

FÉMKOHÁSZAT

Rovatvezetők: GYULASI ISTVÁN, HARRACH WALTER

A nátrium-aluminát oldatok szerkezete és bomlásmechanizmusának molekuláris modellje*

DR. ZÁMBÓ JÁNOS**, a műszaki tudományok doktora
ALUTERV—FKI

ETO 661.862.27

Fizikai vizsgálatok alapján lehetőség nyílt általános elméleti összefüggések felhasználásával meghatározni a nátrium-aluminát oldatokban feltételezett speciéseket, illetve az oldatok szerkezetében bekövetkezett változásokat. A kialakított modell alapján érthetővé váltak a gyakorlatból már ismert összefüggések és az egyes technológiai paraméterek hatásai.

A Bayer-timföldgyártás 100 éve alatt a technológia kifinomult, eljárás technikailag hatalmasat fejlődött. Azonban mind ez ideig nem sikerült egyértelműen tisztázni az eljárás alapfolyamatának: a túlteltett nátrium-aluminát-oldat bomlásának mechanizmusát. A probléma egyes rész kérdéseit vizsgáló elméleti, technológiai és műveleti kutatásokról számos közlemény jelent meg, ezek főbb eredményeit kézikönyvek, illetve monográfiák foglalják össze.

Elméleti eredmények

Az elméletek a kísérleti eredményekkel és a gyakorlati tapasztalattal általában összhangban lévő minőségi képet nyújtanak az oldatról és a bomlási folyamatokról, a molekuláris modellek azonban vázlatosak, a részfolyamatokra kellő információt nem nyújtanak. Az elméletek alapvető fogyatékoságai:

- nem vizsgálják az oldószer és az oldott részecskék kölcsönhatását;
- nem foglalkoznak a koncentrációviszonyok szerepével;
- az ön bomlásnál nem adnak kielégítő magyarázatot az ún. indukciós periódusban lejátszó folyamatokra, ahol az oldat makroszkopikus tulajdonságai nem vagy csak a meghatározás hibahatárán belül változnak, és
- aktivált bomlás esetén nem adnak választ az oltókrisztály növekedésének mechanizmusára, nevezetesen arra a kérdésre, hogy a szilárd fázis felületére unimer aluminátionok, vagy pedig az oldatban már kisebb-nagyobb mértékben preformálódott részecskék válnak-e ki.

A kellő ismeretek hiányának oka főleg abban keresendő, hogy a túlteltett oldatban a keletkezés pillanatától kezdve bonyolult struktúráldási folyamatok indulnak meg. Ilyen értelemben a túlteltett nátrium-aluminát-oldatok szerkezetéről nem is beszélhetünk, csak a bennük lejátszó folyamatokat vehetjük számba. Másrészt nem vagy csak korlátozott feltételekkel rendelkezünk a részecskék összetételének meghatározására és a folyamatok követésére alkalmas közvetlen vizsgálati módszerekkel. Ezeknek a korlátoknak a lazítását esetenként feloldását célozza az az egységes szemléletű összehangolt komplex kísérleti és elméleti program, amit a 70-es évek második felében az ALUTERV-FKI irányításával teljesítettünk.

A molekuláris szerkezet és folyamatok követésére alkalmazható módszerek (Raman és infravörös spektroszkópia, röntgendiffraktometria) korlátai miatt kutatási programunkat az oldatok makroszkopikus tulajdonságainak meghatározására és az eredmények értelmezésére építettük. Itt néhány kiemelt vizsgálati eredményt, azokból levonható fontosabb megállapítást és ezek alapján kialakított molekuláris mechanizmusmodellt ismertetünk.

A kutatási eredmények ismertetése

1. Sűrűségvizsgálatok

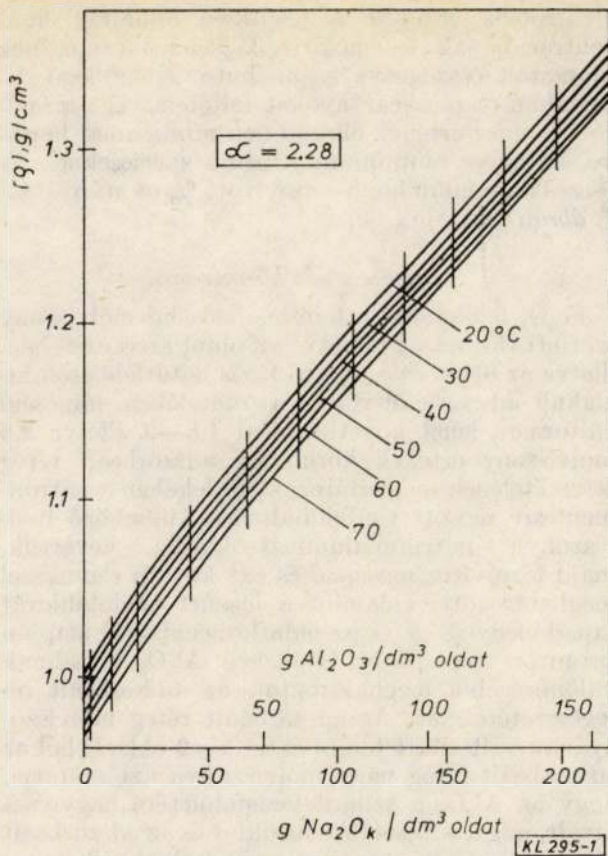
A szilárd fázist nem tartalmazó nátrium-aluminát-oldat mikroszerkezete szempontjából fontos tulajdonságok közül elsőként az oldat sűrűségét vizsgáltuk. Önmagukban az oldat sűrűség-koncentráció-görbéi (1. ábra) nem jeleznek az oldat szerkezetének változására utaló jeleket. Ha azonban az oldat sűrűségének a koncentráció szerinti változását vizsgáljuk, a $\Delta\rho/\Delta c$ (a sűrűség koncentráció szerinti differenciahányadosa) görbét kapjuk, amelyek a 2. ábra szerint már a monoton változástól eltérő, szerkezeti változásra utaló „kiugrásokat” mutatnak. További jellegzetes eltérések mutathatók ki ugyancsak ezekből a sűrűségmérési adatokból, ha összevetjük a

$$\rho_T = \rho_{T, \text{víz}} + aN^b; \alpha = \text{konst}; T = \text{konst}$$

