

Utjecaj temperature na izdvajanje željeza, natrija i kalcija iz čađe

KUI 11/2003
Prispjelo 17. srpnja 2002.
Prihvaćeno 29. studenog 2002.

M. Legin-Kolar i A. Rađenović

Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak

Ispitan je utjecaj toplinske obrade do 2 000 °C na demetalizaciju čađa. Jedna od karakteristika čađe je stabilnost na visokim temperaturama, na što ukazuju rezultati ispitivanja provedenih u ovom radu. Istražene su promjene masenog udjela metala prije i poslije toplinske obrade uzoraka na 1 200, 1 600 i 2 000 °C. Rezultati pokazuju da udjel željeza, natrija i kalcija ovisi o temperaturi i da tijekom toplinske obrade dolazi do djelomičnog izdvajanja ispitanih metala. Premda je gubitak mase za čađu N 220 (uzorak 1) bio najveći, demetalizacija tog uzorka je bila zanemariva, što znači da je ova čađa vjerojatno sadržavala više nečistoća, isparljivih tvari i vlage.

Maseni udjel metala na 2 000 °C bio je prilično nizak kod svih ispitanih uzoraka bez obzira na početni udjel metala. Udjel željeza u uzorku 1 prije toplinske obrade iznosio je $65 \mu\text{g g}^{-1}$, a nakon zagrijavanja pri 2 000 °C tek neznatno se smanjio na $60 \mu\text{g g}^{-1}$.

Pri 1 600 °C primijećeno je prividno povećanje udjela željeza i natrija kod svih uzoraka čađe. Međutim, to je temperatura pri kojoj se najviše izdvajaju sumpor i pepeo kod većine ugljičnih materijala pa veliki gubitak mase čađe daje prividno povećanje udjela metala. Dobiveni rezultati ukazuju da je izdvajanje metala tijekom toplinske obrade bilo djelomično i različito za svaki element.

Ključne riječi: Čađe, određivanje masenog udjela željeza, natrija i kalcija, toplinska obrada

Uvod

Iako se čađa uglavnom sastoji od ugljika, ona sadrži i druge elemente koji znatno utječu na njezinu strukturu i svojstva. Bez obzira koja se sirovina upotrijebi za proizvodnju, ona sadrži i razne nečistoće koje prelaze u finalni proizvod – čađu i tako ju onečišćuju.¹ Kako čađa, uz poznate mnogobrojne primjene, može služiti i kao nositelj metalnih katalizatora, sastav i udjel metalnih konstituenata su važni čimbenici njezine mikrostrukture odnosno mikroporoznosti i kemijskih svojstava.

Kao sirovina za proizvodnju čađe mogu poslužiti tekući proizvodi prerade ugljena, ali su oni prilično skupi i ima ih u ograničenim količinama.² Zato se danas kao osnovne sirovine za proizvodnju čađe upotrebljavaju proizvodi sekundarnih procesa prerade nafte gdje prisutni visokoaromatični ugljikovodici imaju manje od 10 % asfalena i manje od 2 % sumpora i metalnih konstituenata.

Premda se struktura čađe proučava već više od 50 godina, danas se smatra da je mikrostruktura čađe nakupina sfernih kuglica od kojih svaka ima nekoliko slojeva atoma ugljika (3–5) vezanih u šesterokutne prstenove kao u grafitu. Primarne čestice vežu se u sekundarne grupacije čija granulacija i razgranatost daju makrostrukturu čađe. Za primjenu čađe veoma su važne mehaničke primjese, udjel prašine, pepela, sumpora i metala. Ovisno o procesu proizvodnje, udjel pepela u čađi je oko 0,6 % i najčešće potječe od minerala iz sirovine te iz vode koja se rabi za prekid proizvodnog procesa smanjenjem plamena u pećima. Iako je to gotovo zanemariv udjel, prisutni metali u trago-

vima mogu onečistiti čađu i tako utjecati na mikro i makro strukturu. Stoga je potrebno znati njihov kvalitativni i kvantitativni sastav kako bi se znala uporabna vrijednost čađe.^{3,4}

Dio pepela čađe koji je topljiv u vodi sadrži natrijeve i magnezijeve kloride i sulfate, dok netopljivi dio sadrži kalcijev karbonat i sulfat, željezne okside i karbonate te elemente cink, silicij i mangan.

