

Priprava vapna prženjem vapnenca iz ležišta Strezovci (Republika Kosovo) i njegova uporaba za aluminotermijsko dobivanje metalnog kalcija

KUI – 5/2013
Prispjelo 12. listopada 2012.
Prihvaćeno 21. studenog 2012.

S. Hoda,* I. Zeqiri, M. Sadiku i M. Kelmendi

Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjisë, p. p. Mitrovicë, Kosovo

Cilj proizvodnje i prerade vapnenca (pretežno CaCO_3) dobivanje je visokokvalitetnih vatrostalnih materijala na osnovi vapna (CaO). Vapno je sirovina za dobivanje metalnog kalcija, kao strateške i temeljne komponente u metalurgiji olova (proizvodnja rafiniranog olova, legura Pb-Ca u akumulatorskoj i kabelskoj industriji, proizvodnja ferolegura uz dodatak silicija i kalcija, proizvodnja legiranih čelika i proizvodnja visokokvalitetnih čelika).

U ovom radu su prikazani rezultati istraživanja priprave vapna prženjem vapnenca iz ležišta Strezovci (Kosovo) i njegove uporabe za dobivanje kalcija aluminotermijskim postupkom.

Istraživanjima i analizom kemijskog sastava određenih vrsta vapna utvrđena je njegova podobnost za dobivanje metalnog kalcija, a analizom uzoraka nastale šljake utvrđena je potencijalna mogućnost njezine uporabe u proizvodnji vatrootpornog cementa, za što je potrebna valorizacija.

Na temelju prethodnih istraživanja odabrani su: optimalan sastav šarže, tj. količina dodanog reducensa i uvjeti izvođenja redukcije: temperaturno-vremenski i polazni vakuum. Prema saznanjima autora takva metoda do sada nije primijenjena nigdje u zemljama jugoistočne Europe, a obuhvaća i mogućnost uporabe nusproizvoda (šljake), koji može izazvati onečišćenje okoliša.

Cilj istraživanja ovog rada priprava je vapna prženjem vapnenca za dobivanje metalnog kalcija aluminotermijskim postupkom. Tijek proizvodnje kalcija obuhvaća sljedeće operacije: dekarbonatizacija vapnenca (CaCO_3), usitnjavanje dobivenog vapna (CaO), homogeniziranje CaO i aluminija, briketiranje, i aluminotermijska redukcija u peći pod vakuumom. Za učinkovitost procesa najvažnije su tehnološke operacije dekarbonatizacija i redukcija, pod uvjetom da su i ostale operacije korektno izvedene.

Procjene ukupnog svjetskog godišnjeg kapaciteta za proizvodnju metalnog kalcija iznose 25 000 – 27 000 tona. U proizvedenom kalciju maseni udjel kalcija je najmanje 97 %. Posljednjih godina u nekim se zapadnim zemljama, procesima redestilacije i zonske rafinacije, proizvodi metalni kalcij čistoće 99,99 %. U zemljama jugoistočne Europe i zemljama bivše SFRJ najveći su potrošači metalurgija olova, akumulatorska i kabelska industrija i industrija čelika te se upotrebljava za proizvodnju tarnih legura.

Na temelju dobivenih rezultata očekuje se da se proizvedeni metalni kalcij može plasirati i na druga svjetska tržišta.

Ključne riječi: Vapnenac, kalcijev oksid (vapno), metalni kalcij, aluminotermijski postupak, okoliš

Uvod

Vapnenac je po kemijskom sastavu kalcit (CaCO_3) i primarna je sirovina za proizvodnju kalcijeva oksida (vapna). Vapno je sirovina za dobivanje elementarnog kalcija kao strateške i temeljne komponente u metalurgiji olova za proizvodnju rafiniranog olova, u akumulatorskoj industriji gdje se legure Pb-Sb zamjenjuju legurama Pb-Ca, u kabelskoj industriji gdje se olovo zamjenjuje legurama Pb-Ca zbog veće postojanosti, zatim u proizvodnji ferolegura

uz dodatak silicija i kalcija, proizvodnji legiranih čelika i proizvodnji visokokvalitetnih čelika.

Sastav čistih vapnenaca blizak je kemijskom sastavu kalcita ($w(\text{CaO}) = 56,0$, $w(\text{CO}_2) = 44,0$ %). Vapnenac je sedimentna karbonatna stijena izgrađena od minerala kalcita i u znatno manjoj mjeri od minerala aragonita. Ležišta vapnenca, nastala uglavnom sedimentnim procesima, široko su rasprostranjena i procjenjuje se da čine 10 – 12 % obujma svih sedimentnih tvorevina Zemljine kore. Prženjem vapnenca dobiva se vapno (kalcijev oksid, CaO), koje je vrlo važno za aluminotermijsko dobivanje metalnog kalcija.

* Autor za dopisivanje: Dr. sc. Selver Hoda, Lagja e Universitetit nr 2, Prishtinë, Kosovo, e-pošta: selverhoda@hotmail.com

Malo je dostupnih podataka o proizvodnji metalnog kalcija jer proizvođači, ponajprije iz strateških razloga, svoje rezultate proizvodnje ne objavljuju u znanstvenim publikacijama, već ih samo statistički obrađuju. Jedinu studiju o proizvodnji metalnog kalcija objavljuje tvrtka Roskill, London, svake treće godine te je dostupna samo odabranim korisnicima uz visoku cijenu.

Istraživanja ležišta vapnenca na području Republike Kosovo pokazuju da postoji mogućnost proizvodnje vapnenca koja bi nakon dekarbonatizacije omogućila dobivanje kvalitetnog vapna. Ležišta vapnenca na ovim su područjima sedimentni karbonati izgrađeni od minerala kalcita te su od velikog ekonomskog značenja.

Istraživanja pokazuju da bi priprava vapna prženjem vapnenca iz ležišta Strezovci (Kosovo) mogla poslužiti za aluminotermijsko dobivanje metalnog kalcija.

