

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

KALCIUM ÉS ALUMINÁT TARTALMÚ LÚGOS RENDSZEREKBE KIALAKULÓ SZILÁRD FÁZISOK JELLEMZÉSE

Gácsi Attila^{1,4}, Cseh Attila^{1,4}, Pallagi Attila^{1,4}, Peintler Gábor^{2,4}, Pálinkó István^{3,4}, Sipos Pál^{1,4}

¹ Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

² Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

³ Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

⁴ Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

Bevezetés

A timföldgyártás során kialakuló szilárd fázisok jellemzése már a Bayer-eljárás első alkalmazása óta kutatott téma, így gazdag irodalommal rendelkezik [1-6]. Érdekes módon még manapság is fontos kutatási terület, mivel egyes szilárd fázisok kialakulását, valamint egymásba való átalakulása alapkutatási szinten mind a mai napig nem ismerjük teljes részletességgel.

Kalcium és alumínát tartalmú rendszerekben többféle szilárd fázis különíthető el: Ca(OH)_2 , trikálcium alumínát (TCA), és réteges kettős hidroxidok (LDH). TCA közvetlenül keletkezik, ha CaO -t adunk nátrium-alumínát oldathoz. Az alumíniumipar számára nagyon fontos ennek a folyamatnak az irányítása, mivel a TCA keletkezése jelentős alumínium és CaO veszteséget okoz. Ezért az alumíniumipar számára általában kedvezőtlen a TCA keletkezése, ám az egyes részlépésekben (pl. szűrés, szilícium eltávolítás) akár hasznos is lehet során [4].

Célunk az elvégzett kísérletek után az egyes oldatokban kialakuló szilárd fázisok időbeli változásait röntgendiffraktometriás mérések segítségével azonosítani. A kapott diffraktogramok alapján azt kívántuk meghatározni, hogy az egyes szilárd fázisok közül mely paraméterek (alumínát koncentráció és/vagy hőmérséklet) szabályozzák az egyes fázisok egymásba való átalakulását.

Kísérleti eredmények és értékelésük

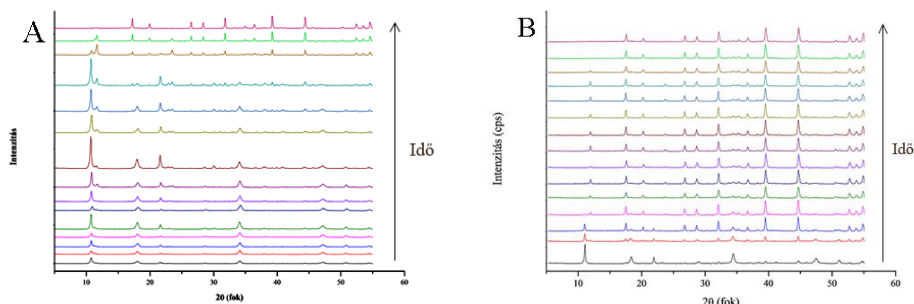
Az első kísérletsorozatot irodalmi adatok alapján tervezett [6] oldatösszetételnél végeztük, ezekre $[\text{NaOH}]_T/[\text{Al(III)}]_T = 4,2$ (a továbbiakban L/A). A kísérleteket 25 és 75 °C-on hajtottuk végre. A kísérletek eredményét az *I. A. és B. ábrán* mutatjuk be.

Ilyen összetételű rendszerben kétfajta LDH, Ca(OH)_2 és TCA fogják alkotni a szilárd fázist. 6 óra elteltével már jelentős mennyiségű TCA található a rendszerben. Ezen kívül az LDH minősége is megváltozik, mivel a 11.7° 2 θ -hoz tartozó LDH reflexió megerősödik (kisebb rétegtávolságú LDH) a 10.8° 2 θ -hoz tartozó pedig eltűnik (nagyobb rétegtávolságú LDH). 1 nap után ez utóbbi is eltűnik és csak TCA lesz jelen a szilárd fázisban. Ez a változást okozhatja a vízvesztés a rétegek között.

