

Om kalkformernes opløsningshastighed

Dissolution velocity of lime varieties

K. A. Bondorff

Sammendrag

Nærværende arbejde har haft til formål at angive en praktisk anvendelig metode til bestemmelse af de forskellige kalksorters opløsningshastighed. Resultaterne af den anvendte metode viser betydelige forskelle mellem sorterne, men det understreges, at analyserne er foretaget på en enkelt større kalkklump af hver sort. De angivne værdier må derfor ikke betragtes som absolut karakteristiske for det pågældende leje.

Ved den praktiske anvendelse af metoden kan man gå to veje. Den ene er at angive kalkens opløsningshastighed, bestemt på lige store partikler og sat i forhold til en given standard. Den anden er at påbyde, at kalken skal findeles efter den opløsningshastighed, råvaren har, således at alle udbudte kalkningsmidler svarer til en given standard.

På grund af praktiske vanskeligheder ved fremskaffelse af virkelige gennemsnitsprøver vil førstnævnte metode sikkert være at foretrække.

Summary

Dissolution velocity of lime varieties

In order to replace the terms soft and hard used to characterize different varieties of agricultural lime with figures for the velocity of dissolution, it has been examined how fast a number of agricultural lime varieties dissolve in an acetate buffer solution at pH 5.0.

Applying particles of a definite size it seems possible to characterize an agricultural lime by a velocity constant (k) and thus in an exact way compare different varieties with regard to velocity reaction with soil acidity.

The final aim of the investigation was to make it possible to produce a standard agricultural lime, i.e. a lime with a certain velocity of reaction, independent of the lime variety. But further investigation work must decide whether this is possible on an economic scale. It is, however, possible to give figures for the "hardness" or "softness" of an agricultural lime and thus in an exact way to characterize the different lime varieties used.

Indledning

Man har fra gammel tid skelnet mellem hårde og bløde kalkformer og været klar over, at der var forskel på den hastighed, hvormed de forsvandt i jorden. Østersskaller f.eks. forsvandt uhyre langsomt. Den moderne form for kalkning af jorden, hvor det gælder om at vedligeholde det

reaktionstal, man har opnået ved en grundkalkning, gør det ønskeligt, at den anvendte kalk virker således, at et fald i reaktionstallet hurtigt retableres.

Nu er hårde kalkformer ikke uanvendelige, blot de findeles passende. Men spørgsmålet er, hvilke krav der bør stilles til de forskellige kalk-

sorter, hvis de skal virke lige hurtigt. Med andre ord, er det muligt at standardisere kalk - og hvorledes?

Besvarelsen af dette spørgsmål kræver først og fremmest, at man talmæssigt kan angive en kalksorts opløsningshastighed. Det er til belysning af dette forhold, de betragtninger og forsøg, der nedenfor skal omtales, er udført.

Teori

En kalkpartikels opløsningshastighed må antages at bero på dens overflades størrelse og art. Overfladens størrelse kan angives ved

$$0 = k_1 \sqrt[3]{r^2} \quad (1)$$

hvor 0 er overfladen, r partiklens rumfang og k_1 en konstant, som afhænger af partiklens form. Konstanten vil således for en kugleformet partikel være 4,836, for en terning 6,000 og for en tetraeder 7,205.

Er partiklens vægtfylde v , kan (1) skrives

$$0 = k_1 \sqrt[3]{\left(\frac{p}{v}\right)^2} \quad (2), \text{ hvor } p \text{ er partiklens vægt,}$$

eller

$$0 = k_2 \sqrt[3]{p^2} \quad (3), \text{ hvor } k_2 = k_1 \sqrt[3]{\frac{1}{v^2}}$$

Er indholdet af calciumcarbonat $100 \times c\%$, kan (3) også skrives $0 = k_2 \sqrt[3]{(pc)^2}$ (4), hvorved overfladens størrelse sættes i relation til mængden af calciumcarbonat i partiklen ($c\%$).

Opløses en vis vægtmængde u af partiklen, har man

$$0 = k_2 \sqrt[3]{(p-u)^2} \text{ eller } k_2 \sqrt[3]{(p-u)^2 \times c^2} \quad (5)$$

Afvejes en kalkmængde, der indeholder K g CaCO_3 , udgøres denne mængde af n partikler, og forudsat disse er lige store, vil man have

$$n = \frac{K}{pc} \quad (6)$$

hvor p er vægten i gram af den enkelte partikel.