Proizvođači metalnog kalcija u svijetu, osim Rusije su:¹⁰

1. Velika Britanija – Pare carts products Ltd. London, London and Scandinavian Metals Groups Ltd., London;
2. SAD – Mallinckrodt Chemical Works Inc. Saint Louis, Pfizer Co. Metal and Composite Products Inc., New York, Union Carbide Inc., New York; Elkem, Chicago, Ohio;
3. Kanada – Chromasco Corporation Ltd., Special Products Division, Toronto
4. Francuska – Pechiney;
5. Japan – Sucitonio Metals, Tokyo;
6. Njemačka – Gesellschaft für Elektrometallurgie GmbH, Düsseldorf.

Cilj ovog rada priprava je vapna prženjem vapnenca za dobivanje metalnog kalcija aluminotermijskim postupkom. Proizvodnja metalnog kalcija obuhvaća sljedeće operacije:

- dekarbonatizacija vapnenca (CaCO_3),
- usitnjavanje dobivenog vapna (CaO),
- homogeniziranje CaO i aluminija,
- briketiranje,
- aluminotermijska redukcija u peći pod vakuumom.

Za učinkovitost procesa najvažnije su tehnološke operacije dekarbonatizacija i redukcija, pod uvjetom da su i ostale operacije korektno izvedene.

Eksperimentalni dio

Uzorkovanje

U istraživanjima priprave vapna prženjem vapnenca i njegove uporabe za aluminotermijsko dobivanje metalnog kalcija kao polazni materijal upotrijebljen je uzorak vapnenca iz ležišta Strezovci Republike Kosovo.

Uzorak od 50 kg vapnenca drobljen je u laboratoriju, pa zatim prosijan na frakcije veličine čestica $d = 0,06$ mm.

Analiza uzorka

Metode kvalitativne kemijske analize

Rendgenska difrakcija provedena je difraktometrom Philips PW 10-51 s goniometrom PW 10-50. Termogravime-

trijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i termogravimetrija (TG) provedene su Derivatografom C. Sadržaj nečistoća u kalciju određivan je spektrometrom Varian E-12 Century, dok su alkalijski metali određeni spektrofotometrom Spekol, ZV-50 Carl Zeiss-Jena.

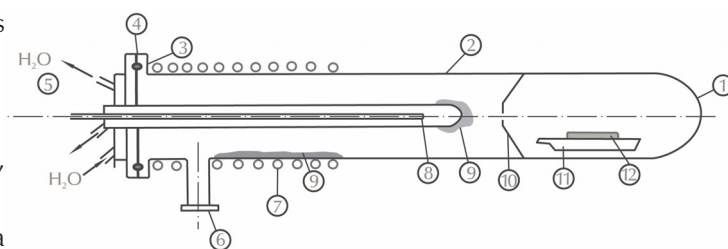
Kemijski sastav uzorka rude vapnenca određivan je standardnim analitičkim metodama – gravimetrijom, volumetrijom i plamenom spektrometrijom u skladu s metodama ispitivanja vatrootalnih materijala i njihovim kemijskim analizama (JUS B. D8.225).

Kao reducens u procesu proizvodnje metalnog kalcija upotrijebljen je aluminijev prah, Kamnik, Slovenija.

Ukupna poroznost (φ_p) određivana je živinim porozimetrom, dok je nasipna gustoća (ρ_b) određivana piknometrom.

Aparatura i tijek izvođenja eksperimenata

Istraživanja aluminotermijske redukcije vapna, tj. šarži u obliku briketa, koje su reducirane u laboratorijskoj retorti od vatrootpornog čelika, shematski su prikazane na slici 1.



Slika 1 – Laboratorijska retorta za aluminotermijsku redukciju kalcijeva oksida: 1) dno retorte, 2) tijelo retorte, 3) prirubnica, 4) gumena brtva, 5) poklopac hlađen vodom, 6) prirubnica za spoj sa sustavom za vakuumiranje, 7) bakrena spirala, 8) kondenzator, 9) kondenzat kalcija, 10) zaslon, 11) ladica, 12) briket

Fig. 1 – Laboratory crucible for aluminothermic reduction of calcium oxide: 1) the bottom of the crucible, 2) the crucible body, 3) the flange, 4) the rubber gasket, 5) water-cooled crucible cover, 6) flange in combination with the vacuum system, 7) copper coil, 8) condenser, 9) the calcium condensate, 10) display, 11) calcination boat, 12) briquette

Tijelo retorte (2) čelična je cijev duljine 980 mm i debljine stijenki 4 mm. Dno retorte (1) ima oblik kalote, dok je na vrhu prirubnica (3) spojena gumenim zaptivačem (4) s poklopcem (5) hlađenim vodom. Retorta je preko cijevi s prirubnicom (6) spojena s vakuumskim sustavom. Kao kondenzator služi cijev hlađena vodom (8), na koju se hvata kondenzat metalnog kalcija (9). Kondenzat se u tankom sloju hvata i na stijenkama retorte hlađenim bakrenom spiralom (7).

Prostor za redukciju koji iznosi približno četvrtinu duljine retorte, računano od njezina dna, zagrijava se u peći na temperaturu redukcije. Radi odvajanja prostora redukcije od prostora kondenzacije, postavljen je zaslon u obliku lijevka (10) sa središnjim otvorom promjera 25 mm. U redukcijski prostor unosi se ladica od nehrđajućeg čelika (11) s briketom (12).

Zagrijavanje retorte do temperature redukcije na duljini do 400 mm izvedeno je silikatnim štapovima u elektrootpornoj peći (dimenzija 530 × 220 × 130 mm). Temperatura u peći mjerena je termoparom Pt-Rh s termoregulacijom. Za postizanje vakuuma u retorti, preko priрубnice (6) i metalne elastične cijevi priključuje se vakuumski sustav. Vakuumski se sustav sastoji od mehaničke rotacijske uljne crpke kapaciteta 25 m³ h⁻¹ i difuzijske pumpe kapaciteta 720 m³ h⁻¹. Sustavom ventila omogućeno je da se retorta evakuira samo mehanički ili pak objema crpkama. Tlak u retorti tijekom aluminotermijske redukcije mjereno je i praćen sustavom mjernih glava.

