

MIRJANA S. STANKOVIĆ<sup>1</sup>  
LATO L. PEZO<sup>1</sup>  
BRANIMIR KOVAČEVIĆ<sup>1</sup>  
MIĆA JOVANOVIĆ<sup>2</sup>  
DRAGUTIN DEBELJKOVIĆ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>H.P. Institut za opštu i fizičku hemiju, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

<sup>3</sup>Mašinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

STRUČNI RAD

661.683+519.87+532.7:661.185.6

## MODELI SMANJENJA RADIJUSA ČESTICE PRIMENJENI NA PROCES DOBIJANJA NATRIJUM–SILIKATA

*Proces dobijanja natrijum silikata, molarnog odnosa  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$  za potrebe proizvodnje deterdžentskog zeolita 4A se bazira na rastvaranju čestica kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH određenog molaliteteta. To je složen proces pri povišenim temperaturama i pritiscima. Za ovakav proces je veoma bitno postaviti odgovarajući model pomoću koga bi se moglo predvideti dinamičko ponašanje parametara procesa. U ovom radu razvijeno je nekoliko kinetičkih modela, koji su poređeni sa eksperimentalnim rezultatima, pri čemu je usvojeno da su čestice  $\text{SiO}_2$  glatke sfere, uniformnog prečnika. Prečnik tih čestica se smanjuje tokom procesa rastvaranja. Ispitivani su uticaji veličine čestice, radne temperature i molaliteteta hidrosidnog jona na kinetiku rastvaranja. Zaključeno je da su razvijeni modeli dovoljno tačni, u inženjerskom smislu i da se kao takvi mogu koristiti za kvalitetno predviđanje dinamičkog ponašanja parametara procesa.*

Proizvodnja natrijum silikata (vodenog stakla) u reaktoru pod visokim pritiskom i temperaturom, korišćenjem vlažnog postupka se obavlja prema poznatoj hemijskoj jednačini:  $y\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_y\text{O}_{2y+1} + \text{H}_2\text{O}$ . Ovaj način proizvodnje vodenog stakla se posebno razvio u poslednjih 10–15 godina, zbog korišćenja natrijum–silikata (molarnog odnosa  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ ), kao značajne sirovine za proizvodnju ekološki prihvatljivih zeolitskih deterdženata [1–3]. Iz ovog razloga je veoma bitno izvršiti optimizaciju proizvodnje natrijum–silikata, pa se ukazala potreba za ispitivanje kinetike procesa, na koju utiče molalitet rastvora, temperatura procesa, moduo rastvora, kao i veličina čestica peska. Razvijanje dovoljno tačnog kinetičkog modela je od velikog značaja za bolje razumevanje procesa rastvaranja  $\text{SiO}_2$  u vodenom rastvoru NaOH, kao i za potpunije opisivanje procesnih parametara i definisanje njihovih vrednosti. Validacija rezultata rada razvijenog matematičkog modela vršena je upoređivanjem sa eksperimentalnim podacima. U okviru ovog rada razvijeno je nekoliko različitih kinetičkih modela, koji se zasnivaju na smanjivanju prečnika čestice tokom procesa rastvaranja (shrinking–core modeli).

### EKSPERIMENTALNA MERENJA

Urađeno je nekoliko eksperimenata rastvaranja kvarcnog peska ( $\text{SiO}_2$ ), određene granulacije ( $2r$ ), u vodenom rastvoru natrijum hidroksida (NaOH), datog molaliteteta ( $MOL_{\text{NaOH}}$ ). U svakom eksperimentu je izmerena zadata količina kvarcnog peska ( $m_0$ ) i odgovarajuća količina rastvora natrijum hidroksida, pri čemu je molarni odnos bio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ . Ove kom-

ponente se uvode u Parr–ov autoklav, radne zapremine 2 L, a nakon toga se uključuje električni grejač. Eksperimenti su izvođeni pri povišenom pritisku i temperaturi, pri čemu je temperatura ( $T$ ) u autoklavu održavana na određenoj vrednosti korišćenjem termostata i temperaturnog regulatora. Autoklav je opremljen propelernom mešalicom. Na kraju svakog eksperimenta autoklav se uronjava u vodu za hlađenje, pri čemu dolazi do naglog hlađenja autoklava i završetka procesa rastvaranja. Nakon završetka eksperimenta, filtrira se mešavina u reaktoru, a filterski kolač se ispira toplom vodom sve dok ne postane pH–neutralan. Preostala količina filterskog kolača se suši, a zatim se masa ( $m$ ) meri na preciznoj vagi. Na osnovu izmerenih parametara:  $m_0$ ,  $m$ ,  $T$ ,  $r(0)$ , mogu se odrediti veličine koje karakterišu proces rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru natrijum hidroksida:  $\alpha(t)$  – stepen konverzije,  $r(t)$  – poluprečnik čestice,  $S(t)$  – površina čestice.