Nečistoće su obično koncentrirane na aktivnim mjestima površine čađe, a tvar koja se tako kemisorbira čvrsto je vezana za nju i znatno utječe na brzinu i jačinu adsorpcije.

Čađa može služiti i kao katalizator oksido-redukcijskih reakcija, pa tako ubrzava razgradnju peroksida, oslobađa jod iz KJ otopina ili ubrzava oksidaciju iona Fe^{+2} u ion Fe^{+3} .¹ No, za koju svrhu će biti upotrijebljena, ovisi o sirovini, procesu proizvodnje, opremi, aditivima, vodi, skladištenju i konačno o njezinom transportu. U stručnoj literaturi ima vrlo malo podataka o udjelu metala u čađama različitog porijekla te o načinima njihovog uklanjanja. Kako je to važan parametar, u ovom je radu ispitan udjel metala željeza, natrija i kalcija u domaćim čađama prije i poslije toplinske obrade do 2 000 °C.

Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom radu provedena su ispitivanja na maseni udjel metala željeza, natrija i kalcija u različitim čađama prije i poslije toplinske obrade do 2 000 °C. Osnovna svojstva uzoraka čađe prikazana su u tablici 1.

Tablica 1 – Osnovna svojstva čađa
Table 1 – Characteristics of carbon blacks

Svojstva Characteristics	Uzorak – sample				
	1	2	3	4	5
	ASTM oznaka – ASTM sign				
	N220	N330	N375	N550	N660
Iodni broj, mg g ⁻¹ Iodine number, mg g ⁻¹	121	82	90	43	36
CTAB, mg ² g ⁻¹	108	81	94	42	41
DBP, cm ³ /100 g	114	102	113	101	90
CDBP, 24M4, cm ³ /100 g	98	90	99	85	75
Ugljik, w/% Carbon, w/%	98,7	98,6	98,8	98,0	97,8
Vlaga, w/% Moisture, w/%	2,35	0,46	0,88	0,53	0,29
Sumpor, w/% Sulphur, w/%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Uzorci

Sve ispitivane čađe proizvedene su u tvornici čađe INA – Petrokemija Kutina uljno-pećnim postupkom, gdje se kao sirovina upotrebljava rezidualno ulje nafte te na tržište dolazi u obliku granula.

Ovisno o proizvedenom tipu čađe rabljene su temperature od 1 200–1 800 °C, uz vrijeme kontakta od nekoliko milisekundi do nekoliko sekundi. Dobiveni praškasti proizvod, koji je neprikladan za transport, preveden je u granule čađe promjera do 2 mm mokrim postupkom.

Toplinska obrada čađe

Uzorci čađa (5 g) zagrijavani su u grafitnim posudama u vertikalnoj grafitnoj peći ASTRO 1000 – 3060 FP u atmosferi argona. Svi uzorci toplinski su obrađeni na temperaturama 1 200, 1 600 i 2 000 °C, a pri tim temperaturama su zadržavani 4 sata. Brzina podizanja temperature bila je 10 °C min⁻¹ i programirana je "THETA" temperaturnim programatorom. Maseni udjel željeza, natrija i kalcija određen je prije i nakon toplinske obrade čađa.

Priprema uzorka za analizu metala

Prethodno osušena čađa (5 g) žarena je u mufolnoj peći dva sata na 750 °C a zatim na 1 000 °C do konstantne mase pepela. Za kvantitativnu analizu metala pepeo čađe raščinjjen je u autoklavu PARR 4748 "Hans Kürner" obradom sa smjesom koncentriranih kiselina HF i H₂SO₄ (3 : 5) uz zagrijavanje na 200 °C. Nakon dodavanja H₃BO₃ (w = 0,05)