Odmjerene količine uzoraka vapna (CaO) i aluminijskog praha homogenizirane su dugotrajnim ručnim miješanjem u zatvorenim plastičnim posudama obujma 1 l.

Dobivene smjese tlačene su hidrauličnom prešom u čeličnom kalupu dimenzija osnove 28 × 112 mm bez dodatka veziva. Ukupan tlak iznosio je 150 bar. Pri tlačenju 100 g smjese dobiven je otpresak – briket dimenzija 28 × 112 × 15 mm, obujamske gustoće ρ_V od 2 do 2,2 kg dm⁻³.

Rezultati i rasprava

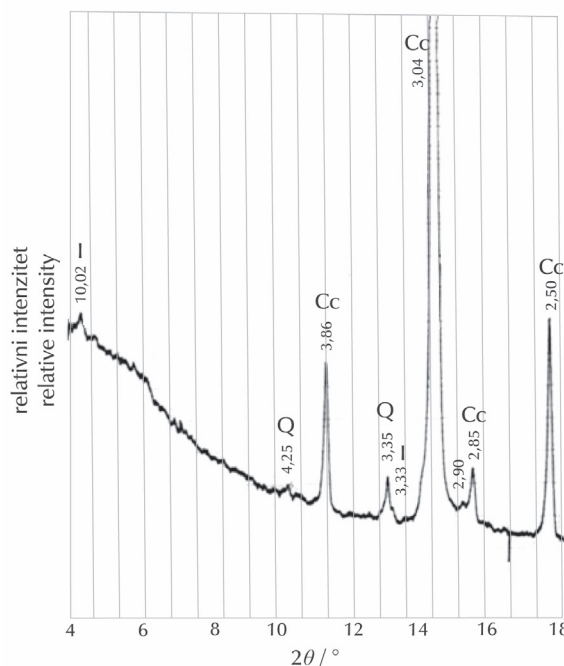
Gustoća uzorka vapnenca iznosila je $\rho = 2,68$ g cm⁻³.

Rendgenskom difrakcijskom analizom vapnenca identificirani su minerali calcit i malo kvarca, dok se u tragovima pojavljuje mineral ilit (slika 2).

Na temelju karakterističnog endotermnog signala dobivenog na krivulji DTA (slika 3) može se zaključiti da se u uzorku vapnenca raspad karbonata zbiva pri temperaturi 1137 K, što je karakteristično za calcit.

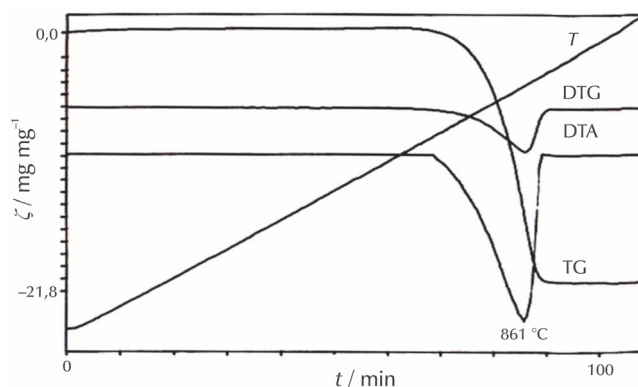
Za daljnja je ispitivanja uzorak vapnenca usitnjen i prosijan nizom sita, pri čemu su izdvojene čestice u granulometrijskim intervalima: 0,25 – 0,5 mm, 0,5 – 1 mm i 1 – 2 mm. Izdvojene čestice dalje se dekarbonatiziraju do potpunog razlaganja karbonata (pod uvjetom da nisu podložni hidrataciji), ali ne na previsokim temperaturama, da ne bi došlo do sinteriranja uzoraka i smanjenja njihove aktivnosti.

Analiza difraktograma vapna (slika 4) pokazuje da je postignuto potpuno razlaganje vapnenca. Na temelju ove analize može se utvrditi da je pri procesu dekarbonatizacije



Slika 2 – Rendgenski difraktogram vapnenca (Cc – calcit, Q – kvarc, I – ilit)

Fig. 2 – X-ray limestone diffractogram (Cc – calcite, Q – quartz, I – illite)



Slika 3 – Termogram vapnenca

Fig. 3 – Thermogram of limestone

Tablica 1 – Kemijski sastav vapnenca

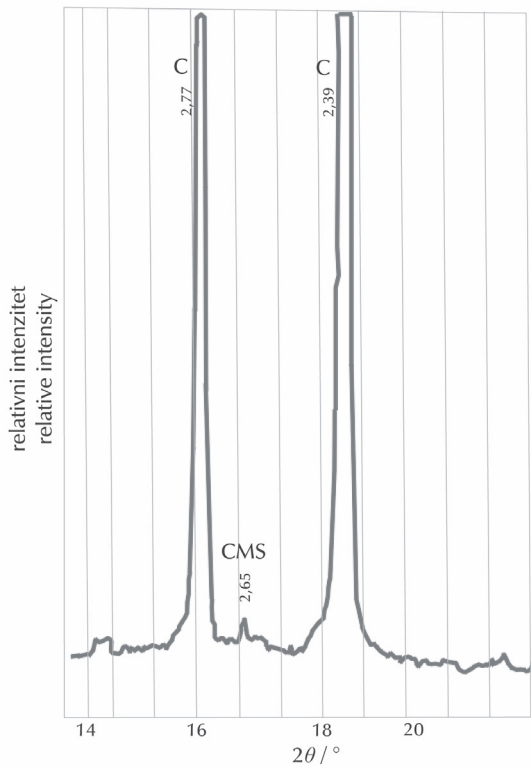
Table 1 – Chemical composition of limestone