Den afvejede kalkmængdes overflade vil da være

$$0 = k_2 n \sqrt[3]{(pc)^2} \quad (7) \text{ og tilsvarende}$$

$$0 = k_2 n \sqrt[3]{(p-u)^2 c^2} \quad (8) \text{ eller}$$

$$0 = k_2 \sqrt[3]{n} \sqrt[3]{(p-u)^2 c^2 n^2}$$

$$0 = k^2 \sqrt[3]{n} \sqrt[3]{(pcn-ucn)^2} \quad (9)$$

Men $pcn = Kg$ og ucn den opløste mængde $\text{CaCO}_3 = yg$. Ligningen (9) kan derfor skrives

$$0 = k_3 \sqrt[3]{(K-y)^2} \quad (10), \text{ hvor } k_3 = k_2 \sqrt[3]{n}$$

Opløsningshastigheden antages, som ovenfor nævnt, at være afhængig af overfladens størrelse og art, dvs.

$$\frac{dy}{dt} = k_4 0 \quad (11), \text{ hvor konstanten } k_4 \text{ er afhængig af}$$

overfladens art (kalksortens hårdhed). Da overfladens størrelse, hvis der indvejes K g CaCO_3 , er givet ved (10), har man

$$\frac{dy}{dt} = k_4 k_3 \sqrt[3]{(K-y)^2} = k \sqrt[3]{(K-y)^2} \quad (12)$$

Integreres, fås

$$\sqrt[3]{K-y} = \sqrt[3]{K} - \frac{1}{3} k \times t \quad (13)$$

Konstanten k , som man finder eksperimentelt, er produktet af en række forskellige størrelser. Man har

$$k = k_3 k_4 \quad k_3 = k_2 \sqrt[3]{n} \quad k^2 = k_1 \sqrt[3]{\frac{1}{v^2}}$$

$$k = k_1 \sqrt[3]{\frac{1}{v^2}} \sqrt[3]{n} k_4 = k_1 k_4 \sqrt[3]{\frac{n}{v^2}}$$

Det er konstanten k_4 , der angiver kalksortens beskaffenhed, man er interesseret i. Man kender imidlertid ikke k_1 , den af partiklernes form bestemte konstant og må derfor nøjes med at finde

$$k_1 k_4 = k \sqrt[3]{\frac{v^2}{n}}$$

Vil man sammenligne forskellige kalksorter, vil det være mest korrekt at fremstille samme størrelsesfraktion, idet man da tør regne med, at konstanten k_1 vil være den samme for de forskellige kalksorter.

De forskellige kalksorters vægtfylde vil - når

talen er om de arter, der anvendes i jordbruget - ikke variere meget, således at man også tør betragte v som en konstant størrelse.

Derimod vil n ikke være konstant, hvis man ved undersøgelsen af opløsningshastigheden indvejer samme mængde calciumcarbonat af de forskellige kalksorter og anvender partikler af samme størrelse. Antallet af partikler vil afhænge af deres indhold, c , af calciumcarbonat.

Man har

$$n = \frac{K}{pc} \quad (6)$$

Hvis man antager v som værende ens for de forskellige kalkarter og kalder

$$\sqrt[3]{\frac{1}{v^2}} \text{ for } k_5, \text{ har man}$$

$$k_1 k_5 k_4 = k \sqrt[3]{\frac{1}{n}} = k \sqrt[3]{\frac{pc}{K}} \text{ eller}$$

$$k_0 = k \sqrt[3]{\frac{pc}{K}}$$

Metode og resultater

Af jordbrugskalk fra Mjels, syd for Ålborg, fremstilledes en prøve, hvor partiklerne netop kunne passere en sigte med 5 mm kvadratiske huller. Partiklerne vaskedes fri for vedhængende støv i en strøm af ledningsvand, tørredes, og indholdet af calciumcarbonat bestemtes til 95,7 %. Den gennemsnitlige partikelvægt var 167,5 mg.

Der fremstilledes en stødpudeopløsning ved blanding af lige dele 2 normal eddikesyre og 1 normal natriumhydroxyd.

Med denne opløsning rystedes portioner af kalkprøven, idet der benyttedes 100 ml opløsning pr. 1 g afvejede calciumcarbonat. Med mellemrum udtoges prøver, og den opløste mængde calcium bestemtes ved titrering med kompleksone. Der omregnedes til calciumcarbonat og til procent af den indvejede mængde.