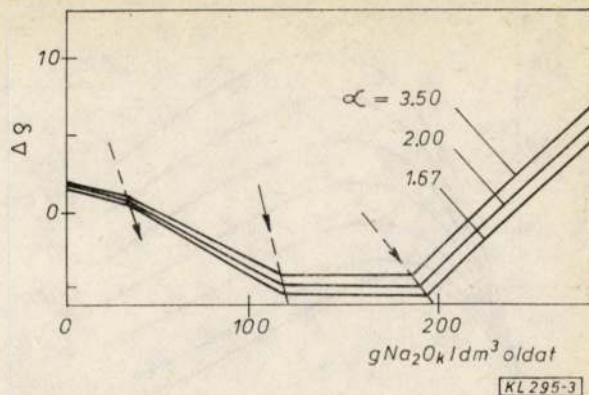
típusú regressziós függvénnyel számított értékekkel (N az Na_2O_k koncentráció, a és b állandók). A számított és mért értékek különbsége szerint három meghatározott koncentrációnál az oldat szerkezete megváltozik. Ilyen adatok láthatók a 3. áb-

* Elhangzott az AIME 115. éves közgyűlésén 1986. március 2—6, New-Orleans

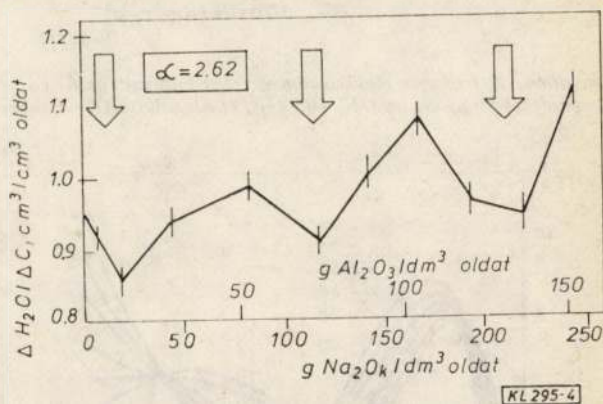
** A munka kidolgozásában jelentős részt vállaltak Orbánné dr. Kelemen M., dr. Berecz E., dr. Horváth Z., Lengyel A.



1. ábra. Az oldat sűrűségének összefüggése a koncentrációval és a hőmérséklettel



3. ábra. A szerkezeti változásokat jelző koncentrációk eltolódása a mólviszony függvényében



4. ábra. A hígításhoz szükséges vízmennyiség differenciáhányadosa a koncentráció függvényében

Ugyancsak szignifikáns szerkezetváltozásra utaló „anomáliákat” tapasztaltunk az oldatok fajlagos hőkapacitása és viszkozitása koncentrációfüggésének értékelésekor is.

2. Elektromosvezetés-mérések

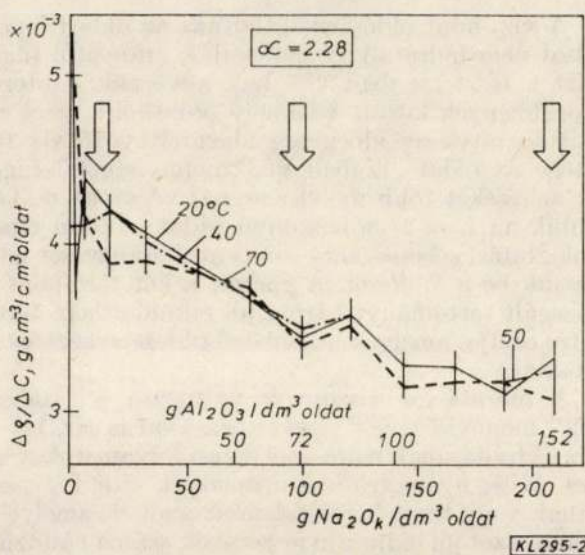
Az 5. ábra a fajlagos elektromos vezetés változását ábrázolja különböző hőmérsékleten. A

$$K = \sum_{j=1}^3 a_j \exp\left(-j \frac{N}{300}\right) + \sum_{j=1}^3 b_j \exp\left(-j \frac{N}{300}\right)$$

regressziós függvénnyel közelítve (legfeljebb 300 g/dm³ Na₂O koncentrációig), a mért és számított fajlagos elektromos vezetés különbségének koncentrációfüggéseit a 6. ábra mutatja.

Azonos Al₂O₃-tartalmú, illetve mólviszonyú oldatoknál az elektromos vezetés az Na₂O_x függvényében az erős elektrolitokra jellemző módon maximumos görbe szerint változik. Az értékelemzéskor általában a disszociációs és hidratációs viszonyokból indulnak ki, ezért a maximális elektromos vezetőségű oldatba további alumínium beoldása azért csökkenti a vezetést, mert az Al(OH)₄⁻ ionok száma, míg az így kapott oldat hígításakor a vezetés növekedése disszociációra utal.

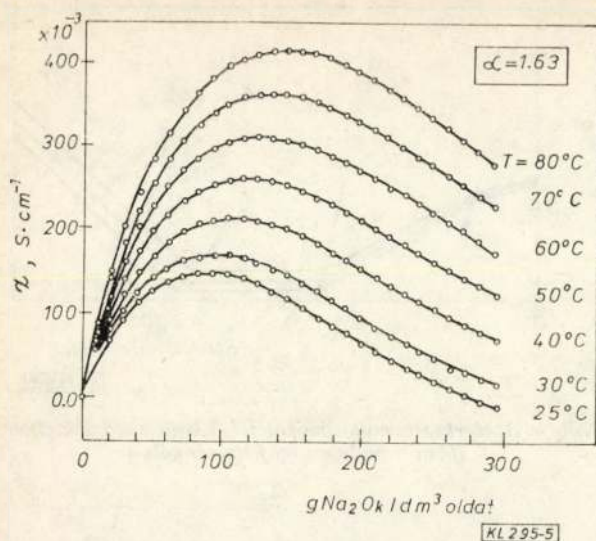
Hasonló következtetésre jutottunk az elektromos vezetés adatainak számítógépes értékelésekor is. A munkahipotézis szerint az oldat fajlagos



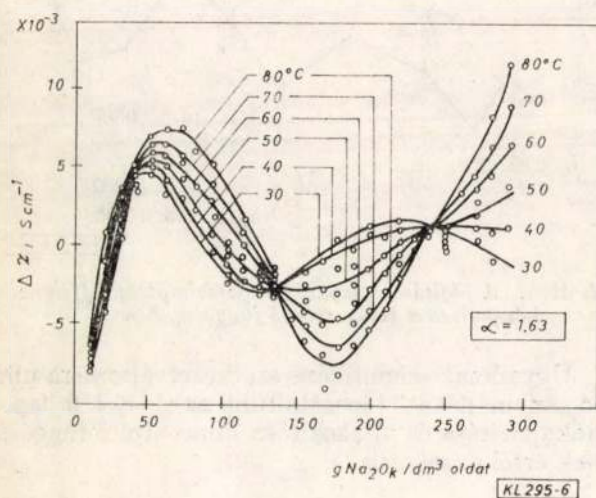
2. ábra. A sűrűség differenciáhányadosának koncentrációfüggése

rán, ahol az oldat mólviszonyának a hatása is érzékelhető. A sűrűségmérések alapján tehát a Na₂O—Al₂O₃—H₂O rendszerben kijelölhetők a szerkezetváltozásra utaló sávok.