Gubitak žarenjem / % Ignition loss / %	w(K ₂ O) / %	w(Na ₂ O) / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
43,58	0,04	0,17	0,52	0,08	0,12	54,95	0,54

Tablica 2 – Zahtijevani kemijski sastav⁷ vapnenca za aluminotermijski postupak

Table 2 – Chemical composition⁷ of limestone ore required for the aluminothermic process

$\frac{w(K_2O) + w(Na_2O)}{\%}$	$\frac{w(Fe_2O_3) + w(Al_2O_3)}{\%}$	$\frac{w(CaO)}{\%}$	$\frac{w(MgO)}{\%}$
0,1	2,5	54,5	0,5



Slika 4 – Rendgenski difraktogram vapna (C – vapno, CMS – montičelit)

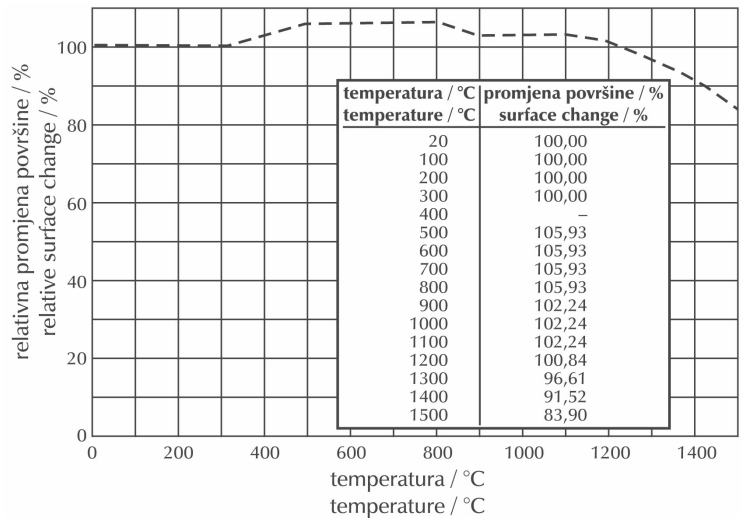
Fig. 4 – X-ray diffractogram of lime (C – lime, CMS – monticellite)

nastala i određena količina montičelita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$).

Radi utvrđivanja raspada zrna vapnenca pri zagrijavanju izvršena su ispitivanja termičkim mikroskopom (slika 5).

Za ispitivanje najpovoljnije temperature dobivanja vapna, izvršena je dekarbonatizacija vapnenca, frakcije veličine zrna $d = 0,5 - 1$ mm, na temperaturama 1223 K, 1273 K i 1323 K, u trajanju od 3 h, s prosječnim brzinama zagrijavanja od 277 K min^{-1} i brzinom hlađenja 274 K min^{-1} . Uzorci u keramičkim lončićima su, nakon hlađenja na temperaturama 473 – 573 K, stavljeni u staklene posude, koje su nakon toga dobro zatvorene radi osiguravanja hlađenja uzoraka do sobne temperature bez kontakta s vodenom parom iz zraka. Relativna aktivnost dobivenog vapna veličine čestica 0,5 – 1 mm, žarenjem na temperaturama 1223 K, 1273 K i 1323 K, vrednovana je na temelju njihove hidratacije, odnosno temperature suspenzije dobivene pri miješanju 50 ml destilirane vode (početne temperature 293 K) s po 10 g pojedinog uzorka (temperature 293 K), nakon 1, 2, 3, 4, 5 i 6 minuta.

Izbor minimalne temperature dekarbonatizacije od 1223 K već je obrazložen, a dekarbonatizacija iznad 1323 K nije provedena jer na toj temperaturi počinju nastajati grudice tvari, osobito vapna, zbog reakcija nečistoća s osnovnim materijalom, pa i do određenog sinteriranja, što se može zaključiti i na temelju rezultata dobivenih termičkim mikroskopom (slika 4). Važno je da pri žarenju i hlađenju uzorka vapna ne dolazi do raspada zrna. Rezultati ispitivanja aktivnosti vapna (tablica 3) ukazuju na to da se najak-



Slika 5 – Ispitivanja promjena površine vapnenca termičkim mikroskopom

Fig. 5 – Investigation of the surface change of limestone with thermal microscopy

tivnije vapno, pri ispitivanjima u navedenom rasponu temperatura i trajanju žarenja, može dobiti žarenjem 3 sata na temperaturi 1223 K, što je i primijenjeno u ovom radu.

Istodobno se postavilo pitanje određivanja točne temperature dekarbonatizacije. Temperatura dekarbonatizacije CaCO_3 može se određivati na osnovi diferencijalne termičke analize, a za vapnenac iznosi najmanje 1137 K. Kako je ova analiza provedena na maloj količini prešanog uzorka u atmosferi zraka i homogenom temperaturnom polju, jasno je da je provedena pod veoma povoljnim uvjetima za dekarbonatizaciju vapnenca. Dekarbonatizacija uzorka vapnenca pojedinih veličina čestica, u količinama nužnim za istraživanja, u stvari predstavlja razlaganje karbonatnih čestica promjera i do $d = 2$ mm, u elektropeći, u keramičkom lončiću obujma $0,1 \text{ dm}^3$ i u atmosferi sa značajnim sadržajem CO_2 koji se oslobađa pri dekarbonatiza-

Tablica 3 – Izmjerene temperature suspenzije pri hidrataciji vapna u vodi

Table 3 – Suspension temperatures during hydration of lime in water

$T(\text{dekarb.}) / \text{K}$ $T(\text{calc.}) / \text{K}$	Br. eksp. Exp. number	t / min					
		1	2	3	4	5	6
1223	I	335	331	328	325	324	323
	II	334	332	329	326	323	322
1273	I	334	330	327	324	321	318
	II	333	329	326	323	320	319
1323	I	315	318	319	320	320	318
	II	318	320	323	321	320	319