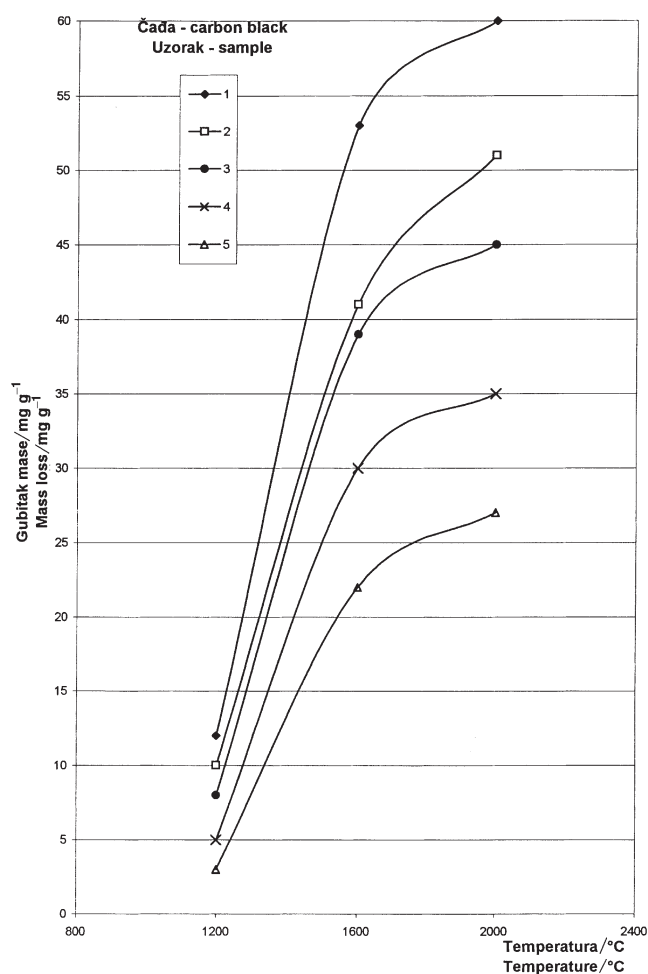
zbog vezivanja fluorid-iona, otopina je nadopunjena redestiliranom vodom na 50 ml.

Određivanje sadržaja metala u pepelu čađe

Kvantitativna analiza željeza provedena je metodom spektrometrije apsorpcije u UV i VIS području zračenja pomoću spektrofotometra "Perkin Elmer M-54" – Coleman, dok su natrij i kalcij određeni plamenim fotometrom "Evans EEL 100".

Rezultati i rasprava

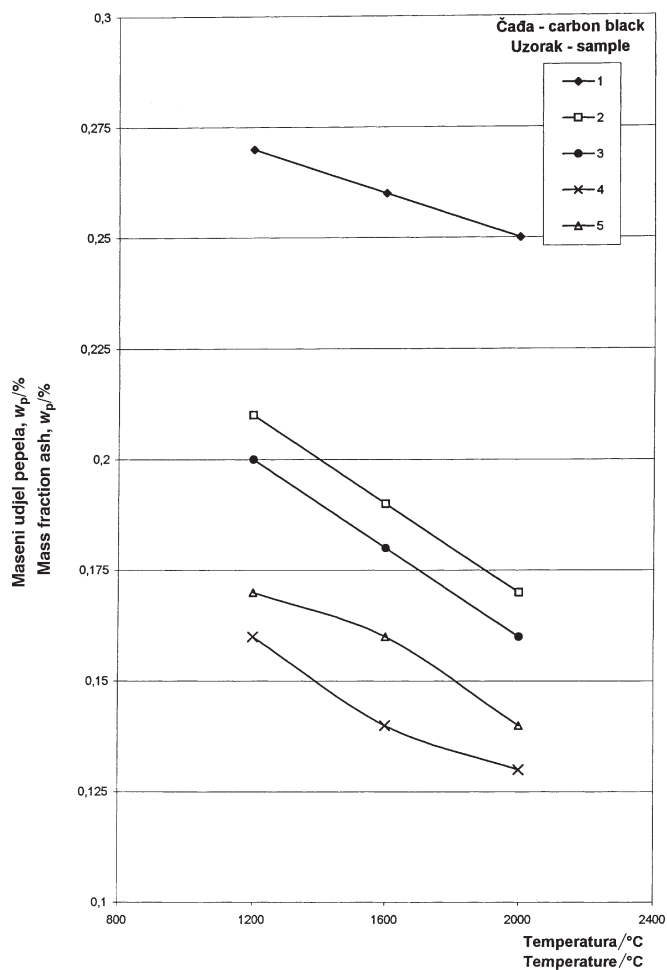
Provedena su ispitivanja gubitka mase uzoraka čađa prije i poslije toplinske obrade do 2 000 °C, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 1.