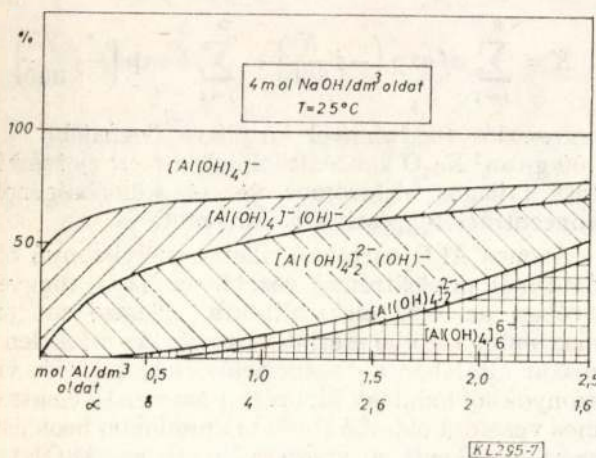
Amennyiben az oldat sűrűségének koncentrációfüggésében jelentkező „anomália” szerkezetváltozásra utal, akkor ennek az effektusnak a hígítási kontrakció koncentrációfüggésében is jelentkezni kell. Ez a rendellenes viselkedés a 4. ábra alapján tapasztalható is.



5. ábra. A fajlagos elektromos vezetés koncentráció- és hőmérséklet-függése, az OK-105 tip. Oszínhomoterrel mérve



6. ábra. A mért és regressziós függvényvel számított fajlagos elektromos vezetés vezetőképességének különbsége



7. ábra. Az Al-speciesek százalékos megoszlása

* Az ábrán jelzett Al-speciesek nem tartalmazzák az ionok kötött és hidratált vízmolekuláit.

elektromos vezetése a jelenlévő ionfajták koncentrációjának és moláris fajlagos vezetésének szorzatait összegezve számítható. Különböző Al-tartalmú részecskearányokat feltételezve, a számított és mért értékek eltéréseinek minimumát keresve, az egyes alumíniumtartalmú specioseknek az összes alumíniumhoz viszonyított %-os arányát* a 7. ábrán mutatjuk be.

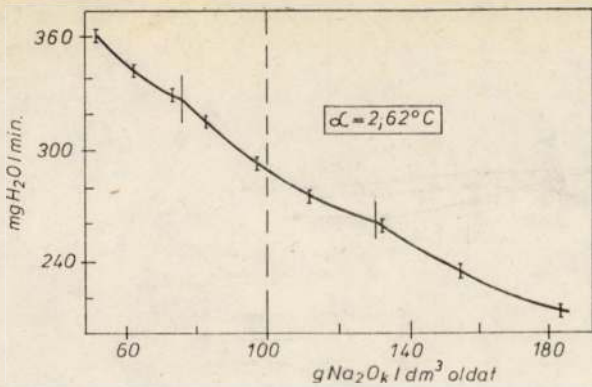
3. Immerziós hő mérése

Fe_2O_3 felületén mért immerziós hő molviszony szerinti változását követve az oldat szerkezetében, illetve az oldat és a szilárd fázis határfelületén kialakult adszorbeált réteg összetételében, minőségi változásra lehet következtetni 1,8—2, illetve 2,5 molviszony értékek körül. Az adszorbeált réteg összetételének meghatározása érdekében a nátronmentesre mosott timföldhidrátot különböző mólviszonyú nátrium-aluminát-oldatba kevertük, majd forróvízes mosással és ezt követő elemzéssel meghatározott, valamint a leszűrt timföldhidrát tapadónedvessége és az oldatkonzentráció alapján számított tapadó Na_2O illetve Al_2O_3 tartalmak különbségéből meghatároztuk az adszorbeált réteg mólviszonyait. Az adszorbeált réteg mólviszonyának változását tekintve az $\alpha < 2$ oldatokból az adszorbeált réteg nagy mólviszonya azt mutatja, hogy az Al_2O_3 a szilárd fázisfelületére nagyrészt kivált, míg $\alpha > 2$ esetében az oldat és az adszorbeált réteg mólaránya érdemileg nem különbözik.

4. Víz- és hidroxidion aktivitásmérések

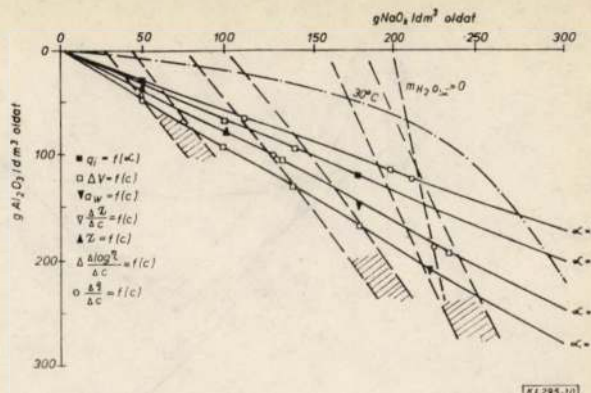
A víz, mint oldószer aktivitása az oldott ionok által nem hidratált vízmolekulák arányától függ. Ezt a részt „szabad víz”-nek nevezzük. Izoterm körülmények között valamely oldatból a vizet elpárologtatva az időegység alatt eltávozó víz tömege az oldat „szabad víz”, mennyiségétől függ. A méréseket több mólviszonynál végeztük el, közülük az $L = 2$ mólviszonyú oldat izoterm elpárologtatási sebességének koncentrációfüggését mutatjuk be a 8. ábrán. A görbén a két töréspont a vizsgált tartományt három jól elkülöníthető területre osztja, amelyek különböző oldatszerkezetekre utalnak.