T a b l i c a 4 – *Kemijski sastav vapna dobivenog žarenjem vapnenca ($d = 0,5 - 1$ mm, $t = 3$ h, $T = 1223$ K)*T a b l e 4 – *Chemical composition of the lime obtained by limestone calcination ($d = 0,5 - 1$ mm, $t = 3$ h, $T = 1223$ K)*

Gubitak žarenjem / % Ignition loss / %	w(K ₂ O) / %	w(Na ₂ O) / %	w(SiO ₂) / %	w(Fe ₂ O ₃) / %	w(Al ₂ O ₃) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
1,59	0,07	0,29	0,89	0,14	0,20	95,90	0,92

T a b l i c a 5 – *Zahtijevani sastav vapna za aluminotermijski postupak⁶*T a b l e 5 – *Composition of lime required for the aluminothermic process⁶*

$\frac{w(K_2O) + w(Na_2O)}{\%}$	$\frac{w(SiO)}{\%}$	$\frac{w(Fe_2O_3) + w(Al_2O_3)}{\%}$	$\frac{w(CaO)}{\%}$	$\frac{w(MgO)}{\%}$	w(ostalo) / % w(rest) / %
0,09	0,70	0,69	min. 97	0,65	0,5

T a b l i c a 6 – *Granulometrijska analiza aluminijskog praha upotrijebljenog za redukciju*T a b l e 6 – *Size analysis of aluminum powder used for reduction*

Otvor sita / mm Sieve size / mm	0,300	0,300 – 0,210	0,210 – 0,104	0,104 – 0,053	0,053 – 0
w(frakcija) / % w(fraction) / %	61,015	20,547	18,412	0,023	0,003

ciji. Imajući u vidu i moguću nehomogenost temperature zone, kao i pogreške pri mjerenju temperature, za dekarbonatizaciju vapnenca odabrana je minimalna temperatura 1223 K i vrijeme 3 h.

U tablici 4 prikazan je kemijski sastav vapna nastalog žarenjem vapnenca promjera čestica $d = 0,5 - 1$ mm u trajanju 3 h na temperaturi 1223 K.

Dobiveno vapno imalo je sljedeće karakteristike:

gustoća $\rho = 3,30$ g cm⁻³, obujamska masa $\rho_v = 1,95$ g cm⁻³, ukupna poroznost $\varphi_p = 40,98$ % i nasipna gustoća $\rho_b = 0,88$ g cm⁻³.

Analizom kemijskog sastava kalcijeva oksida (tablica 4) uočava se da isti sadrži više magnezijeva oksida i alkalija (naročito natrija) u odnosu na dopušteni sadržaj (tablica 5). Magnezijev oksid, kao i alkalijski oksidi (natrija i kalija) reduciraju se zajedno s kalcijem te kao lakše isparivi metali isparavaju prije kalcija i kondenziraju se zajedno s njime (doduše na nižim temperaturama), pa se dobiva metal s velikim sadržajem magnezija i alkalijskih metala. Uz to alkalijski su metali reaktivniji od kalcija i na zraku su zapaljivi te je stoga veoma otežano rukovanje kalcijem koji sadrži alkalijske metale.⁶

Za aluminotermijsku redukciju upotrijebljena su dva uzorka kalcijeva oksida i to:

- kalcijev oksid, p.a. (Sigma),
- kalcijev oksid dobiven dekarbonatizacijom vapnenca iz ležišta Strezovci.

Za laboratorijska istraživanja izabran je diskontinuirani retortni postupak iz sljedećih razloga:

– to je postupak koji se u svijetu primjenjuje za proizvodnju kalcija aluminotermijskom redukcijom, a odabran je kao optimalan u studiji u kojoj je usporedno s tehnološko-ekonomskog stajališta analiziran i postupak elektrolize,

– aluminotermijske redukcije kalcijeva oksida mogu se izvesti u laboratorijskim uvjetima, a dobiveni eksperimentalni rezultati poslužiti u daljnjim poluindustrijskim istraživanjima ili projektiranju.

Šarža za redukciju je sitno samljeven kalcijev oksid dobro izmiješan s aluminijem, a okrupnjuje se briketiranjem.

Uzorak kemijski analiziranog (tablica 4) pripravljenog vapna (CaO) samljeven je i prosijan kroz sito 160 mesha.

Granulometrijski sastav upotrijebljenog aluminijskog praha za redukciju prikazan je u tablici 6.

Briketi su odmah nakon prešanja šaržirani u laboratorijskoj redukcijskoj čeličnoj retorti, jer se u kontaktu sa zrakom već nakon nekoliko sati raspadaju zbog apsorpcije vlage i ugljikova dioksida iz zraka ili se pak moraju čuvati u hermetički zatvorenim posudama bez prisutnosti vlage i CO₂.

Ovim istraživanjima utvrđeno je sljedeće:

- u retorti, koja je shematski prikazana na slici 1, može se dobiti kalcij iz šarži pripremljenih po opisanom postupku,
- iz dobivenog uzorka metalnog kalcija analizom kemijskog sastava može se utvrditi podobnost određenih vrsta vapna za dobivanje kalcija,
- iz dobivenog uzorka šljake analizom se može utvrditi mogućnost njezine uporabe kao sirovine za proizvodnju vatrootpornog cementa.

Na temelju prethodnih analiza odabrani su :

- optimalni sastav šarže tj. količina dodanog reducensa,
- uvjeti izvođenja samog procesa redukcije:
 - temperatura i vrijeme
 - početni tlak.

Pri odabiru količine reducensa krenulo se od temeljnog tehnološkog procesa za dobivanje kalcija prema kemijskoj jednadžbi:



Minimalna temperatura pri kojoj se proces redukcije kalcijeva oksida aluminijem za industrijske uvjete rada odvija zadovoljavajućom brzinom je 1473 – 1523 K, te je primijenjena ova radna temperatura. Početni tlak koji se postiže kontinuiranom upotrebom mehaničkog i difuzijskog sustava za vakuumiranje iznosi najmanje 0,027 mbar.