Slika 1 – Utjecaj toplinske obrade na gubitak mase čađa
Fig. 1 – Influence of heat treatment on carbon blacks mass loss

Vidljivo je da se gubitak mase kod svih uzoraka čađe povećava s povišenjem temperature. Najveći gubitak mase primijećen je kod uzorka 1 (čađa N220), a najmanji kod uzorka 5 (čađa N660) nakon 4 sata zagrijavanja pri 2 000 °C.

Maseni udjel pepela, ovisno o temperaturi pri kojoj je obrađena pojedina čađa, prikazan je na slici 2, dok je udjel pepela prije toplinske obrade prikazan u tablici 2 za sve ispitane čađe.



Slika 2 – Utjecaj toplinske obrade na udjel pepela u čađama
 Fig. 2 – Influence of heat treatment on carbon blacks ash content

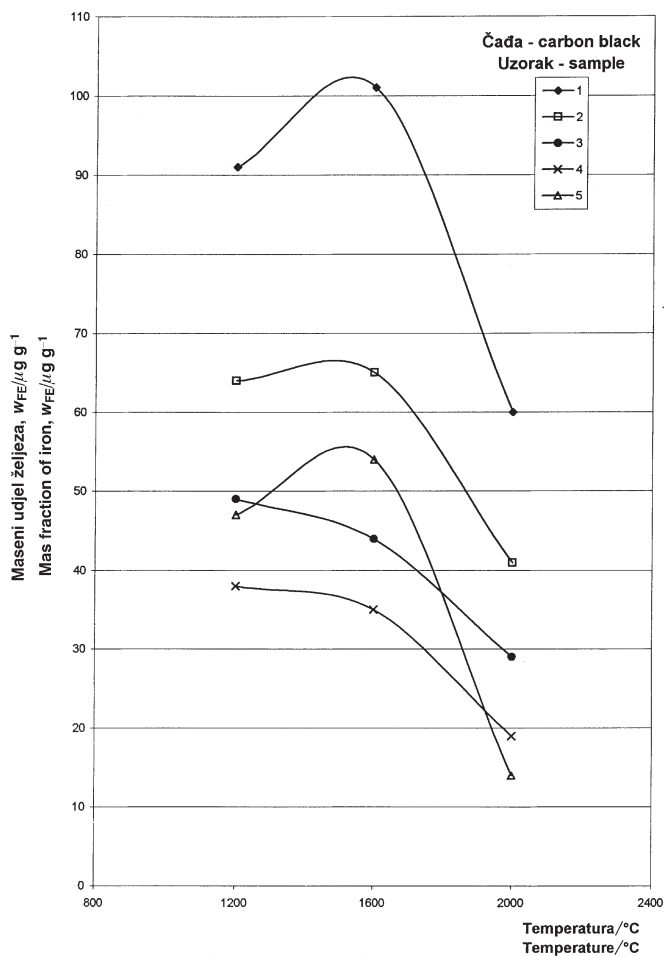
Tablica 2 – Maseni udjel pepela i metala prije toplinske obrade čađa

Table 2 – Ash and metals mass fraction before carbon blacks heat treatment

Svojstva Characteristics	Uzorak – sample				
	1	2	3	4	5
	ASTM oznaka – ASTM sign				
	N220	N330	N375	N550	N660
Pepeo, w/% Ash, w/%	0,29	0,23	0,21	0,16	0,18
Željezo, w/ $\mu\text{g g}^{-1}$ Iron, w/ $\mu\text{g g}^{-1}$	65	34	51	40	35
Natrij, w/ $\mu\text{g g}^{-1}$ Sodium, w/ $\mu\text{g g}^{-1}$	153	135	105	78	85
Kalcij, w/ $\mu\text{g g}^{-1}$ Calcium, w/ $\mu\text{g g}^{-1}$	261	240	197	140	180

Povišenjem temperature od 1 200 °C do 2 000 °C linearno opada sadržaj pepela. Pri temperaturi 2 000 °C najniži udjel pepela (0,13 %) ima uzorak 4 (čađa N550), a najviši (0,25 %) uzorak 1 (čađa N220).