### MATEMATIČKI MODELI PROCESA RASTVARANJA KVARCNOG PESKA

U ovom radu je prikazano više matematičkih modela procesa rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH, i to nekoliko empirijskih i nekoliko analitičkih modela. Neki od prikazanih modela su literaturno poznati, a ovde su unapređeni uvođenjem razmatranja o uticaju silikatnog modula na tok procesa rastvaranja, a neki su originalno razvijeni u ovom radu. Svi ovi matematički modeli su detaljno prikazani, a izvršeno je i poređenje sa vrednostima dobijenim eksperimentalnim merenjima.

Razvijeno je nekoliko empirijskih modela koji su zasnovani na eksperimentalnim merenjima, pri čemu se ne ulazi u suštinu procesa rastvaranja, nego se praćenjem promena parametara od značaja u toku procesa određuje matematička zavisnost koja karakteriše proces. Veličine čija promena ima veliki uticaj na proces rastvaranja su: molalitet vodenog rastvora

Adresa autora: M.S. Stanković, Institut za opštu i fizičku hemiju, Studentski trg 12/V, Beograd

E–mail: sandas@eunet.yu

Rad primljen: Januar 31, 2007.

Rad prihvaćen: Februar 05, 2007.

NaOH,  $MOL_{NaOH}$ , temperatura reakcije,  $T$  i početni srednji prečnik čestica  $SiO_2$ ,  $d(0)$ . Uticaj ovih parametara je određen eksperimentalno, za razliku od uticaja silikatnog modula, koji je samo teorijski razmatran. Ovi jednostavni matematički modeli ne uključuju u razmatranje procese razmene materije, tj. difuzije, niti izračunavanje energije aktivacije, kao ni procese površinske reakcije. Zbog toga oni ne oslikavaju suštinu procesa na pravi način, što se posebno može videti kod ispitivanja promene prečnika čestica  $SiO_2$  u toku procesa, jer po ovim modelima, promena veličine čestice  $SiO_2$ ,  $d(t)$  se odigrava tako da  $d(t)$  nikad ne dostiže vrednost 0, a što bi trebalo da se dešava na kraju procesa rastvaranja.

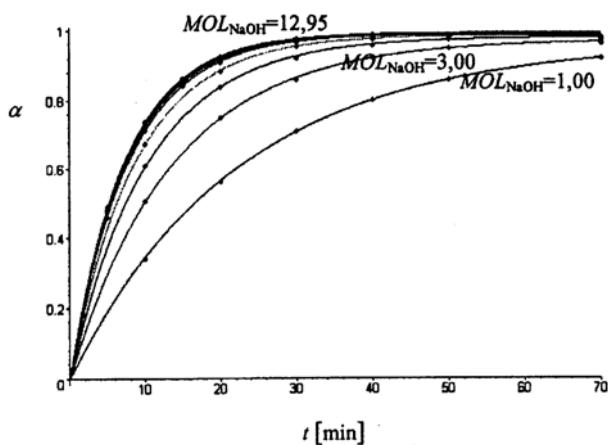
**Prvi empirijski model** je literaturno poznat [1], i zasniva se na praćenju uticaja različitih molalитета vodenog rastvora NaOH,  $MOL_{NaOH}$ , na kinetiku procesa rastvaranja kvarcnog peska, pri početnom srednjem prečniku čestica  $SiO_2$ ,  $d(0) = 276,80 \mu m$ , pri temperaturi reakcije,  $T = 220 \text{ }^\circ C$ , i pri željenom silikatnom modulu,  $MOD = 2$ . Na osnovu eksperimentalnih merenja je nacrtana kriva rastvaranja,  $\alpha = f(t)$ . Po obliku ovih krivih jasno je da se radi o eksponencijalnim krivama čija se zavisnost od vremena može predstaviti u obliku [1]:

$$\alpha(t, MOL_{NaOH}) = A_{MOL}(MOL_{NaOH})[1 - \exp(-B_{MOL}(MOL_{NaOH})t)] \quad (1)$$

pri čemu su  $A_{MOL}$  i  $B_{MOL}$  polinomi koji zavise od molalитета.

Na slici 1 je prikazano poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima i ovim empirijskim modelom. Poređenjem ovih krivih dolazimo do zaključka da je slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti prilično dobro, ali kasnijom analizom se ispostavlja da to i nije baš tako.

Izraz za stepen konverzije,  $\alpha(t)$ , se može napisati kao [1]:



Slika 1. Poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima (kružići) i prvom empirijskim modelom (pune linije)  
Figure 1. Dissolution curves obtained by experimental measurements (circles) and the first empirical model (lines)

$$\alpha(t) = \frac{m_{SiO_2} - m_{SiO_2}(t)}{m_{SiO_2}(0)} \quad (2)$$

gde je:  $m_{SiO_2}$  – masa jedne čestice peska.