Iz sigurnosnih uvjeta masa šarže je samo 100 g pa je usvojeno da je za ovu šaržu dovoljno vrijeme redukcije 2 h.

Uvjeti:

- masa šarže, $m = 100 \text{ g}$,
- udjel aluminijskog praha, $w(\text{Al}) = 20 \%$,
- temperatura redukcije (peć), $T = 1473 \text{ K}$,
- trajanje redukcije, $t = 2 \text{ h}$,
- početni tlak, $p = 0,027 \text{ mbar}$.

Laboratorijske redukcije izvedene su sa sintetičkim kalcijevim oksidom i s uzorkom kalcijeva oksida dobivenog iz vapnenca iz ležišta Strezovci (tablica 4). Procesi su izvođeni tako što je u ladicu stavljen pripremljen briket, ladica uložena u retortu, koja je unošena u komoru peći i spojena s vakuumskim sustavom. Do temperature od oko 473 – 573 K retorta je bila otvorena radi isparavanja eventualno prisutne vlage, a zatim je zatvorena, uključen je vakuumski sustav i produljeno zagrijavanje retorte do 1473 K pod vakuumom. Praćenjem vakuuma na instrumentima uočava se da pri temperaturi od 873 – 973 K dolazi do povećanja tlaka u sustavu kao rezultat otplinjavanja. Zagrijavanje retorte do 1473 K trajalo je oko 5 h, a sam proces redukcije 2 h. Nakon tog vremena retorta je izvađena iz peći i pod vakuumom hladena preko noći. Otvorena je nakon izjednačavanja unutarnjeg s vanjskim tlakom, s kondenzatorom je skinut metalni kalcija (koji se na njenom vrhu hvatao kao kalota) koji je čuvan u eksikatoru. Veoma fini sloj kondenzata sa zidova retorte nije se mogao skinuti.

Zbog nemogućnosti da se sav metalni kalcij skupi iz retorte, podaci o stupnju redukcije dobiveni su na temelju količine i sastava zaostale mješavine u ladici šljake. Ostatak redukcije – šljaka vađena je iz ladice, mljevena i pripremljena za istraživanja. Kao proizvodi redukcije kalcijeva oksida metalnim prahom aluminija dobiveni su metalni kalcij i šljaka. Karakterizacija dobivenog kalcija izvršena je ispitivanjem njegova kemijskog sastava, a šljake mjerenjem i ispitivanjem kemijskog sastava. U metalnom kalcija analiziran je sadržaj primjesa (onečišćenja) metodom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a alkalijski metali određivani su plamenom spektrofotometrijom.

Kemijska analiza dobivenog metalnog kalcija iz vapna različitog porijekla prikazana je u tablici 7.

Tablica 7 – Kemijska analiza dobivenog metalnog kalcija

Table 7 – Chemical analysis of the obtained calcium metal

	w %		
	Ca iz CaO kemikalije p.a. Ca from CaO chemicals p.a.	Ca iz CaO Strezovci Ca from CaO Strezovci	Ca trgovačke kvalitete Commercial quality Ca
Ca	96,470	96,263	min. 98
Fe	0,007	0,010	0,01
Cu	0,070	0,033	0,05
Ni	0,003	0,005	0,01
Pb	0,080	0,177	–
Mn	0,170	0,170	0,10
Al	0,010	0,006	0,50
Si	0,050	0,016	0,20
Mg	2,020	1,550	0,10
Na	1,088	1,680	–
K	0,033	0,090	–

Analizom sastava redukcijom dobivenog kalcija (tablica 7) moguće je uočiti da je sadržaj metalnih onečišćivača teže isparivih metala, kao što su Fe, Cu, Ni i Si, izrazito nizak i zadovoljava zahtjeve tržišta za kalcijem trgovačke kvalitete. Izrazito je nizak i sadržaj aluminija, što ukazuje na to da nije dolazilo do mehaničkog odnošenja čestica aluminija do kondenzatora, odnosno do mjesta na kojima se kondenziraju pare metalnog kalcija. Karakterističan je nešto povećan udjel mangana u odnosu na dopuštenu količinu u metalu trgovačke kvalitete. Vjerojatno je njegova količina neznatno povećan i u vapnencu, u kojemu nije analiziran.

Iznad očekivanja je povećana količina olova u uzorcima metalnog kalcija. Ako se isključi mogućnost kontaminacije olovom u uvjetima laboratorijskog rada (iako i ova mogućnost nije u potpunosti isključena, s obzirom da se u laboratoriju radi na olovnim legurama te je do kontaminacije moglo doći pri redukciji ili pak u analitici), ostaje mogućnost da je sadržaj olova u vapnencu ispitivanog lokaliteta Strezovci povećan i da u budućim radovima treba analizom utvrditi količinu olova.

Udjel magnezija i alkalijskih metala (natrija i kalija) visok je u metalnom kalciju, jer je njihov sadržaj bio veći i u polaznim sirovinama. Ovi se metali reduciraju aluminijem, a kao lakše isparivi od kalcija, isparavaju i s njim se kondenziraju na vodom hlađenom kondenzatoru. Za njihovo uklanjanje iz metalnog kalcija potrebna je rafinacija destilacijom u vakuumu uz frakcijsku kondenzaciju metalnih para u posebno konstruiranom kondenzatoru, što uvelike poskupljuje proizvodnju uvođenjem još jedne faze rafinacije.^{6,7}

Ostatak pri redukciji (šljaka), u obliku čvrsto sinteriranog proizvoda, ostaje u ladici. Nakon vađenja, usitnjavanja i homogenizacije određen joj je kemijski sastav (tablica 7).

Ovaj materijal (šljaka) po kemijskom sastavu (izrazito nizak sadržaj Fe_2O_3 i SiO_2)¹⁰ može biti vrlo korisna sirovina u proizvodnji vatrootpornog cementa, za što je potrebno provesti dodatna istraživanja radi valorizacije.