A hidratációs viszonyok változása a „szabad víz” mennyiségének megváltozásával is jár, így a víz aktivitásának mérésével olyan folyamatokat lehet elvileg nyomon követni, amelyek vizet fogyasztanak vagy termelnek, valamint azokat, amelyekben a vizet jól hidratáló részecskék száma változik. A vízaktivitást izopiesztikus módszerrel mértük. Ennek lényege, hogy mivel nátrium-aluminát-oldatok esetében az oldat feletti gőztérbe csak az oldószer molekulái kerülnek, az állandó hőmérsékleten mért egyensúlyi gőznyomástól meghatározható a vízaktivitás. A kis változások pontos mérése érdekében összehasonlító oldatként a nátrium-aluminát-oldat kausztikus nátrium-oxid koncentrációjával azonos koncentrációjú NaOH-oldatot használtunk, így a mérésekből relatív Δa a vízaktivitás értéket lehetett meghatározni. Az ily módon mért vízaktivitás-változásokat a koncentráció függvényében a 9. ábrán mutatjuk be.



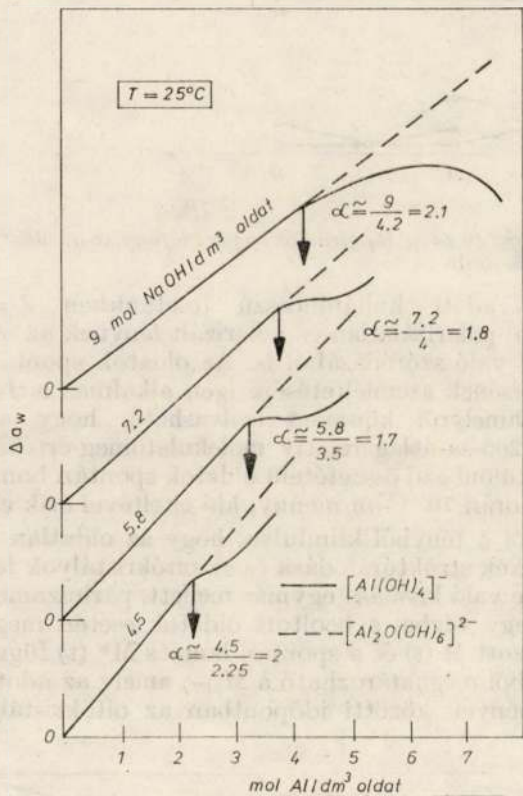
KL 295-8

8. ábra. Az izoterm elpárlási sebesség koncentrációfüggése



KL 295-10

10. ábra. A szerkezeti változásokra utaló oldattulajdonságok változása



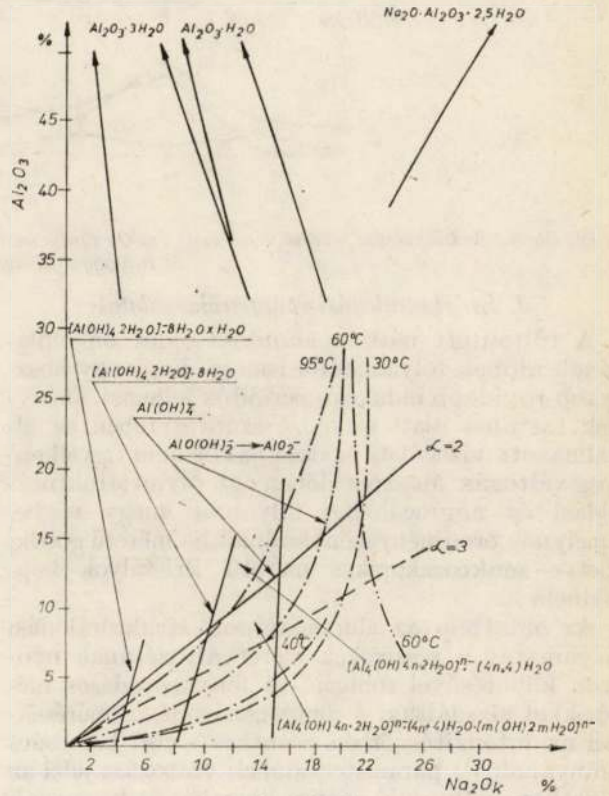
KL 295-9

9. ábra. A vízkaktivitás koncentrációfüggése

Itt nem részletezett vízkaktivitás-mérésekből megállapítottuk, hogy a beoltott rendszerben a vízkaktivitás változása az időben nem arányos az oldat összetétele alapján várhatóval, mégpedig kis mólviszonynál az oldat bomlásából számítottnál nagyobb, nagy mólviszonynál pedig a vártnál kisebb vízkaktivitást mértünk, ami az $Al(OH)_3$ -kiváláskor a felszabaduló OH^- -ion hidratálódása mellett még más vízfelszabadulással illetve fogyasztással járó folyamatra is utal.

A hidroxidion-aktivitás mérése alapján követhetők mindazok a folyamatok, ahol hidroxidion épül be vagy szabadul fel a szerkezetből.

A vízkaktivitáshoz hasonlóan a hidroxidion-aktivitási görbe 1,9 mólviszonynál szintén megtörik,



KL 295-11

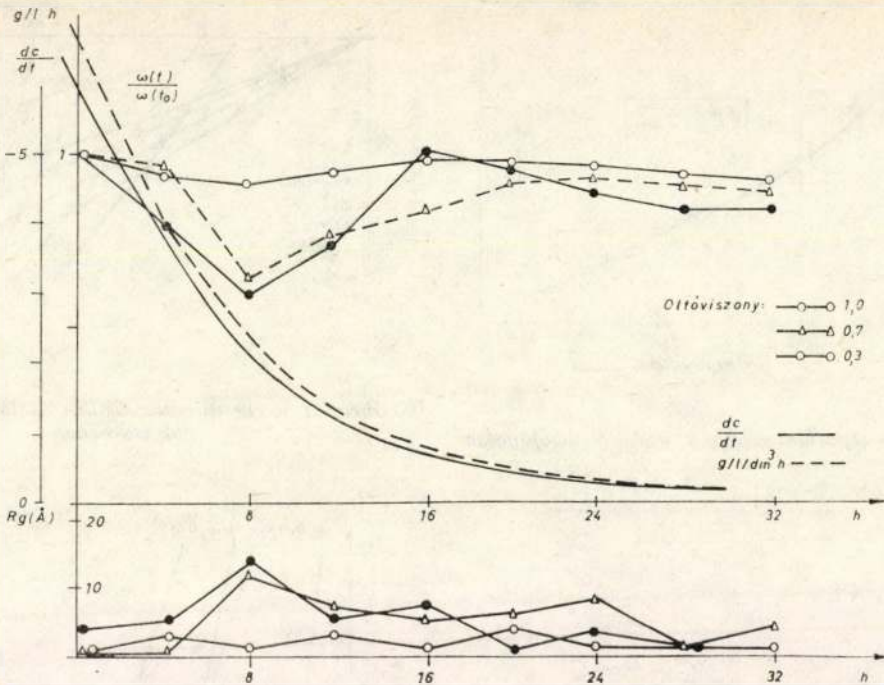
11. ábra. A szerkezeti változásokra utaló vonalak a $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ egyensúlyi rendszerben