Pretpostavljajući da su sve čestice istog prečnika i da su geometrijski glatke sfere [1–5], posle jednostavne geometrijske analize možemo odrediti izraz za masu jedne čestice peska kao:

$$m_{SiO_2}(0) = \frac{r^3(0) \cdot m_{SiO_2}(t)}{r^3(t)} \quad (3)$$

Kombinovanjem izraza (2) i (3) dobija se zavisnost poluprečnika čestice  $SiO_2$ ,  $r(t)$ , od stepena konverzije,  $\alpha(t)$ :

$$r(t) = r(0) \sqrt[3]{1 - \alpha(t)} \quad (4)$$

Iz iskustva je poznato da se pri većim molalitetima vodenog rastvora NaOH, proces rastvaranja kvarcnog peska završava potpunim rastvaranjem čestica peska, nakon ~60 minuta, ali na osnovu jednačine (4) proizilazi da veličina čestica  $SiO_2$  nikad ne pada ispod 50–80  $\mu m$ . Do ove greške u računanju dolazi zbog osobina trećeg korena, naime, iz jednačine (4) se vidi da, ukoliko je  $\alpha(t) = 0,999$ , onda je  $r(t) = 0,1r(0)$ . Jasno je da eksponencijalni oblik izraza za  $\alpha(t)$  (jednačina 1), ne daje zadovoljavajuću vrednost, pošto nikad ne postaje jednak jedinici.

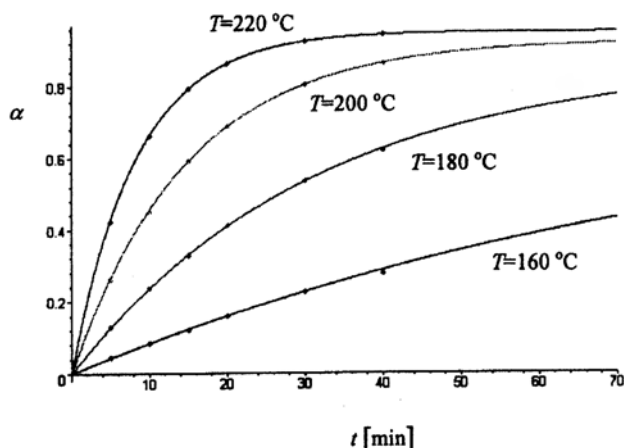
**Drugi empirijski model** je literaturno poznat [2], i zasniva se na eksperimentima u kojima se prati uticaj različitih temperatura reakcije,  $T$ , na kinetiku procesa rastvaranja kvarcnog peska, pri molalitetu vodenog rastvora NaOH,  $MOL_{NaOH} = 12,50$ , pri početnom srednjem prečniku čestica  $SiO_2$ ,  $d(0) = 276,80 \mu m$ , i pri željenom silikatnom modulu,  $MOD = 2$ . Po obliku ovih krivih jasno je da se radi o eksponencijalnim krivama čija se zavisnost od vremena može predstaviti u obliku [2]:

$$\alpha(t, 1/T) = A_T(1/T)[1 - \exp(-B_T(1/T)t)] \quad (5)$$

pri čemu su  $A_T$  i  $B_T$  polinomi koji zavise od temperature.

Na slici 2 je prikazano poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima. Poređenjem ovih krivih dolazimo do zaključka da je slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti najzgodnije prilično dobro, slično kao i u prvom empirijskom modelu, ali, i ovde, baš kao i u prvom empirijskom modelu, postoji problem sa izračunavanjem prečnika čestica  $SiO_2$  tokom procesa rastvaranja.

Ovaj model je razvijen sa ciljem da se izvrši poređenje sa modelom koji se zasniva na Arenijusovoj jednačini, koji je prikazan dalje u tekstu. Ovo je značajno jer je na osnovu poređenja ovih modela moguće izračunati energiju aktivacije za proces rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH.



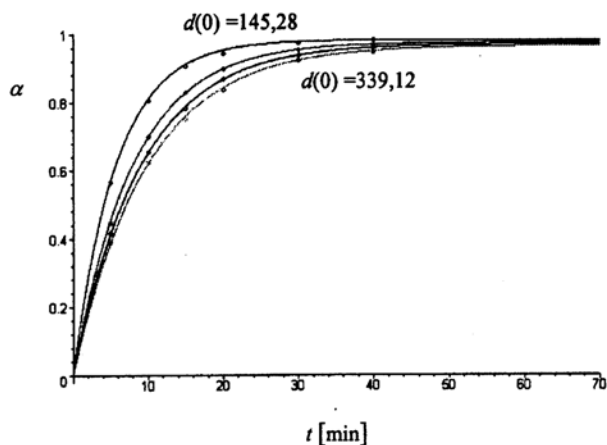
Slika 2. Poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima (kružići) i drugim empirijskim modelom (pune linije)  
Figure 2. Dissolution curves obtained by experimental measurements (circles) and the second empirical model (lines)