T a b l i c a 8 – *Kemijska analiza ostatka redukcije – šljake. Al_2O_3 u šljaci prikazan je kao Al jer se radi o smjesi Al i Al_2O_3 .*

T a b l e 8 – *Chemical analysis of residue – reduction slag. Al_2O_3 in slag is expressed as Al whereas it is a Al- Al_2O_3 mixture.*

w(K_2O) / %	w(Na_2O) / %	w(SiO_2) / %	w(Fe_2O_3) / %	w(Al_2O_3) / %	w(CaO) / %	w(MgO) / %
0,02	0,34	0,8	1,67	29,36	49,00	1,37

Zaključci

Iz provedenih ispitivanja i prikazanih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Analizom kemijskog sastava dobivenog vapna (tablica 4) uočava se više magnezijeva oksida i alkalija (posebice natrija) u odnosu na zahtijevanu kvalitetu vapna za aluminotermijski postupak (tablica 5). Alkalijski metali (natrij i kalij), kao i magnezij, reduciraju se s kalcijem i kao lakše isparivi metali isparavaju prije kalcija i kondenziraju s njime (doduše na nešto nižim temperaturama), pa se dobiva metal s visokim sadržajem magnezija i alkalijskih metala. Pored toga alkalijski metali su reaktivniji od kalcija i na zraku su zapaljivi, te je stoga i rukovanje kalcijem koji sadrži alkalijske metale veoma otežano, što se pokazalo i pri ovim laboratorijskim istraživanjima aluminotermijske redukcije.

2. Gubitak mase žarenjem kalcijeva oksida, koji se upotrebljava za redukciju aluminotermijskim postupkom treba iznositi najviše 0,2 %, (tablica 5), dok na ispitivanom uzorku gubitak žarenjem iznosi 1,59 % (tablica 4). S obzirom na to da je proces dekarbonatizacije izvršen veoma pažljivo, smatra se da je gubitak 1,59 % mase žarenjem rezultat naknadnog upijanja vlage i ugljikova dioksida iz zraka nakon procesa dekarbonatizacije.

3. Kako bi rezultati redukcije bili bolji, vapno se prije unošenja u peć, kao sastavna komponenta šarže, treba zaštititi od upijanja vlage i CO_2 iz zraka.

4. Analizom sastava metalnog kalcija dobivenog aluminotermijskom redukcijom (tablica 7) može se utvrditi da je udjel teže isparivih metala, kao što su Fe, Cu, Ni i Si, izuzetno nizak i zadovoljava zahtjeve metala trgovačke kvalitete. Posebno je nizak i sadržaj aluminijske, što ukazuje na to da nije dolazilo do mehaničkog odnošenja čestica aluminijske do kondenzatora odnosno mjesta na kojima se kondenziraju pare metalnog kalcija. Nešto je povećan udjel mangana ($w = 0,17$ %) u odnosu na dopušten sastav metala trgovačke kvalitete (0,10 %), što je prikazano u tablici 7. Vjerojatno je njegova količina i u vapnencu, u kojem nije analiziran, neznatno povećana.

5. Analiza olova u uzorcima metalnog kalcija pokazuje povećanu količinu. Ako se isključi mogućnost kontaminacije olovom u uvjetima laboratorijskog rada (iako ni ova mogućnost nije u potpunosti isključena, s obzirom na to da se u laboratoriju radi na olovnim legurama te je do kontaminacije moglo doći pri redukciji ili pak u analitici), ostaje mogućnost da je sadržaj olova u vapnencu ispitivanog lokaliteta Strezovci povećan i da u budućim radovima treba analizom utvrditi sadržaj olova u ovoj sirovini.

6. Udjel magnezija i alkalijskih metala (natrija i kalija) povećan je u metalnom kalcija. Za njihovo uklanjanje iz kalcija potrebno je provesti rafinaciju destilacijom u vakuumu

uz frakcijsku kondenzaciju metalnih para u posebno konstruiranom kondenzatoru, što povećava troškove proizvodnje uvođenjem još jedne faze pročišćavanja.

7. Ostatak pri redukciji (šljaka), po kemijskom sastavu (osobito s obzirom na izrazito nisku količinu Fe_2O_3 i SiO_2) može biti vrlo korisna sirovina za dobivanje vatrootpornog cementa u cementnoj industriji, ali se ne može smatrati osnovnom komponentom vatrootpornog cementa, za koji je potrebno da udjel Al_2O_3 bude veći od 60 %.

8. Na temelju literaturnih podataka¹⁰ možemo tvrditi da su visoke kvalitete vapnenca značajnije za elektrolitičke procese nego za termičke postupke redukcije, jer se, prema potrebi, dio proizvodnje termičkom redukcijom može rafinirati bilo redestilacijom bilo zonskim pročišćavanjem, a da je za veći dio namjene kvaliteta proizvoda s 97 % metalnog kalcija, dobivenog ovim istraživanjima, sasvim zadovoljavajuća.

9. Na temelju istraživanja može se tvrditi da se ugradnjom kondenzatora boljeg od primijenjenog u ovom radu, može dobiti kvalitetniji metalni kalcij (s manje od 0,1 % Mg).

10. Na temelju ovih koncipiranih i izvedenih istraživanja proizašli su rezultati iz kojih se može zaključiti da je uz optimalne uvjete svih faza postupka prženjem vapnenca ležišta Strezovci (Kosovo) moguća priprava vapna i njegova uporaba za aluminotermijsko dobivanje metalnog kalcija.