Smanjenje sadržaja pepela i porast gubitka mase čađa tijekom toplinske obrade uzrokovano je, osim uklanjanja isparljivih tvari, i djelomičnim izdvajanjem nekih metalnih konstituenata iz pepela čađa, što je potvrdila i analiza sadržaja željeza, natrija i kalcija. Metalni konstituenti određeni su prije i poslije toplinske obrade uzoraka do 2 000 °C, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 3, 4 i 5 i tablici 2.

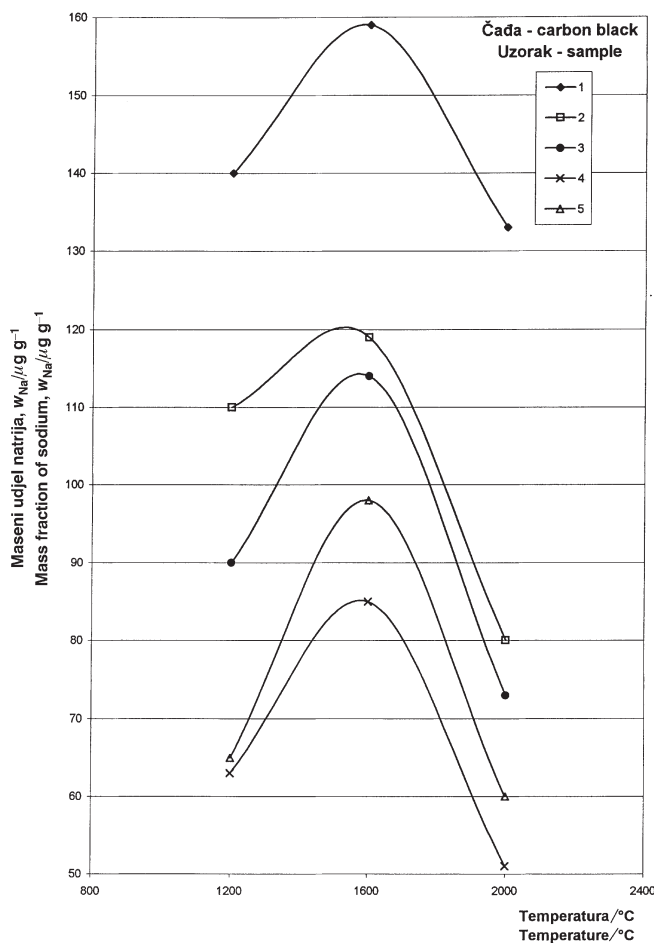


Slika 3 – Ovisnost udjela željeza o toplinskoj obradi čađa
 Fig. 3 – Dependence of iron content on carbon blacks heat treatment

Pokazalo se da je prije toplinske obrade najveći udjel željeza bio u uzorku 1 (65 $\mu\text{g g}^{-1}$), a najmanji u uzorku 2 (34 $\mu\text{g g}^{-1}$). Povišenjem temperature do 1 600 °C kod uzoraka 1, 2 i 5 dolazi do prividnoga povećanja udjela željeza zbog većeg gubitka mase i smanjenja udjela pepela. Daljnjim zagrijavanjem do 2 000 °C smanjuje se njegov udjel u svim uzorcima. Smanjenje udjela željeza kod nekih je uzoraka gotovo linearno (uzorci 3 i 4), dok je kod drugih skokovito s maksimumom pri 1 600 °C (uzorci 1, 2 i 5). Očito je to temperatura pri kojoj su i gubitak mase i smanjenje udjela pepela u ispitanim uzorcima čađe znatni i nagli što se može vidjeti i na slikama 1 i 2.

Natrij i kalcij su elementi koji u čađu mogu doći ili iz sirovine ili kod njezine proizvodnje kada se izravnim uštrcavanjem vode zaustavlja kemijska reakcija. Natrij se nalazi u obliku natrijevog klorida i natrijevog sulfata dok se kalcij nalazi u obliku kalcijevog karbonata i kalcijevog hidrogen karbonata. Do onečišćenja ovim metalima može doći tijekom peletizacije čađe (mokrim postupkom) jer je praškasta čađa nepodesna za transport.¹