**Treći empirijski model** je literaturno poznat [2], i zasniva se na eksperimentima u kojima se prati uticaj različitih početnih srednjih prečnika čestica  $\text{SiO}_2$ ,  $d(0)$ , na kinetiku procesa rastvaranja kvarcnog peska, pri molalitetu vodenog rastvora NaOH,  $MOL_{\text{NaOH}} = 12,50$ , pri temperaturi reakcije,  $T = 220$  °C, i pri željenom silikatnom modulu,  $MOD = 2$ . Na osnovu eksperimentalnih merenja nacrtana je kriva rastvaranja,  $\alpha = f(t)$  (slika 3). Po obliku ovih krivih jasno je da se radi o eksponencijalnim krivama čija se zavisnost od vremena može predstaviti u obliku [2]:

$$\alpha(t, d) = A_d d [1 - \exp(-B_d(d)t)] \quad (6)$$

pri čemu su  $A_d$  i  $B_d$  polinomi koji zavise od prečnika čestica.

Na slici 3 je prikazano poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima i trećim empirijskim modelom. Poređenjem ovih krivih dolazimo do zaključka da je slaganje eksperimentalnih i



Slika 3. Poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima (kružići) i trećim empirijskim modelom (pune linije)  
Figure 3. Dissolution curves obtained by experimental measurements (circles) and the third empirical model (lines)

izračunatih vrednosti naizgled prilično dobro, slično kao i u prvom empirijskom modelu, ali, i ovde, baš kao i u prvom empirijskom modelu, postoji problem sa izračunavanjem prečnika čestica  $\text{SiO}_2$  tokom procesa rastvaranja.

**Četvrti empirijski model** dobija se kombinacijom ovih empirijskih modela koji nije literaturno poznat, već je u ovom radu razvijen, i koji se zasniva na sve tri grupe eksperimenata. Ovaj model prati uticaj molaliteta vodenog rastvora NaOH,  $MOL_{\text{NaOH}}$ , temperatura reakcije,  $T$ , i početnog srednjeg prečnika čestica  $\text{SiO}_2$ ,  $d(0)$ , na kinetiku procesa rastvaranja kvarcnog peska, a pri željenom silikatnom modulu,  $MOD = 2$ . Kombinovanjem prethodno izvedenih modela, uz poštovanje eksponencijalnog oblika krive, dobijena je jednačina:

$$\alpha(t) = 1,05 A_{MOL} [1 - \exp(B_{MOL} t)] A_T [1 - \exp(-B_T t)] A_d [1 - \exp(-B_d t)] \quad (7)$$

gde su:  $A_{MOL}$ ,  $B_{MOL}$ ,  $A_{IT}$ ,  $B_{IT}$ ,  $A_d$  i  $B_d$  koeficijenti definisani u prethodnim modelima. Koeficijent koji ima vrednost 1,05 predstavlja korekcionni faktor.

Gornja jednačina pokazuje svu složenost procesa rastvaranja kvarcnog peska koji zavisi od više parametara: molaliteta vodenog rastvora NaOH,  $MOL_{\text{NaOH}}$ , temperature reakcije,  $T$  i početnog srednjeg prečnika čestica  $\text{SiO}_2$ ,  $d(0)$ .

**Prvi analitički model** je literaturno poznat i zasniva se na Arenijusovoj jednačini [2], pri čemu se pretpostavlja da je tzv. Arenijusova energija aktivacije,  $E_a$  [kJ/mol] nezavisna od temperature. U tom slučaju može se napisati sledeći izraz [3]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T^2} + \text{const} \quad (8)$$

gde je:  $k$  – konstanta brzine reakcije,  $R$  – univerzalna gasna konstanta, [8,3146 kJ/mol K],  $T$  – temperatura reakcije [K]. Sada je moguće napisati jednačinu:

$$\alpha(t, 1/T) = A_T \left[ 1 - \exp \left( -k \cdot \frac{E_a \cdot t}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \right) \right] \quad (9)$$

Prema literaturnim podacima vrednost energije aktivacije za proces rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH određenog molaliteta se kreće u rasponu 65–90 kJ/mol [1,2]. Ovako visoke vrednosti za energiju aktivacije ukazuju na to da brzina rastvaranja veoma zavisi od temperature, što uostalom pokazuju i eksperimenti. Ovo pokazuje da proces rastvaranja kvarcnog peska kontroliše površinska reakcija, a ne difuzija koja je svojstvena sistemima sa mnogo nižom vrednošću energije aktivacije. Za razradu ovog modela, a na osnovu eksperimentalnih merenja iz druge grupe eksperimenata, izračunata je vrednost energije aktivacije od 73,94 kJ/mol.

**Drugi analitički model** je literaturno poznat i zasniva se na modelu smanjivanja radijusa čestice koja se rastvara [1,2]. Ovaj jednostavan model rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH

zasniva se na jednačinama kinetike rastvaranja, pri čemu je usvojeno da su čestice kvarcnog peska glatke sfere, uniformnog prečnika. Model je baziran na šaržnom sistemu, a poslužio je, pre svega, za određivanje promene koncentracije  $\text{SiO}_2$  tokom reakcije rastvaranja u vodenom rastvoru  $\text{NaOH}$ , kao i za određivanje vremena potrebnog za potpuno rastvaranje. Ovim modelom je ispitivana fizikalnost procesa rastvaranja, ne i njegova dinamika, pošto su određivane brzina rastvaranja i promena koncentracije u zavisnosti od vremenske koordinate, a nisu ispitivane dinamičke karakteristike sistema, kontrolisanom promenom ulaznih veličina procesa.