Popis kratica i oznaka

List of abbreviations and symbols

C	– vapno – lime
Cc	– kalcit – calcite
CMS	– montičelit, – monticellite
DTA	– diferencijalna termička analiza – differential thermal analysis
DTG	– diferencijalna termogravimetrija – differential thermogravimetry
l	– ilit – illite
Q	– kvarc – quartz
TG	– termogravimetrija – thermogravimetry
d	– promjer čestica, mm – particle diameter, mm
m	– masa, g – mass, g

p	– tlak, mbar – pressure, mbar
T	– temperatura, K – temperature, K
t	– vrijeme, h, min – time, h, min
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
θ	– difrakcijski kut, ° – diffraction angle, °
ζ	– relativna promjena mase, mg mg^{-1} – relative change of mass, mg mg^{-1}
ρ	– gustoća, g cm^{-3} – density, g cm^{-3}
ρ_V	– obujamska masa, g cm^{-3} – volumic mass, g cm^{-3}
ρ_b	– nasipna gustoća, g cm^{-3} – bulk density, g cm^{-3}
φ_p	– ukupna poroznost, % – total porosity, %

Literatura References

1. *J. F. Richardson, J. H. Harker, J. R. Backhurst*, Chemical Engineering – Particle Technology and Separation Processes, Vol. 2, 5th Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2002., str. 237–267.
2. *S. W. Baily*, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals, *American Mineralogist* **65** (1992) 1–7.
3. *D. Beruto, A. W. Searcy*, Use of the Langmuir Method for Kinetic Studies of Dekomposition Reactions: Calcite (CaCO_3), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70** (12) (1974) 2145–2153.
4. *R. Krstulović*, Tehnološki procesi anorganske industrije, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, Split, 1986., str. 456–488.
5. *Ju. M. Butt, M. Avorobejeva, N. P. Kudjerova*, Issledovanie vlijanija skorosti gidracii okisi kalcija na disperznost polučaemogo gidrata, *Sb. Tr. Mosk. Ins. Stroit. Inst. Im. V. V. Kuibysheva*, Pub. 1977 **17** (1975) 113–117.
6. *R. Vračar, I. Ilić, D. Vučurović*, Predinvesticiona studija mogućnosti dobijanja metalnog kalcijuma iz domaćih sirovina, TMF-Katedra za obojenu metalurgiju, ITNMS-Beograd, 1989., str. 41–62.
7. *Magnohrom Kraljevo*, Projekat “Predinvesticiona studija sirovinke baze o mogućnosti proizvodnje metalnog kalcijuma sa eksperimentalnim ispitivanjem primene domaćih sirovina”, Institut za Razvoj, Kraljevo, 1988., str. 1–17.
8. *F. Habashi*, Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 1. General Principles. New York – London – Paris: Gordon & Breach Science Publisher, 1970., str. 413.
9. *I. Ilić*, Odabrana poglavlja teorije i proračuna kinetike metalurških reakcija, skripta Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, Beograd, 1974., str. 93.
10. ITMS, OOUR – Institut za Metalurgiju i Tehnologiju, “Predinvesticiona studija mogućnosti dobijanja metalnog kalcijuma iz domaćih sirovina”, Istraživanja provjere tehnologije alumotermijskog dobijanja kalcijum metala Beograd, 1989., str. 4–31.
11. *S. Hoda, Sh. Rashani, M. Shaqiri, M. Sadiku, A. Azizi*, Kinetika izluživanja kalcija iz dolomita, *Kem. Ind.* **60**(6) (2011) 335–342.
12. *R. S. Boyton*, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, “John Wiley & Sons”, USA, 1996., str. 121–139.

SUMMARY

Preparation of Lime by Roasting the Limestone Deposits of Strezovci (Republic of Kosovo) and Its Use for the Aluminothermic Production of Calcium Metal

S. Hoda, I. Zeqiri, M. Sadiku, and M. Kelmendi*

The goal of producing and processing limestone ore (mostly CaCO_3) is to obtain high-quality refractory materials based on lime (CaO). Lime is the raw material for obtaining calcium metal as a strategic and fundamental component in lead metallurgy (production of refined lead, Pb-Ca alloys in the battery and cable industry, ferroalloys production with the addition of silicon and calcium, production of alloy steel and high-quality steel).

This paper explores the preparation of lime by roasting the limestone deposits of Strezovci (Republic of Kosovo) and its use for obtaining calcium through the aluminothermic process.

Through research and analysis of the chemical composition of certain types of lime, its suitability for obtaining calcium metal was determined, and by analyzing the samples of the slag, determined was the possibility of its use in the production of fire-resistant cement for which the evaluation is needed.

Based on previous research, the following was chosen: optimal composition of the cast, volume of added reducing agents, and conditions of the reduction process performance: temperature-time and initial vacuum.

According to the authors' knowledge, not one Southeast European country has applied this method, and it includes the use of by-products (slag), which can cause environmental pollution.

The goal of this research was to prepare lime by roasting limestone of domestic origin in order to obtain calcium metal through the aluminothermic process. The procedure of calcium metal production includes the following operations: decarbonatization of limestone ore (CaCO_3), grinding of the obtained lime (CaO), homogenization of CaO and alumina, agglomeration, and aluminothermic reduction in vacuum furnaces. For the efficiency of the process, the most important technological operations are decarbonatization and reduction, provided the other operations are performed correctly.

The estimated total world capacity for production of calcium metal is 25 000 – 27 000 tons/year. The mass fraction of calcium in manufactured calcium metal is minimum 97 %. In recent years, some western countries are producing calcium metal with 99.99 % of Ca, through redistillation and zonal refining. In the countries of Southeastern Europe and former Yugoslavia, the largest consumers were lead metallurgy, battery and cable industries, the steel industry and the producers of friction alloys.

Based on the given results, the manufactured calcium metal can also be placed on other world markets. These studies have shown that the preparation of lime by roasting the limestone deposits of Strezovce (Republic of Kosovo) and its use for the aluminothermic obtaining of calcium metal is possible. This would stop imports and initiate exports, as well as create conditions for serious research into the application of calcium metal for industrial purposes, and thus keep pace with global technological development trends.

*Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjisë
p. p. Mitrovicë, Kosovo*

*Received October 12, 2012
Accepted November 21, 2012*