Resultaterne er vist i tabel 1, idet rystetiden er anført i minutter. Det er, som ovenfor vist, k_0 , der interesserer.

I foreliggende tilfælde var partikelvægten 167,5 mg med et indhold på 95,7 pct. CaCO_3 , dvs.

Tabel 1. Opløst kalkmængde (y) og hastighedskonstanten (k) som funktion af rystetiden (t). Kalk fra Mjels

Dissolved amounts of lime (y) and the velocity constant (k) in relation to duration of treatment (t)

t	y	k
10	11.79	0.05703
20	22.51	0.05673
30	32.23	0.05646
40	40.96	0.05607
50	49.99	0.05742
60	56.57	0.05634

$$G = 0.05668 \pm 0.00020$$

$pc = 160,2975$. Da tallene for opløst calciumcarbonat er beregnet efter en indvejning af 100 g CaCO_3 , er

$$\sqrt[3]{\frac{160,2975}{100000}} = \frac{1}{10} \sqrt[3]{1,602975} = 0,11703$$

$$\text{og } k_0 = 0,05668 \times 0,11703 = 0,006633.$$

Af bekvemmelighedshensyn er ved undersøgelserne regnet med 10 k_0 , der for en række kalksorter er fundet til de i tabel 2 viste værdier.

Tabel 2. Værdier af hastighedskonstanten (10 k_0) for forskellige kalksorter

Values of the velocity constant (10 k_0) for various lime varieties

Kalksort	10 k_0	Kalksort	10 k_0
Ellidshøj I	0.08123	Hillerslev	0.06498
Poulstrup	0.08051	Aggersund	0.05607
Ellidshøj II	0.07189	Nr. Flødal	0.04761
Mjels	0.06633	Batum	0.03344
Sdr. Kongerslev	0.06627	Dalbyover	0.02268

Som eksempel på den præcision, hvormed k_0 kan bestemmes er i tabel 3 yderligere anført enkeltresultaterne fra Batumkalken.

Størrelsen k_0 er formentlig det bedste talmæssige udtryk for en kalksorts hårdhed - i betydningen opløsningshastighed - man kan få på enkel måde. Teoretisk skulle k_0 være uafhængig af den partikelstørrelse, der undersøges, men der er ved undersøgelser af fraktioner med 2 mm partikler som regel fundet lavere værdier

Tabel 3. Hastighedskonstanten (k) for kalk fra Batum efter forskellig rystetid
The velocity constant (k) of lime from Batum determined according to treatments of different duration

t	y	k
10	5.92	0.02805
20	11.71	0.02832
30	16.87	0.02772
40	22.34	0.02814
50	27.48	0.02829
60	31.70	0.02729
		$G = 0.02804 \pm 0.00011$

end ved undersøgelsen af 5 mm partikler, for Mjelskalk således kun 0,05562 mod 0,06633.

Forskellen må sikkert bero på, at partiklernes form og dermed konstanten k_1 er forskellig for de to fraktioner, hvoraf den grove er fremstillet med en sigte med kvadratiske åbninger, den fine med en sigte med runde åbninger. Vægtforholdet mellem partiklerne var 22,4 medens det, hvis partiklerne lineært forholdt sig som 5:2, burde være 15,6.

De ovenfor anførte betragtninger og resultater refererer sig til kalkprøver, hvor alle partikler er lige store, så vidt den måde, størrelsesfraktionerne er fremstillede på, tillader. Består prøven af partikler af forskellig størrelse, er forholdene andre.

Har man af samme kalksort 2 forskellige størrelsesfraktioner, svarende til $k = 0,06$ respektive 0,15, vil opløsningsprocessen følge ligningerne, når der indvejes 100 g CaCO_3 .

$$\sqrt[3]{100-y} = 4,6416 - 0,02 t \quad \text{og}$$

$$\sqrt[3]{100-y} = 4,6416 - 0,05 t.$$

Indvejes 50 g vil ligningen være

$$\sqrt[3]{50-y} = \sqrt[3]{50} - \sqrt[3]{0,5} \times 0,02 t \text{ og tilsvarende.}$$

Størrelsen $\sqrt[3]{0,5}$ kommer ind, fordi der nu kun er halvt så mange partikler og $\sqrt[3]{n}$ indgår i konstanten k .