Na početku razvijanja ovog modela uvedena je pretpostavka da je brzina rastvaranja dobro homogenizovanog kvarcnog peska u vodenom rastvoru  $\text{NaOH}$  proporcionalna ukupnoj slobodnoj površini čestica  $\text{SiO}_2$ . Usvajanjem ove pretpostavke podrazumeva se da brzina reakcije ne zavisi od brzine razmene mase, već od brzine rastvaranja čestice po površini, odnosno od geometrije sistema rastvaranja, koja je uslovljena endotermnom reakcijom razbijanja  $\text{Si-O-Si}$  veza na površini čestice  $\text{SiO}_2$ . To je očigledno pošto je vrednost energije aktivacije izuzetno visoka (kao što je već diskutovano u prvom analitičkom modelu), što je svojstveno sistemima koje kontroliše površinska reakcija, a ne difuzija, koja je svojstvena sistemima sa mnogo nižom vrednošću energije aktivacije. Ovaj model podrazumeva da se brzina rastvaranja, izražena preko geometrijske karakteristike smanjenja prečnika čestice, može kontrolisati preko brzine hemijske reakcije koja se odvija na površini (kinetika prvog reda) ili preko brzine razmene toplote, a ne preko brzine transporta mase, jer se pretpostavlja da je transport mase brz u odnosu na brzinu hemijske reakcije na površini i brzinu transfera toplote.

Ukupna masa nerastvorenog  $\text{SiO}_2$  u trenutku  $t$  može se dovesti u relaciju sa koncentracijom rastvorenog  $\text{SiO}_2$  u trenutku  $t$  u vodenom rastvoru  $\text{NaOH}$ , odnosno rastvoru dobijenog natrijum-silikata, preko sledeće jednačine:

$$m_{\text{SiO}_2}(t) = m_{\text{SiO}_2}(0) - (C_{\text{SiO}_2}(t) - C_{\text{SiO}_2}(0)) \cdot V \quad (10)$$

gde su:  $C_{\text{SiO}_2}(0)$  – početna koncentracija rastvorenog  $\text{SiO}_2$  u vodenom rastvoru  $\text{NaOH}$ ,  $[\text{g}/\text{dm}^3]$ ,  $C_{\text{SiO}_2}(t)$  – koncentracija rastvorenog  $\text{SiO}_2$  u vodenom rastvoru  $\text{NaOH}$  u trenutku  $t$ ,  $[\text{g}/\text{dm}^3]$ ,  $V$  – zapremina koju zauzima nastali rastvor natrijum-silikata,  $[\text{dm}^3]$ .

Ovde prezentiran model "smanjivanja sfera", kod koga je brzina reakcije rastvaranja proporcionalna slobodnoj površini čestica u reakciji rastvaranja, pri čemu je pretpostavljeno da su čestice  $\text{SiO}_2$  oblika glatkih sfera, daje dosta dobra slaganja sa eksperimentalno dobijenim ponašanjem sistema. U ovom modelu pretpostavljeno je da su sve čestice  $\text{SiO}_2$  istih dimenzija. Takođe, zanemaren je uticaj aglomerata na reakciju rastvaranja  $\text{SiO}_2$ . Ovo je sasvim prihvatljivi-

va pretpostavka, imajući u vidu da se mešanjem u autoklavu dobija ujednačena smeša, kojoj nije svojstveno stvaranje aglomerata.

**Treći analitički model** se zasniva na modelu transporta mase, koji je literaturno poznat [1–3]. U ovom modelu će u obzir biti uzet uticaj koncentracije rastvorenog  $\text{SiO}_2$  na brzinu reakcije rastvaranja, kao i uticaj koeficijenta difuzije na proces rastvaranja. Jednačina 10 se može modifikovati tako da se uzima u obzir koncentracija rastvorenog  $\text{SiO}_2$  u rastvoru dobijenog natrijum-silikata i difuzija rastvorenog  $\text{SiO}_2$  sa površine nerastvorene čestice  $\text{SiO}_2$  prema vodenom rastvoru  $\text{NaOH}$ . Pogonska sila za proces difuzije je razlika koncentracija rastvorenog  $\text{SiO}_2$  po površini čestice  $C_{\text{SiO}_2}^{\text{povr.}}(t)$  (u graničnoj fazi) i koncentracije rastvorenog  $\text{SiO}_2$  u rastvoru natrijum-silikata,  $C_{\text{SiO}_2}(t)$ . Usvaja se da je koeficijent difuzije  $D$  jednodimenzionalan, i da je vektor transporta mase usmeren normalno na površinu čestice koja se rastvara. Takođe je usvojeno da je debljina graničnog sloja između čvrste i tečne faze,  $\delta$ -invarijantna u odnosu na veličinu čestice  $\text{SiO}_2$ , odnosno da je ova debljina konstantna u toku procesa rastvaranja.