A hőmérséklet emelésével a TCA képződési sebessége igen nagymértékben megnő. Az *I.B. ábrán* is megfigyelhető a nagyobból kisebb rétegtávolságú LDH átalakulás, de ez a

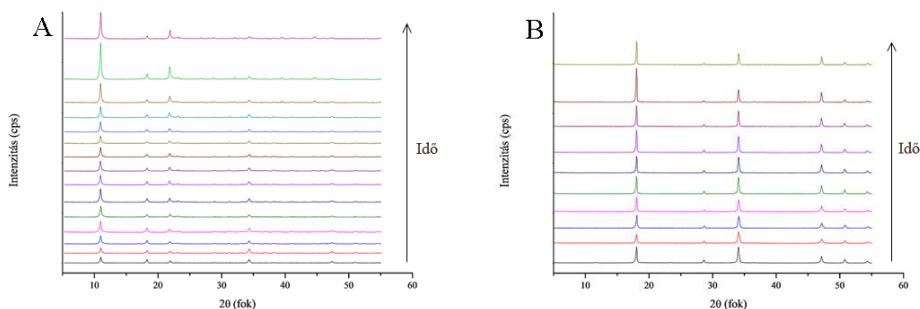
szobahőmérsékletre képest sokkal gyorsabban lejátszódik: gyakorlatilag már 20 perc alatt megtörténik az átalakulása az anyagoknak, végül a szilárd fázist a TCA alkotja.

**1. ábra: Kis L/A aránynál kialakuló szilárd fázisok diffraktogramjai az idővel:
A. 25 °C, B. 75 °C**



A következő kísérletsorozatban a lúg és alumínát arányt növeltük ($L/A = 100$), melynek eredményei a 2. A. és B. ábrán láthatóak.

**2. ábra: Nagy L/A aránynál kialakuló szilárd fázisok diffraktogramjai az idővel:
A. 25 °C, B. 75 °C**



Ilyen oldatösszetétel esetén, szobahőmérsékleten a reakció kezdetében két különböző szilárd fázist különböztetünk meg: a kisebb rétegtávolságú LDH-t, valamint $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ot. A reakció előrehaladtával, több óra elteltével, kis intenzitással TCA is megjelenik a diffraktogramokon. Feltételezhető, hogy ez a típusú LDH átalakul TCA-vá, mint végtermék a folyamat során, ebben az esetben ez a folyamat lassú.

A hőmérsékletet növelésének hatására a szilárd fázist csak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alkotja, sem TCA, sem LDH képződése nem figyelhető meg (2. B. ábra). A jelenség feltehető oka az, hogy a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósága a hőmérséklet növelésével csökken, és 75 °C-on már ez lesz a legkisebb oldhatóságú szilárd fázis. Ilyen összetételű rendszerben és hőmérsékleten lehetőség nyílik az oldat fázist alkotó részecskék azonosítása is.

Összefoglalás

Az alábbi pontokban foglalható össze a munkám során tapasztaltakat:

- 1.) Kellően hosszú idő elteltével a TCA lesz a szilárd fázis, ehhez kis L/A arány szükséges és magas hőmérséklet.
- 2.) Már az összeöntés pillanatában az LDH képződés tapasztalható, kivételt képez a nagy L/A arány alkalmazása magas hőmérsékleten.
- 3.) Kis L/A aránynál megfigyelhető két különböző rétegvastagságú LDH képződése, ami a további TCA-ba való átalakulásban fontos szerepet játszik.
- 4.) Nagy L/A aránynál és magas hőmérsékleten nem képződik LDH és TCA sem, kizárólag $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ez az eredmény az oldatban kialakuló kalcium-aluminát komplexek azonosítását teszi lehetővé.

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg. A kutatásokat az OTKA K83889 sz projekt anyagi támogatásával végeztük.

Irodalomjegyzék

- [1] Lansing S. Wells (1928) Reaction of water on calcium aluminates *Bureau of Standards Journal of Research* **34** 951-1009
- [2] Steven P. Rosenberg (2005) Layered Double Hydroxides in the Bayer process: past, present and future *Light Metals* 157-158
- [3] B.I. Whittington (1996) *Hydrometallurgy* 43 13-35
- [4] B.I. Whittington (1997) Tricalcium aluminat heaxahidrate (TCA) filter aid in the Bayer industry: factors affecting TCA preparation and morphology *Int. J. Miner. Process.* **49** 1–29
- [5] B.I. Whittington (1996) The chemistry of TCA relation to the Bayer industry *Int. J. Miner. Process.* **49** 21–38
- [6] Steven P. Rosenberg (2001) Some Aspects of Calcium Chemistry in the Bayer process *Light Metals* 19-25