripreme pogonske vode, Zagreb, 1961.
7. S. Ivić, Anorganska kemijska tehnologija, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, 1968.
8. D. Vitorović, Hemijska tehnologija, NK, TMF Beograd, 1982.
9. I.Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, ŠK, Zagreb, 1995.
10. Z. Supek, Tehnologija s poznavanjem robe, Školska knjiga, Zagreb 1982.
11. P. Sabioncello, Kemija i tehnologija vode, Zagreb, 1967.
12. S.T. Powell, Water Conditioning for Industry, Mc.Graw-Hill company, ING, New York, Toronto, London, 1980.
13. R.Freier, Kesselspeisewasser Kuhlwasser, Technologie Betriebsanalyse, 2.Auflage, Walter de Gruyter & CO, Berlin, 1963.
14. I.Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I. dio, knjiga 3., Tehnička knjiga Zagreb, Zagreb, 1965.
15. S. Joksimović-Tjapkin, Prosesi sagorevanja, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd, 1981.
16. A. Kostelić, Nauka o toplini sa zadacima, Školska knjiga, Zagreb, 1982.
17. Y-M.Chia, D.P.Birnie, W.D.Kingery, Physical ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Toronto-Brisbane-Singapore, 1997.
18. M.Tecilazić-Stevanović, Osnove tehnologije keramike, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1990.
19. A.Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
20. C. L.Mantell, Elektrokemijsko inženjerstvo, (prijevod), Tehnička knjiga Zagreb, Zagreb, 1969.
21. Dj. Matić, Elektrokemijsko inženjerstvo, SKTH, Kem. u ind., Zagreb, 1988.
22. P.Fuderer, Kataliza i katalizatori, TK, Zagreb, 1967.
23. B.C.Gates, Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Toronto-Brisbane-Singapore, 1992.
24. M.Spasić, D.Vučurović, Metalurgija obojenih metala, II.dio, Tehnološko - metalurški fakultet u Beogradu, Beograd, 1970.
25. Encyclopedia of separation technology, Vol.I-II, Editor, D.M.Rurhven, A Kirk-Othmer encyclopedia, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Weinheim-Brisbane, 1997.
26. M.E.Pozin, Tehnologija mineralnih udobrenia i soli, Izdateljstvo, "Himia", 1967. (prijevod TK, Beograd, 1967).
27. R. Davey, Industrial Crystallization, North Holland Publishing Company, 1979.
28. R.David, Génie de la crystallization et de la precipitation en solution, ENSIC, Nancy, 1995.

29. Tehnička enciklopedija , HLZ "M. Krleža", Tom I -XIII, Zagreb, 1961-1997.