Blandes 50 g af hver fraktion sammen, vil opløsningsprocessen for blandingen følge ligningen

$$\sqrt[3]{50-y_a} + \sqrt[3]{50-y_b} = 2 \sqrt[3]{50} - \sqrt[3]{0,5} t$$

(0,02 + 0,05), der kan omformes til

$$\sqrt[3]{2} (\sqrt[3]{50-y_a} + \sqrt[3]{50-y_b}) : 2 = \sqrt[3]{100} - \left(\frac{0,02 + 0,05}{2} \right) t$$

Medens højre side nu er på den sædvanlige form, kan venstre side ikke omformes til $\sqrt[3]{100-y_a-y_b}$. Anvender man dog den sædvanlige ligning på opløsningsprocessen, finder man, at k stadigt aftager.

Sættes $y_a = y_b = 0$, går ligningen over til

$$\sqrt[3]{100} = \sqrt[3]{100} - \frac{0,02 + 0,05}{2} t$$

For $t = 0$ vil man altså have k lig med gennemsnittet af de to oprindelige k -værdier.

Tabel 4. Hastighedskonstanten (k) og effektiv partikelvægt (pe) i mg af en blanding af lige dele 5 mm og 2 mm partikler af kalk fra Kongerslev
The velocity constant (k) and the effective particle size (pe) in mg, in a mixture of equal amounts of particles 5 mm and 2 mm. Lime from Kongerslev

t	k	pe (ma)
0	0.11169	22,7
10	0.10374	28,3
20	0.09828	33,3
30	0.09561	36,2
40	0.09225	40,3
50	0.08604	49,7
60	0.08178	57,8

En blanding af lige dele 5 mm og 2 mm kalk fra Sdr. Kongerslev gav de i tabel 4 viste resultater.

Ekstrapolation til k for $t = 0$ er foretaget således:

$$10374 = a + b + c$$

$$9828 = a + 2b + 4c$$

$$9561 = a + 3b + 9c$$

$$\text{der giver } a = k = 0,11169.$$

Forsøgene med de to fraktioner hver for sig gav $k = 0,05553$ og 0,16716, gennemsnit 0,11134.

Ud fra 5 mm partikler er k_0 for kalken fra Sdr. Kongerslev fundet til 0,06627.

Man kan da stille spørgsmålet: Hvor store skal lige store partikler være, for at man har $k = 0,11169$.

$$\text{Svaret fås af ligningen } k_0 = k \sqrt[3]{\frac{pc}{K}}$$

$$0,06627 = 0,11169 \times \sqrt[3]{\frac{p \times 0,92}{100}}$$

$$p = 22,7 \text{ mg.}$$

Denne størrelse kan kaldes blandingens effektive partikelvægt pe , ikke at forveksle med blandingens gennemsnitlige partikelvægt, der var 13,8 mg, idet blandingen var sammensat af partikler på 166,0 og 7,1 mg.

Den effektive partikelstørrelse kan siges at være et mål for en kalksorts findeling, om end ikke noget eentydigt mål.

Har man i en blanding mange forskellige størrelsesfraktioner i ulige indbyrdes forhold, således som tilfældet jo er i handelsvarerne, bliver forholdene - matematisk set - ganske uoverskuelige. Men man finder, som ventet, et stærkt fald i k -værdierne, når disse beregnes af

$$\sqrt[3]{100-y} = 4,6416 - 1/3 kt.$$

Af handelsvaren 0-20 mm fremstilledes ved sigtning gennem en 5 mm sigte prøver på 0-5 mm af kalk fra Hillerslev i Thy og fra Batum. Opløsningsforsøgene gav de i tabel 5 viste resultater.

Tabel 5. Hastighedskonstanten (k) og effektiv partikelstørrelse i kalk fra Batum og Hillerslev, partikelstørrelse 0-5 mm

The velocity constant (k) and the effective particle size (pe) in lime from Batum and from Hillerslev. Particle size 0-5 mm

t	Batumkalk		Hillerslevkalk	
	k	pe	k	pe
0	(0.59871)	0.02	(0.77487)	0,06
10	0.36441	0,09	0.45552	0,30
20	0.21912	0,39	0.26376	1,57
30	0.16284	0,96	0.19959	3,62
40	0.13563	1,65	0.16899	5,96
50	0.11760	2,54	0.14913	8,67
60	0.10515	3,55	0.11457	19,12

Ekstrapolation til $t = 0$ er foretaget, som ovenfor beskrevet.