ami a mólviszonytól függő szerkezetváltozásra utal.

A nátrium-aluminát-oldatok tulajdonságának vizsgálati eredményeit a 10. ábrán foglaltuk össze.

Az $m_{H_2O} = 0$ görbe azt jelzi, hogy amennyiben a nátrium- és a „szabad” hidroxidion 4–4 molekula vizet hidratálna és az oldatban csak egyféle aluminátion, az $[Al(OH)_4]^-$ anion léteznék, az oldatban a szabad víz e görbe mentén fogyna el.

A 11. ábrán a szerkezeti átalakulásoknak megfelelő sávokat — a jobb áttekinthetőség érdekében — egy-egy vonallal jelöltük, valamint feltüntettük a 30, 40, 60 és 95 °C-ra vonatkozó egyensúlyi görbéket is.



12. ábra. A kikeverési sebesség, az $\omega(t)/\omega(0)$ röntgenszóródási függvény és az R_g girációs sugár időfüggése az oltóanyaggal aktivált kikeverés során

4. Strukturálódási röntgenvizsgálatok

A túltelített nátrium-aluminát-oldat önbomlásának időbeli folyamatáról ismert, hogy egy hosszabb-rövidebb indukciós periódus jellemzi, amelynek tartama alatt az oldat szerkezetében az alkalmazott vizsgálati módszerekkel nem figyelhető meg változás. Mégis ez időben egy olyan strukturálódási és aggregálódási folyamat megy végbe, amelynek eredményeként kolloidális méretű góccok, illetve makroszkopikus méretű kristályok képződnek.

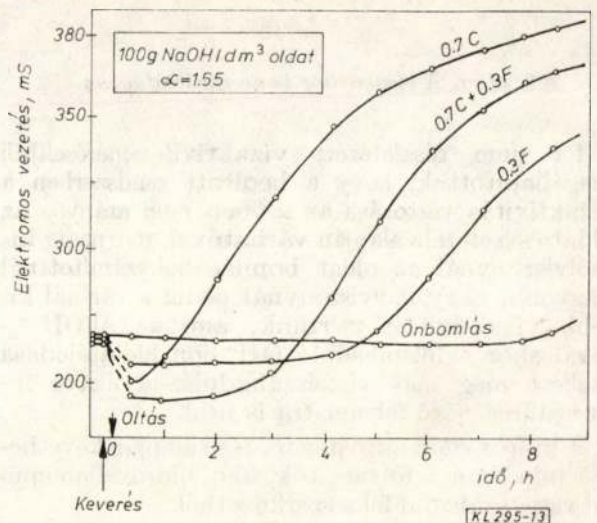
Az oldatban az aluminátionok strukturálódási folyamatát a részecskék méretváltozásának nyomon követésével röntgen- és fényoszóródásos mérésekkel vizsgáltuk. A röntgenszóródásos mérések-nél az intenzitásgörbén jelentkező első két csúcs arányának (ω paraméter) időbeli változása jelzi az oldatban előforduló species korrelációs hosszának (λ) változását, a mintegy 0,1–0,15 nm (10–15 Å) méretű részecskék elszaporodását. A nagyobb méretű aggregátumokról a kisszögű röntgenszórás tartalmaz információt. Az intenzitás-változásokból számítható az ún. „girációs sugár”, illetve a részecske alakjától függően a geometriai méret is meghatározható, amint ez a 12. ábrán oltóanyaggal aktivált bomlásakor látható. Az ábrán az időegység alatt az oltókristályok felületére kivált Al_2O_3 tömegét is feltüntettük. Hasonló körülmények között végzett bomlási kísérleteknél az oldat elektromos vezetéseinek a változását a 13. ábrán láthatjuk.

A kiválási sebességfüggvények elemzése alapján kimutattuk, hogy molviszonyban a reakciósebesség másodfokú, míg oldatokban elsőfokú kinetikai egyenlettel fejezhető ki [5].

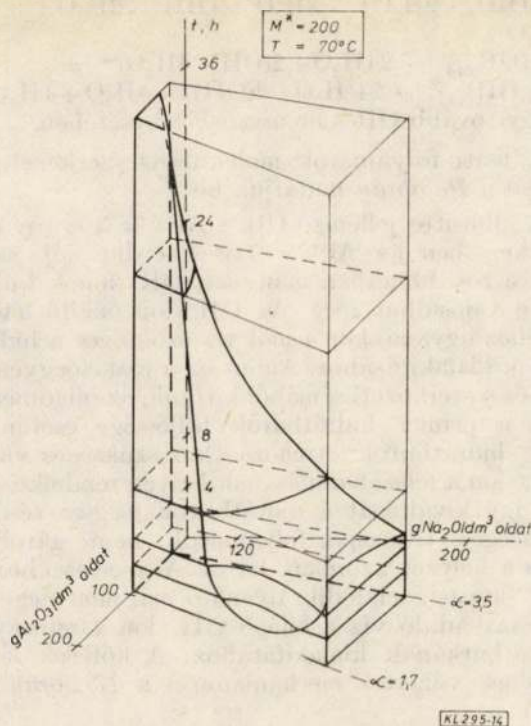
Az oldatban lévő Al-tartalmú makrorészecskék M átlagos relatív molekulatömegét meghatároz-

hatjuk adott hullámhosszú (esetünkben $\lambda = 546$ nm) polarizálatlan és polarizált fénynek az oldatban való szóródásából is. Az oldatok spontán öregedésének szemléltetésére igen alkalmas a 14. ábra, amelyről könnyen leolvasható, hogy az $M^* = 200$ -as átlag relatív molekulatömeg-értéket a különböző összetételű oldatok spontán bomlásuk során 70 °C-on mennyi idő elteltével érik el.