Na osnovu gornje diskusije, može se napisati:

$$\frac{dC_{\text{SiO}_2}(t)}{dt} = k_2 S(t) [C_{\text{SiO}_2}^{\text{povr.}}(t) - C_{\text{SiO}_2}(t)] \quad (11)$$

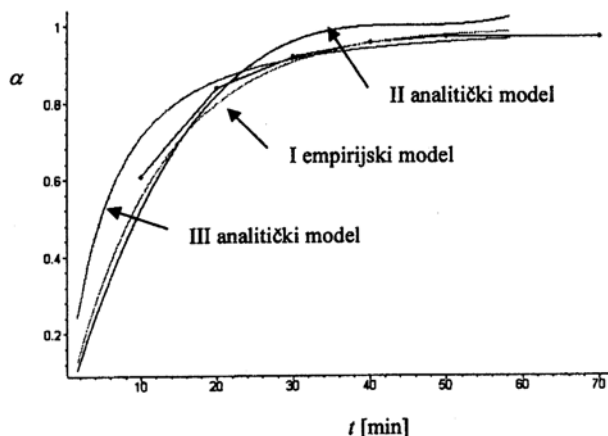
pri čemu je:  $k_2 \approx \frac{D}{\delta}$ . Uzimajući u obzir činjenicu da je

usvojeno da je  $\delta$  konstantno bez obzira na veličinu čestice i da je koeficijent difuzije  $D$  po apsolutnoj vrednosti konstantan tokom celog procesa rastvaranja, dolazi se do zaključka da je i koeficijent  $k_2$ , takođe konstantan u toku procesa rastvaranja.

Rešavanjem gore napisane diferencijalne jednačine ne može se dobiti matematički izraz u zatvorenom obliku. Rešavanje ove jednačine po koncentraciji  $\text{SiO}_2$ , integraljenjem po vremenskoj koordinati, vršeno je na računaru. Pri tome je izvršena matematička diskretizacija vremenskog domena i uvedene su konačne razlike.

Na slici 4 dato je poređenje krivih rastvaranja dobijenih na osnovu trećeg analitičkog modela i na osnovu eksperimentalnih merenja, I grupa eksperimenata (označeno kružićima), kao i na osnovu drugog analitičkog modela i prvog empirijskog modela.

I drugi i treći analitički model ne daju baš najbolje slaganje sa rezultatima eksperimentalnih merenja. Ovo je i za očekivati, pošto drugi analitički model, zasnovan na smanjenju radijusa čestica  $\text{SiO}_2$ , ima u sebi uključen proces površinske reakcije, ali u neadekvatnom obliku, kao stepenu a ne eksponencijalnu funkciju. Treći analitički model, tzv. model transporta mase, je zasnovan na procesu difuzije i on na početku procesa (prvih 30 minuta) ne daje dobre rezultate, ali pri kraju procesa daje. To sugeriše da na početku procesa rastvaranja pri niskim koncentracijama rastvorene komponente u rastvoru, kad je ental-



Slika 4. Poređenje krivih rastvaranja dobijenih eksperimentalnim merenjima (kružići), prvim empirijskim modelom, drugim analitičkim modelom i trećim analitičkim modelom, za  $MOL_{NaOH} = 12,5$

Figure 4. Dissolution curves obtained by experimental measurements (circles), and the first empirical model, second empirical model and third empirical model, for  $MOL_{NaOH} = 12,5$

pija rastvaranja visoka, procesom upravlja površinska reakcija, tj. transfer toplote, a da pri kraju procesa rastvaranja, pri višim koncentracijama rastvorene komponente, kad je entalpija rastvaranja niža, procesom upravlja difuzija. Odnosno, može se zaključiti da je stvarni mehanizam rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH kombinacija i transfera toplote i transporta mase (kontrolisane difuzije), a ne samo posledica jednog od ova dva transfera.

Četvrti analitički model je literaturno poznat [2], i zasniva se na činjenici da je brzina reakcije rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH upravljana površinskom reakcijom, koja se opisuje izrazom:

$$m_{SiO_2}(0) \cdot \frac{d\alpha(t)}{dt} = v \cdot k \cdot S(t) \cdot MOL_{NaOH}^b \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

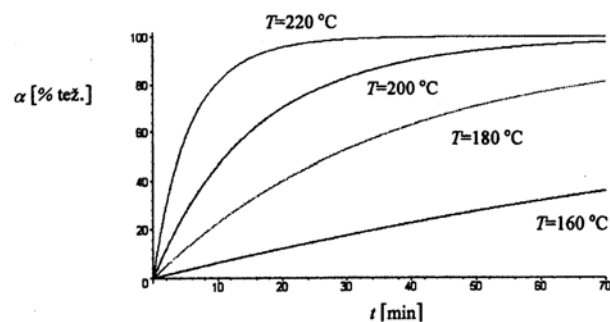
gde je:  $v$  – stehiometrijski koeficijent,  $k$  – konstanta brzine reakcije,  $b$  – red reakcije rastvaranja u odnosu na jone hidroksida.