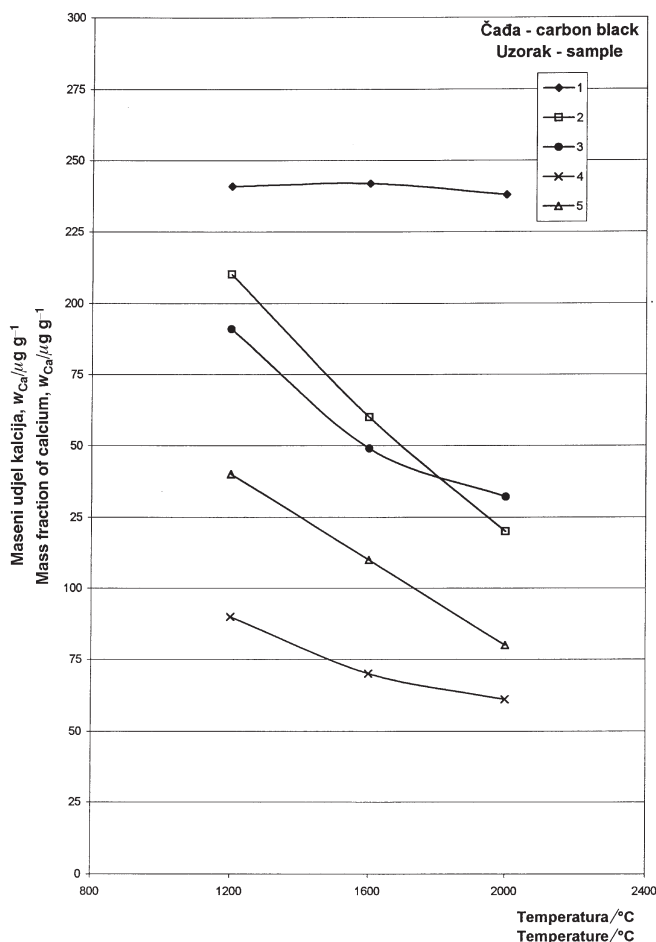
U tablici 2 nalazi se udjel natrija prije toplinske obrade uzoraka čađe. Slika 4 prikazuje promjenu udjela natrija u ovisnosti o temperaturi obrade ispitanih uzoraka.



Slika 4 – Ovisnost udjela natrija o toplinskoj obradi čađe
Fig. 4 – Dependence of sodium content on carbon blacks heat treatment

Najveći maseni udjel natrija prije toplinske obrade određen je u uzorku 1 ($153 \mu\text{g g}^{-1}$). Nakon toplinske obrade tog uzorka pri 2000 °C došlo je do smanjenja udjela natrija na $133 \mu\text{g g}^{-1}$ (slika 4). Kod svih uzoraka čađe primijećeno je povećanje masenog udjela metala pri 1600 °C . Ova pojava može se objasniti činjenicom da su pri spomenutoj temperaturi gubitak mase i smanjenje pepela znatni, tako da se udjel natrija prividno povećao. Temperatura od 1600 °C je ona pri kojoj se najviše izdvajaju sumpor i pepeo kod većine ugljičnih materijala, što dovodi i do narušavanja njihove strukture.^{5,6,7} Mnogi toplinski nestabilni kemijski spojevi razlažu se ili transformiraju u druge stabilnije oblike. Pri 2000 °C , kad je struktura središnja, vidljiv je gubitak natrija i njegov maseni udjel je kod svih uzoraka čađe smanjen ($133 \mu\text{g g}^{-1}$ za uzorak 1 do $51 \mu\text{g g}^{-1}$ za uzorak 4).

Kalcij, čiji udjel je u usporedbi s natrijem mnogo veći, po-teže vjerojatno iz vode za hlađenje ili peletiziranje, ali ga ima i u sirovini za proizvodnju čađe. U njoj se kalcij nalazi u obliku kalcijevog sulfata ili kalcijevog karbonata. Na temelju literaturnih podataka⁸ može se pretpostaviti da se toplinskom obradom čađe uklanja kalcijev karbonat koji prelazi u stabilni, neisparljivi CaO. Također, kalcijev sulfat prelazi u stabilni oksid koji ostaje u uzorcima čađe i nakon temperaturne obrade do 2000 °C .



Slika 5 – Ovisnost udjela kalcija o toplinskoj obradi čađe
Fig. 5 – Dependence of calcium content on carbon blacks heat treatment

Dobiveni rezultati pokazuju da se kod većine ispitanih uzoraka udjel kalcija neznatno smanjuje s povišenjem temperature obrade. Pri 2000 °C udjel ovog metala je najniži, posebno kod uzorka 4 i 5. Najmanji utjecaj temperature na promjenu udjela kalcija primijećen je kod uzorka 1. Taj uzorak ima i najviše vrijednosti za jodni broj, CTAB i DBP (tablica 1), a aktivna mjesta ove čađe su dovoljna da se kalcij čvršće veže odnosno teže uklanja i na visokim temperaturama.