Abból a tényből kiindulva, hogy az oldatlan a lészecskék strukturálódása és az oltókristályok felületére való kiválása egymás mellett, párhuzamosan megy végbe, a beoltott oldatok esetén meghatározott $M(t)$ és a spontán bomlás $M^*(t)$ függvényeiből meghatározható a M_{ki} -, amely az adott körülmények közötti időpontban az oltókristály



13. ábra. A villamos vezetőképesség változása oltóanyaggal aktivált kikeverés és önbomlás során



14. ábra. Az önbomlás szerkezeti elrendeződésének összetétel- és időfüggése

felületére éppen kiváló részecskék átlagos relatív molekulatömegét adja.

Következtetések

A vizsgálatok alapján az oldatszerkezet és a folyamatok értelmezése szempontjából az alábbi fontosabb megállapítások tehetők:

A nátrium-aluminát-oldatok tulajdonságainak a szerkezet változását jelző törésvonalai az $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ -rendszer Na_2O -kon koncentráció függvényében a sűrűség, a hígítási kontrakció és az elektromos vezetés változása alapján négy sávra osztja, míg a molviszony (Al_2O_3 koncentráció) változása esetén a víz-, az $(\text{OH})^-$ -ion-aktivitás, valamint az immerziós hő változása = 1,8–2,1 értéknél (az immerziós hő változása 2,5–3,0 molviszonynál is) ugyancsak szerkezetváltozásra utal.

Az oldatok azok keletkezése pillanatában megindul az alumínátrészecskék strukturálódása. A túltelített oldatokban a körülményektől (hőmérséklet, koncentráció) függően órák vagy napok alatt elszaporodnak a 0,1–0,15 nm (10–15 Å) méretű részecskék, majd ezek kb. 0,5 nm átmérőjű kolloid részecskékké szerveződnek, és megkezdődik a szilárd fázis kiválása. Az oldatban az $(\text{OH})^-$ -ionaktivitás csak a szilárd fázis megjelenésekor mutat változást, míg a vízakiváltás változása az indukciós periódusban is észlelhető, a kiválás szakaszában pedig a változás nem arányos a kivált szilárd fázis mennyiségével.

Az aktivált bomlásnak már a kezdeti szakaszában is megtalálhatók az oldatban a 0,1–0,15 (10–15 Å) méretű részecskék, azonban megfelelő mennyiségű oltókristály jelenlétében ezek az ut-

biak felületére kiválnak, és nem aggregálódnak kolloid méretig. A kikeverés második szakaszában ($\alpha > 2$) az oldatban a nagyobb méretű részecskék elszaporodnak és meghatározott körülmények esetén a növekedésük nukleációhoz is vezet.

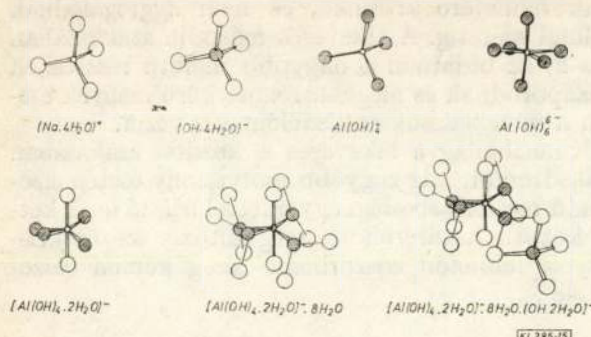
Kinetikailag a kikeverés a kezdeti szakaszban másodrendű, míg nagyobb molviszony esetén elsőrendű reakciósebességi egyenlettel írható le. A két-tő közötti határértéknél megváltozik az oltókristályok felületén adszorbeált réteg kémiai összetétele is.

A tapasztalatok értelmezése

A nátrium-aluminát-oldatok tulajdonságairól és természetéről összegyűlt hatalmas ismeretanyag, az erős elektrolitok, a víz és a jég szerkezetének általános elmélete, valamint a vizsgálati eredményeink alapján az oldatok szerkezetét és a strukturálódási és bomlási folyamatok molekuláris modelljét ismertetjük a továbbiakban.

Egyes kutatók véleménye már a komplex alumináció kémiai összetételét illetően sem egységes, a térbeli felépítésére vonatkozó megállapítások pedig különösen ellentmondásosak ⁴⁶. Az eltérések okát a vizsgálati módszerek egyoldalúsága, korlátozottsága, valamint a koncentrációviszonyok esetlegessége mellett abban látjuk, hogy a részecskéket a környezetükből kiragadva próbálták értelmezni, és nem vették figyelembe az ionok és a víz, mint oldószer molekuláinak sokféle, változatos és bonyolultan összetevődő kölcsönhatásait. Pedig ismeretes, hogy az ionok elektromos töltése közötti vonzás és taszítás főleg az oldott ionok térbeli eloszlását módosítják, míg a hidratációs jelenségek által megváltozik az ionok közelében a víz számos sajátossága, főleg szerkezete és ennek révén az entalpiája, entrópiája, moltérfogata, kompresszibilitás és a molekulák mozgékonyasága.

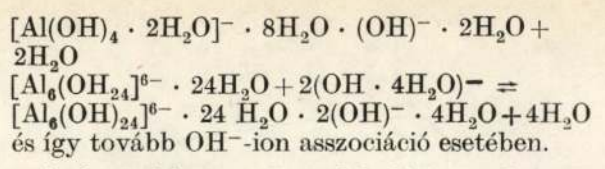
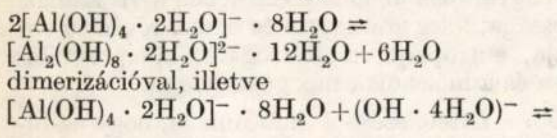
Abból a feltételezésből indulunk ki, hogy az oldat keletkezésekor különböző mértékben hidratált Na^+ , $(\text{OH})^-$ és $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ionok képződnek. A primer vagy elsőrendű hidratburokban a Na^+ -ion 4 szorosán illeszkedő vízmolekula tetraéderez üregében foglal helyet. Az OH^- -iont is 4 molekula víz veszi körül, míg az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -komplex ionhoz — itt nem részletezett szerkezeti megfontolások alapján — 2 molekula víz erősebben kötve mintegy szerkezeti víznek is tekinthető, míg a primer hidratréteghez 8 molekula víz tartozik. Tehát az oldatban $(\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^+ / (\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^-$ és $(\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})^- \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ összetételű speciestek vannak jelen, amelyek priméren orientált vízmolekuláihoz híg oldatokban, a víz szerkezetének megfelelően további vízmolekulák kapcsolódnak. Koncentráltabb oldatokban oldott ionok száma oly mértékben megnő, hogy az oldatban lévő vízmolekulák száma már nem elegendő az ionok primér hidratburokának kialakításához sem, elfogy az ún. „szabad víz” és ezzel fokozódik a „harc” a hidratált vízárt, illetve felgyorsulnak azok a folyamatok, amelyek vízfelszabadítással járnak. Az ionok szerkezetéből és a kötéseiről is következik, hogy a Na^+ -ion köti legerősebben a hidratált vizet. Az $(\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^-$ -ion a tapasztalat szerint szintén erősen orientálja