Izraz 12 potpuno odgovara izrazima 5 i 9. Kod svih ovih izraza koji opisuju proces rastvaranja, stepen konverzije  $\alpha(t)$  nikad ne dostiže vrednost jedan, zbog toga što sadrži treći koren, pa se proces rastvaranja prema njima nikad ne završava, tako da oni u toku procesa rastvaranja daju dobre rezultate, ali pri kraju, počinju da odstupaju od realnih vrednosti. To bi se moglo objasniti, kao što je već diskutovano za treći analitički model, time što pri kraju procesa rastvaranja difuzija preuzima kontrolu nad procesom, a u ovim izrazima ona nije uključena. Zbog ovih problema u literaturi se uvode "modifikovani modeli smanjenja sfere" [2–5], u čijim izrazima postoje i članovi koji opisuju i proces difuzije, pa se izraz za rastvaranje kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH može napisati i kao:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{a_1}{r(0)} \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right] \cdot (MOL_{NaOH} - MOL_{NaOH}^{st} \cdot \alpha(t))^b \cdot (1 - \alpha(t))^{2/3} \quad (13)$$

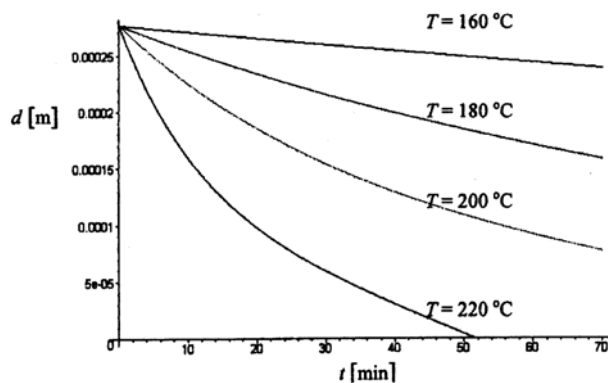
pri čemu su:  $a_1$  i  $b$  – podesivi parametri čija vrednost nije poznata i dobija se uporednim poređenjem eksperimentalnih merenja, i metodom identifikacije nepoznatih parametara. I u ovom modelu se uzima da je  $E_a$  konstantno tokom procesa rastvaranja.  $MOL_{NaOH}^{st}$  je molalitet vodenog rastvora NaOH koji se dobija računski korišćenjem stehiometrijskog izraza, što je dosta podudarno sa eksperimentalno izmerenom vrednošću za  $MOL_{NaOH}$ . U ovom modelu je usvojeno da ova razlika iznosi 0,2. Uvođenjem izraza  $(MOL_{NaOH} - MOL_{NaOH}^{st} \cdot \alpha(t))^b$  u jednačinu 13, u razmatranje kinetike procesa rastvaranja uveden je i proces difuzije pored površinske reakcije koju opisuje Arenijusova jednačina, odnosno, uveden je "model smanjivanja sfere".

Na osnovu izraza (13), nacrtan je dijagram (slika 5) koji prikazuje promenu stepena konverzije sa vremenom reakcije za različite temperature,  $\alpha(t, T)$ .



Slika 5. Krive rastvaranja  $SiO_2$  koje prikazuje zavisnost stepena konverzije od vremena i temperature reakcije (četvrti analitički model)

Figure 5.  $SiO_2$  dissolution curves presenting the conversion degree of the dependence of the reaction time and temperature (fourth empirical model)



Slika 6. Dijagram smanjenja prečnika čestice  $SiO_2$  u toku procesa rastvaranja (četvrti analitički model)

Figure 6. Curves which presents  $SiO_2$  particle size decrease during dissolution (fourth empirical model)

Na osnovu izraza 4 iz prvog empirijskog modela može se nacrtati dijagram smanjenja prečnika čestica  $\text{SiO}_2$ ,  $d$ , u toku procesa rastvaranja (slika 6).

Na osnovu ovog dijagrama može se zaključiti da se proces rastvaranja završava između 50 i 60 minuta, da je rastvaranje potpuno i da je u veoma dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima.