Det fremgår klart af k -værdierne, at Batumkalken er langsommere opløselig end Hillerslevkalken. Men endnu tydeligere ses dette af de pe -værdier, der er beregnet ud fra k -værdien, idet k_0 for Batumkalk er ansat til 0,03344, for Hillerslevkalken til 0,06498, de værdier, der er fundet ved forsøg med 5 mm partikler. Det vil ses, at for Hillerslevkalkens vedkommende opløses de fine partikler langt hurtigere end for Batumkalkens vedkommende.

Diskussion og konklusion

Vender man sig til spørgsmålet om, hvorledes en bestemmelse af de forskellige kalksorters hårdhed, dvs. deres opløsningshastighed, kan udnyttes i praksis, synes der at være to veje, man kan gå.

Man kan kræve af producenterne, at de angiver deres kalks opløsningshastighed - eller om man måtte foretrække det, den reciprokke værdi, deres hårdhed.

Man behøver ikke vælge en bestemt kalksort som standard. Vedtager man f.eks., at opløsningshastigheden, bestemt på 5 mm partikler, sættes som 100, såfremt 10 k_0 er 0,075, får man de i tabel 6 viste forholdstal for de foran omtalte kalksorter.

Tabel 6. Relativ opløsningshastighed for forskellige kalksorter.

Hastighedskonstanten (10 k_0) 0.075, lig 100

Relative velocity of dissolution for various lime varieties, the velocity constant (10 k_0) 0.075 taken as 100

Ellidshøj I	108	Hillerslev	87
Poulstrup	107	Aggersund	75
Ellidshøj II	96	Nr. Flødal	63
Mjels	88	Batum	45
Sdr. Kongerslev	88	Dalbyover	24

Fremgangsmåden vil være analog med, at f.eks. producenter af tørveprodukter skal opgive varens vandholdende evne. Får forbrugeren oplysning om varens art, må han selv afgøre, om den tiltaler ham.

Den anden vej, man kan gå, er at påbyde producenterne af kalkningsmidler, at deres vare skal findeles efter den opløsningshastighed, deres råvarer har. Man kan også her som norm tage en slet ikke eksisterende vare, hvis opløsning gengives af ligningen

$$\sqrt[3]{100-y} = 4,6416 - 0,019152 \times t.$$

Opløsning af denne vare vil forme sig således: $t = y\%$ 11,88; $t 20 = y\%$ 22,77; $t 30 = y\%$ 32,73; $t 40 = y\%$ 41,79; $t 50 = y\%$ 50,00; $t 60 = y\%$ 56,18.

En opløsningshastighed, hvorved 50 pct. af kalken opløses i løbet af 50 minutter, vil skrivekridt med en partikelstørrelse på 5 mm omtrentlig have. Man kunne altså sige, at normen svarede til granuleret skrivekridt. Og fordringen måtte så være, at de forskellige kalksorter findeles således, at deres opløsningshastighed svarede til normen.

Imidlertid vil man ikke ved et sådant krav nå frem til en absolut standardisering af jordbrugskalk. Man ville have samme opløsningshastighed af en skrivekridt, hvor alle partikler er 5 mm, og hvor 60 pct. af partiklerne er 20 mm og 40 pct. er 1 mm.

Hertil kommer vanskeligheden ved at bestemme opløsningshastigheden af en vare, hvor der

forekommer partikler på 20 mm, idet man skal have en meget stor prøve for at få en virkelig gennemsnitsprøve.

Også af denne grund vil det sikkert være rigtigst at anvende opløsningshastigheden bestemt på 5 mm's partikler (eller mindre, men lige store partikler) som mål for en kalksorts hårdhed.

Det skal sluttelig anføres, at de foran referede undersøgelsesresultater er blevet til ved, at der i de forskellige kalklejer er udtaget en enkelt, større kalkklump, som så er findelt i laboratoriet. Resultaterne må derfor ikke betragtes som absolut karakteristiske for det pågældende leje. Når det trods dette er valgt at anføre lejerne under navn i stedet for under et nummer, er årsagen dels, at tallene viser, der kan være tydelig forskel på skrivekridt, dels at en talbetegnelse for lejerne kunne give anledning til et uheldigt gætteri om, hvilket leje, der svarede til et bestemt tal.

ERKENDTLIGHED

Professor, dr. phil. A. Tovborg Jensen har været så venlig at gennemse manuskriptet og forstatter Aage Henriksen at tilrettelægge det for trykning. Agronom Finn Tage Dyhr har udført en væsentlig del af de mange analyser, der ligger bag afhandlingen. Jeg siger dem alle tak for deres hjælp og medvirken.

Manuskript modtaget den 3. april 1974.