Zaključak

Ispitivanja koja su provedena pokazala su da se toplinskom obradom čađe od 1200 °C do 2000 °C gubitak mase povećava, a količina pepela opada. Dobiveni rezultati uzrokovani su djelomičnim izdvajanjem nekih metalnih konstituenata iz čađe, najviše željeza, natrija i kalcija. To je potvrdilo i ispitivanje sadržaja ovih elemenata kada je, na-

kon toplinske obrade čađe do 2 000 °C, utvrđeno smanjenje masenog udjela željeza, natrija i kalcija. Najmanja demetalizacija je primijećena kod uzorka čađe N220 gdje se npr. udjel željeza smanjio samo od 65 $\mu\text{g g}^{-1}$ na 60 $\mu\text{g g}^{-1}$, natrija od 153 $\mu\text{g g}^{-1}$ na 132 $\mu\text{g g}^{-1}$, dok je udjel kalcija gotovo isti onom na 1 200 °C (240 $\mu\text{g g}^{-1}$). S obzirom da je vrijednost za specifičnu površinu ove čađe najveća, očito se spojevi koji sadrže ispitivane metale jače za nju vežu i teže izdvajaju. Ova čađa vjerojatno sadrži i dosta isparljivih tvari što je vidljivo i iz rezultata za gubitak mase koji je nakon toplinske obrade najveći u odnosu na ostale ispitane uzorke (slika 1).

Rezultati ispitivanja ukazuju na stabilnost čađa pri visokim temperaturama što je bitna karakteristika tih ugljičnih materijala.

Literatura References

1. J. B. Donnet, A. Voet, Carbon Black, Marcel Dekker, New York, 1976, str. 126–165.
2. J. Lahaye, F. Ehrburger-Dolle, Carbon **32** (1994) 1319.
3. H. Darmstadt, C. Koy, S. Kaliaguine, Carbon **32** (1994) 1399.
4. A. P. D'Silva, Carbon **36** (1998) 1317.
5. M. Legin-Kolar, Carbon **30** (1992) 613.
6. A. Rađenović, M. Legin-Kolar, D. Ugarković, Fuel **75** (1996) 613.
7. M. Legin-Kolar, A. Rađenović, D. Ugarković, Fuel **78** (1999) 1599.
8. J. A. Dean, Langes Handbook of Chemistry, Mc Graw-Hill, New York, 1985, str. 433–435.

SUMMARY

The Influence of Temperature on Iron, Sodium and Calcium Separation from Carbon Black

M. Legin-Kolar and A. Rađenović

The aim of this paper was to show how the heat treatment up to 2 000 °C influenced the carbon blacks demetalization.

Thermal stability is important characteristic of carbon blacks and for that reason changes in metal fraction before and after heat treatment of samples at 1 200, 1 600 and 2 000 °C, were examined. The samples were subjected 4 hours to high temperatures while heating rate was 10 °C min⁻¹. The results showed that iron, sodium and calcium mass fraction depended on temperature, because, during heat treatment partial separation of investigated metals took place.

Experimental results show that, of all the samples of investigated carbon blacks, sample 1 has been noticed. Although, the mass loss of this sample was the greatest, the demetalization was rather poor. That means, that this carbon black must have contained more volatile matter and moisture.

After heat treatment up to 2 000 °C, the highest fraction of separated metal was that of the calcium (240 $\mu\text{g g}^{-1}$), and as well in sample 1.

The mass fraction of calcium was the same as that at 1 200 °C so, that, decrease in calcium fraction was very poor. At 1 600 °C an apparent increase was noted, for iron and sodium, due to the mass loss of all carbon blacks. The cause was the influence of heat treatment at 1 600 and 2 000 °C on carbon blacks mass loss.

The results obtained suggested that the separation of metal constituents during heat treatment was partial and different for each element.

Faculty of Metallurgy, University of Zagreb,
Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Croatia

Received July 17, 2002
Accepted November 29, 2002