**Peti analitički model** je takođe literaturno poznat [2], a kao i četvrti analitički model, zasniva se na činjenici da je brzina reakcije rastvaranja kvarcnog peska u vodenom rastvoru NaOH kontrolisana površinskom reakcijom do pred kraj samog procesa, kada primat preuzima difuzija, ali, za razliku od četvrtog analitičkog modela, u ovom modelu je  $E_a(\alpha(t))$  promenljiva tokom procesa rastvaranja  $\text{SiO}_2$ . Ova zavisnost je uvedena u model zato što je iz prethodnih izlaganja očigledno da dolazi do promene u energiji aktivacije tokom vremena reakcije, jer različiti mehanizmi kontrolišu proces rastvaranja tokom vremena rastvaranja  $\text{SiO}_2$ , što je naročito primetno kod nižih temperatura, na kojima se proces rastvaranja sporije odigrava. Uvođenjem empirijske jednačine [2], za promenljivu  $E_a(\alpha(t))$ :

$$E_a(\alpha(t)) = E_a + a_2 \alpha(t)^{a_3} \quad (14)$$

u izraz (13) dobija se sledeća jednačina:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{a_1}{r(0)} \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) + \frac{a_2 \cdot \alpha(t)^{a_3}}{R \cdot T} \right] \cdot (MOL_{\text{NaOH}} - MOL_{\text{NaOH}}^s \cdot \alpha(t))^b \cdot (1 - \alpha(t))^{2/3} \quad (15)$$

pri čemu su i  $a_2$  i  $a_3$  – podesivi parametri čija vrednost nije poznata i dobija se uporednim poređenjem eksperimentalnih merenja i metodom identifikacije nepoznatih parametara.

## SUMMARY

### SHRINKING CORE MODELS APPLIED TO THE SODIUM SILICATE PRODUCTION PROCESS

(Professional paper)

Mirjana S. Stanković<sup>1</sup>, Lato L. Pezo<sup>1</sup>, Branimir Kovačević<sup>1</sup>, Mića Jovanović<sup>2</sup>, Dragutin Debeljković<sup>3</sup>

<sup>1</sup>H.P. Institute of General and Physical Chemistry, Studentski trg 12/V, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia

<sup>3</sup>Faculty of Mechanical Engineering, 27. marta 80, Belgrade, Serbia

The sodium silicate production process, with the molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ , for detergent zeolite 4A production, is based on quartz sand dissolving in NaOH aqueous solution, with a specific molality. It is a complex process performed at high temperature and pressure. It is of vital importance to develop adequate mathematical models, which are able to predict the dynamical response of the process parameters. A few kinetic models were developed within this study, which were adjusted and later compared to experimental results. It was assumed that  $\text{SiO}_2$  particles are smooth spheres, with uniform diameter. This diameter decreases during dissolving. The influence of particle diameter, working temperature and hydroxide ion molality on the dissolution kinetics was investigated. It was concluded that the developed models are sufficiently correct, in the engineering sense, and can be used for the dynamical prediction of process parameters.

Key words: Sodium silicate  
• Mathematical model •  
Dissolution • Kinetics •  
Quartz sand •

Ključne reči: Natrijum–silikat  
• Matematički model •  
Rastvaranje • Kinetika •  
Kvarcni pesak •

## ZAKLJUČAK

Ovde prikazani matematički modeli rastvaranja peska pokazuju da se pesak burno rastvara u rastvoru natrijum hidroksida na povišenim temperaturama i pritiscima. Na bazi eksperimentalnih podataka određivani su parametri u empirijskom modelu, a za modele koji se zasnivaju na smanjivanju prečnika čestice tokom procesa rastvaranja (shrinking–core modeli), kao i za modifikovane modele smanjivanja prečnika čestice korišćeni su analitički izrazi za opisivanje kinetike rastvaranja peska. Parametri koji figurišu u ovim jednačinama su dobijeni eksperimentalno.

Pokazano je da se najkvalitetniji rezultati dobijaju korišćenjem modifikovanih modele smanjivanja prečnika čestice tokom procesa rastvaranja (modified shrinking core modeli), pa je očito da dobijene krive prikazane na slikama 5–6 prikazuju na zadovoljavajući način proces rastvaranja, pošto je slaganje rezultata simulacije sa eksperimentalnim podacima zadovoljavajuće.

## LITERATURA

- [1] F. Jendoubi, A. Mgaidi, M. El Maaoui, The Dissolution Kinetics of Sand as Function of Particle Size, Can. J. Chem. Eng. **76** (1998) 233–238.
- [2] F. Jendoubi, A. Mgaidi, M. El Maaoui, Kinetics of the Dissolution of Silica in Aqueous Sodium Hydroxide Solutions at High Pressure and Temperature, Can. J. Chem. Eng. **75** (1997) 721–727.
- [3] A. Mgaidi, F. Jendoubi, D. Oulahna, M. El Maaoui, J.A. Dodds, Kinetics of the Dissolution of Sand into Alkaline Solutions: application of a modified shrinking core mode, Hydrometallurgy **71** (2004) 435–446.
- [4] M. Stankovic, L. Pezo, B. Kovacevic, M. Jovanovic, D. Debeljkovic, Proces parameters estimation in wet alumina dissolution model, AMSE Journal **65** (5) (2004) 1–18.
- [5] M. Stankovic, L. Pezo, B. Kovacevic, M. Jovanovic, D. Debeljkovic, Proces parameters estimation in wet alumina hydrate dissolution model II, AMSE Journal **65** (6) (2004) 39–54.