15. ábra. A speciestek molekuláris szerkezete az $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ rendszerben

a hidratált vízmolekulákat, ezért „vízhiány” esetén elsősorban az $[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^- \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -ion veszíti el hidratált és kötött vizét. A $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ rendszerben látható második törésvonalnál már csak $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ionok találhatók, amelyek a Na_2O -koncentráció további növelésekor dehidratálódnak. A felsorolt speciestek molekuláris szerkezetét a 15. ábrán mutatjuk be.

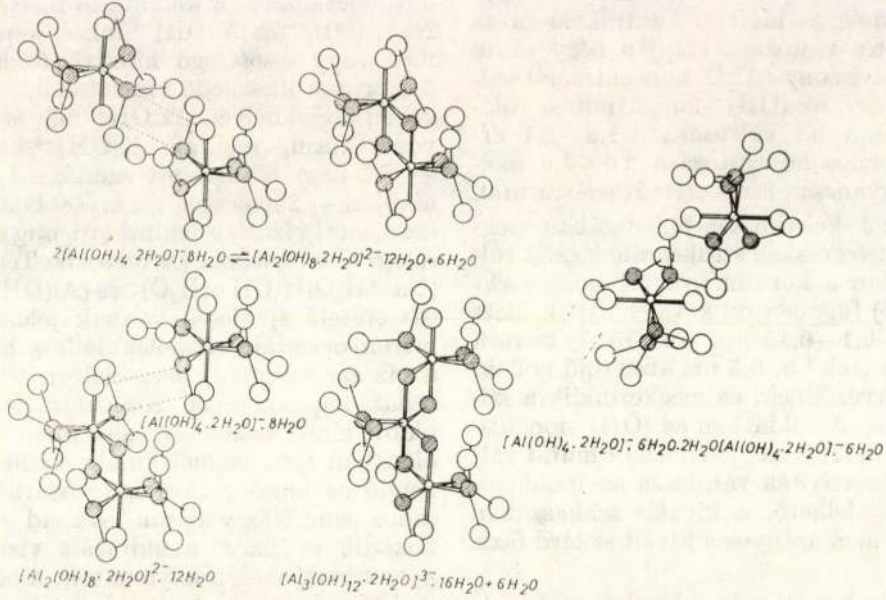
Bár a „szabad víz” számított mennyisége $\alpha = 2$ értékeknél jó egyezést mutat a vizsgálati eredményekkel, elsősorban a törésvonalak hajlásszöge (az Al_2O_3 -tartalom növelésekor a törésvonalak a kisebb Na_2O -koncentráció irányába kellene változni) is arra utal, hogy az összkép bonyolultabb. Így nagyobb Al_2O_3 -tartalomnál számolni kell az Al-speciestek összekapcsolódásával, míg a kisebb Al_2O_3 -koncentráció-tartományban a nagyobb OH^- -ion-aktivitás miatt az Al-tartalmú részecskék és az $(\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^-$ -ionok asszociációja révén „szabad víz” szabadul fel az alábbi egyenletek szerint:



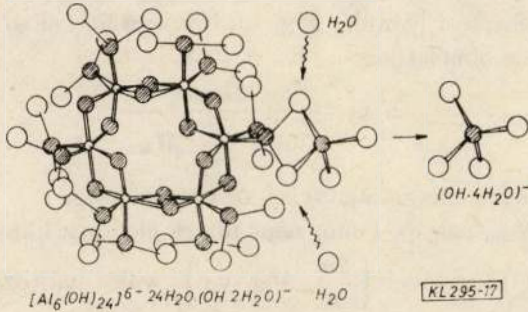
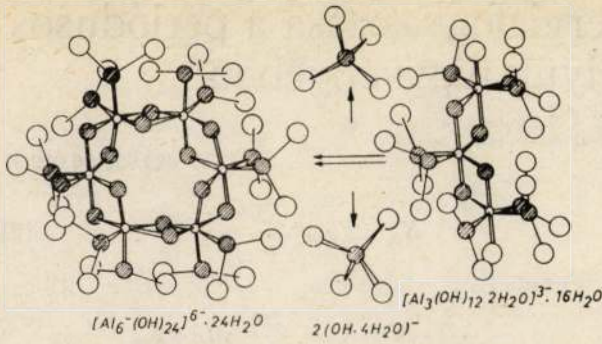
A fenti folyamatok molekuláris szerkezeti sémáját a 16. ábrán mutatjuk be.

A gibbsitre jellemző $\text{OH}^- : \text{Al}^{3+} = 3$ arány és a szerkezetben az $\text{Al}^{3+} = 6$ -os koordinációja azonban a továbbiakban már csak OH^- -ionok kilépésével valósulhat meg. Az OH^- -ion önálló létezéséhez ugyanakkor 4 mol víz szükséges a hidrátburok kialakításához. Amint ez a reakcióegyenletből és a szerkezeti sémából kitűnik, az oligomerekben a primer hidrátburok teljessége esetén az OH^- -hidrátburok létrehozásához szükséges víz az OH^- -ion a felszabadulásának helyén rendelkezésre áll, így kiváltását a hidrátburok megszerzéséhez szükséges transzportfolyamatok nem gátolják. Más a helyzet azonban, ha az Al-speciestekhez az OH^- -ion asszociálódik. Ilyenkor már nem elegendő a felszabaduló víz a kilépő OH^- -ion 4 molekulás hidrátburokának kialakításához. A kötések létrejöttének vázlatos mechanizmusa a 17. ábrán látható.

A fentiek alapján érthetővé válik, hogy $(\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^-$ -ion asszociációja esetén a kettős OH^- -kötés OH^- -ion kilépésével való létrejöttét gátolja a vízhiány. Ugyancsak a bomlási sebesség lelassulásával kell számolni, ha az oldatban a nagy Na_2O -koncentráció miatt a szabad víz mennyisége nem elegendő az alumíniumtartalmú speciestek OH^- -iononként 4 molekula hidratált vízburok kialakításához. Egyértelmű az oldott szennyezők hatásmechanizmusa is, mivel ezek kationja az ipari oldatokban zömében Na^+ , ami a szabad vizet fogyasztja, de a szokásos anionok (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} stb.) kisebb-nagyobb mértékben szintén hidratálódnak. Ezt támasztja alá az oldatsűrűségéből és a reg-



16. ábra. A vízkilépéssel jellemzett strukturálódási folyamatok modellje

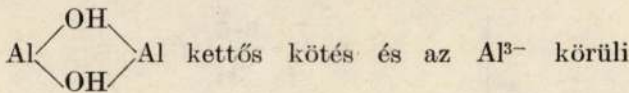


17. ábra. Az OH^- -ion-kilépéssel jellemzett strukturálódási folyamatok modellje

reszsiós egyenletek ből számított különbségek alapján a szerkezetváltozásra utaló töréspontok eltolódása.

Legösszetettebb a hőmérséklet hatása, mivel ez a hidratációs, az oligomerizációs és az OH⁻-asszociációs folyamatok hatásának eredőjeként jelentkezik. Tapasztalataink szerint a hőmérséklet növelése a strukturáváltozást jelző törésvonalaknak (sávoknak) a nagyobb Na_2O -koncentráció irányában történő kismértékű eltolódásában nyilvánul meg.

A modellnek megfelelően már az oldatban létrejöhethet a gibbsit kristályszerkezetére jellemző



hatos OH^- koordináció. Természetesen az oldatban ezek az elemek lazábbak, gyakran vízen keresztül hidrogénkötésekkel kapcsolódnak, vagyis sok vizet tartalmazó kolloidális jellegűek, amelyek vagy öregezés útján, vagy pedig az oltókristály felületén rendeződnek szabályos tömör kristályszerkezetűvé.

A bomlásmodell jellemzői

A túltelített nátrium-aluminát-oldatok molekuláris bomlásmodelljének lényeges vonása tehát:

— a Na_2O -tartalom függvényében megváltozik az $(\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ speciestek hidratált vízburka, nagyobb Na_2O -koncentrációnál az oldat „vízhiányának” csökkenését eredményezi az Al-speciestek oligomerizációja, illetve az $(\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^-$ ionok asszociációja ezekhez a részecskékhez;

— az ön bomlás indukciós periódusában az Al-tartalmú speciestek strukturálódása hidratált és/vagy kötött víz felszabadulással valósul meg;

— kis mólviszonyú (α 1,8—2,1) oldatokban a szilárd fázis kiválásakor felszabaduló OH^- ionok hidratációjához szükséges vízmolekulákat az Al-speciestek szerkezetükben „in situ” tartalmazzák;

— nagyobb mólviszonyú oldatokban (α 1,8—2,1) az OH^- ionok asszociációja miatt a szerkezeti víz már nem elegendő a kiválásakor felszabaduló OH^- ionok teljes hidratációjához, ezért a kiválást a víz biztosításához szükséges folyamatok gátolják;

— az oldat strukturálódása oltóanyag jelenlétében is lejátszódik, az oltókristály szerepe az, hogy a felületén az Al-speciestek adszorbeálódnak, a felületi energia meggyorsítja a gibbsit szerkezet rendeződését, a rákristályosodást, illetve kristálynövekedést. Kis mólviszonyú oldatban ez a folyamat gyorsan lejátszódik, a reakció sebességét az Al-speciestek felületre jutásának és az $(\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O})^-$ ionoknak a felületről az oldatba való transzportfolyamatainak a sebessége szabja meg. Ebben a tartományban valamennyi (kis és nagy) Al-species kiválik. Az OH^- ionok asszociációja esetén a kristálynövekedést gátolja a többlet OH^- leválása, illetve az ehhez szükséges „in situ” víz hiánya. A víz biztosításához szükséges átrendeződési és transzportfolyamatok az oldatban viszonylag kedvezőbbé válnak, mint a korábbi (kis mólviszonyú) szakaszban, ezért az oldatban elszaporodnak a nagyobb strukturák és ez oltókristály jelenléte mellett is nukleációhoz vezethet. Ugyancsak másodlagos nukleáció jöhet létre az oltókristály felületéhez még lazán kötődő agglomerátumok lesodródás útján.

Annak ellenére, hogy az ismert modell közvetlen szerkezeti meghatározással igazolni nem tudtuk, és így az értelmezés általános elméleti összefüggések felhasználásával a vizsgálati eredményekből levont következtetéseken alapul, felhasználásával a nátrium-aluminát-oldatokban feltételezett speciestek összetételére, valamint az oldatok szerkezetére és a bennünk lejátszódó folyamatokra vonatkozóan a korábbiaknál egységesebb képet sikerült kialakítani. A modell alapján érthetővé válnak a gyakorlatból már többé-kevésbé ismert összefüggések és az egyes paraméterek változtatásának hatása és következménye.

IRODALOM

- [1] Kuznyecov, S. I.: Timföldgyártás (fizikai—kémiai problémák). Szverdlovsk, 1956 (orosz nyelven)
- [2] Kuznyecov, S. I.—Gyerevjankin, V. A., A Bayer-eljárás szerinti timföldgyártás fizikai kémiaja. Metalurgizdat, Moszkva, 1967 (orosz nyelven)
- [3] NyI, L. P.—Romanov L. P.: A timföldgyártás hidrokémiai folyamatainak fizikai kémiaja. Nauka, Alma-Ata, 1975 (orosz nyelven)
- [4] Lajner, A. I. és munkatársai: Timföldgyártás. Moszkva, 1978 (orosz nyelven)
- [5] Solymár, K., Zámbo, J.: Über die optimalen Verhältnisse der Präzipitation der Aluminatlaugen. A harmadik európai kémiai reakciótervezési szimpózium (Amsterdam, 1964. szept. 15—17.) előadásai, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris
- [6] Szita, L.—Berecz, E.: A nátrium-aluminát-oldatok szerkezetéről I. Magyar Kém. Folyóirat, 81 382 (1975)