

8. Az eredmények néhány gyakorlati alkalmazása

A hidrometallurgiai ipar az olyan fémeket, mint a Al, Ga, Cu, Co, Ni, Ag, Au, stb., az esetek nagy hányadában nagy koncentrációban savakat, lúgokat, komplexképzőket, stb. tartalmazó, gyakran magas hőmérsékletű tömény vizes oldataiból állítja elő. Az oldatokat jellemző oldatkémiai és fizikai-kémiai tulajdonságok általában kevésbé ismertek: egyrészt egzakt elméletük nem áll rendelkezésre másrészt a rendszerek kísérleti úton is nehezen vagy egyáltalán nem kezelhetők. Ez az oka annak, hogy a hidrometallurgiai folyamatokat többnyire tapasztalati úton, a *trial-and-error* módszerrel optimalizálják. Mivel napjainkban tisztán empirikus közelítéstől további termelékenységnövelés már nem várható, szükségszerűvé vált a tömény vizes oldatok törvényszerűségeinek alapkutatási szintű feltárása. Ezek ismeretében jelentős előrelépések várhatók olyan területeken, mint a reaktortervezés, folyamatoptimalizálás vagy számítógépes gyártásvezérlés. Munkánkkal ehhez a stratégiai elképzeléshez kívántunk hozzájárulni.

A jelen értekezés alapját képező kutatások túlnyomó többségükben alapkutatási jellegűek, azonban eredményeinknek számos, a timföldgyártásban közvetlenül felhasználható gyakorlati alkalmazási lehetősége is kínálkozik.[&] Ebben fejezetben néhány ilyen, a gyakorlatban hasznosítható, illetve már hasznosított kutatási eredményt és kísérleti technikai fejlesztést mutatunk be.

8.1 Alkálifém-hidroxidok vizes oldatainak kvantitatív karbonátmentesítése

A karbonát-ion, ami a kereskedelmi forgalomban beszerezhető alkálifém-hidroxidok leggyakoribb szennyezője, nemcsak a pH-potenciometriás méréseket [50Gr] hanem a vizuális sav-bázis indikátorok működését is zavarja [96Vo], emellett számos fémionnal stabilis komplexet képez [76Ma]. Pontosabb mérések kivitelezéséhez a lúg mérőoldatok karbonáttartalmát minimalizálni kell. A technológiai folyamatokban használt lúgoldatok az atmoszférikus CO₂ hatására szintén elkarbonátosodnak, ennek a folyamatnak a „visszafordítása” az ipari méretekben használt ún. „kauszticizálás” (*causticization*) ami lényegében CaO-os kezeléssel a karbonát-ionok CaCO₃ csapadék formájában történő kicsapása [98Xu]. Láthatóan az alkálifém-hidroxid oldatok karbonátmentesítése mind az

[&] Feltehetően az itt bemutatott eredményeket a kutatásokat szponzoráló timföldgyárakban már hasznosítják is, de titokvédelmi okokra hivatkozva az ipari partnerek képviselői (mint azt kérdésekre közölték) a részletekről nem adhattak tájékoztatást.

analitikai kémia mind a kémiai technológia régóta ismert, a változó korokkal változó technikai színvonalon kezelt, ill. megoldott problémája.

Laboratóriumi körülmények között a szilárd NaOH és KOH a felületi karbonátréteg lemosásával karbonátmentesíthető [96Vo,08Ki], a technika azonban (amellett, hogy nem kis kezűgyességet igényel) jelentős lúgvesztéssel jár. További ritkábban használt, de speciális alkalmazások esetében szóba jöhet a lehetőségek a megfelelő fém-amalgámok bontása, anioncsere [96Vo] vagy a vízből történő átkristályosítás [70Ku].

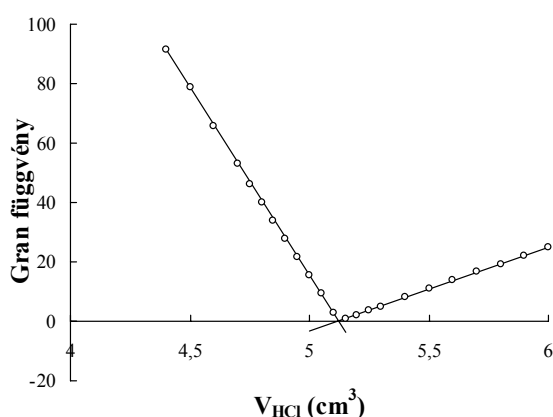
A két leggyakrabban alkalmazott módszer a karbonát-só kisózásán illetve az alkáliföldfém-karbonát formában történő kicsapáson alapul.

Az első, gyakorta Sørensen-módszerként emlegetett (csak NaOH-ra alkalmazható) eljárás [10Da,60Si,96Vo] lényege, hogy 50 m/m%-os NaOH-oldatból szobahőmérsékleten a Na_2CO_3 kisózdik és egy része kiülepszik, egy része pedig felemelkedik az oldat felszínére. Az oldat tisztájából kiforralt desztillált vízzel gyakorlatilag karbonátmentes lúgoldat készíthető.

A második módszer az alkáliföldfém-karbonátok rossz oldhatóságán alapul, és gyakran Kolthoff nevéhez kapcsolják (tévesen: Winkler Lajos ugyanis a módszert már 1906-ban, 16 évvel megelőzve Kolthoffot, magyar nyelven leírta a *Gyógyszerész* című folyóiratban, amit 1909-ben a III. Magyar Gyógyszerkönyvben is publikáltak [66Sc]). Az irodalomban elsősorban az ipari méretekben is használt Ca^{2+} -os kezelést dolgozták ki részletesebben [66Sc,98Xu], de beszámolnak Mg^{2+} [52An] és Ba^{2+} [60Si] alkalmazásáról is. Mindegyik esetben felhívják a figyelmet az alkáliföldfém ionok nem elhanyagolható beoldódására.

Munkánk során az alumínátlúgok tanulmányozásához felhasználni kívánt alkálifém-hidroxidok (LiOH, NaOH, KOH, CsOH és TMAOH) kvantitatív karbonátmentesítését kíséreltük meg optimalizálni, illetve ahol erre lehetőség volt, továbbfejleszteni [D15].

$[\text{NaOH}]_T > 10 \text{ M}$ oldatok. Megállapítottuk, hogy az $[\text{NaOH}]_T > 10 \text{ M}$ koncentrációjú



8.1 ábra Egy tipikus pH-potenciometriás titrálás Gran-függvénye a hozzáadott HCl térfogat függvényében. Titrált oldat: $V_0 = 10.00 \text{ cm}^3$, $[\text{NaOH}]_0 = 0.10024 \text{ M}$ (amit a Winkler-módszer szerint CaO-dal tisztított majd megszürt $[\text{NaOH}]_T = 8 \text{ M}$ koncentrációjú lúgoldat pontos hígításával készítettünk), titrálószer $[\text{HCl}]_T = 0.2000 \text{ M}$, $I = 1 \text{ M (Na)Cl}$.

törzsoldatokból (amelyekben a Na_2CO_3 szobahőmérsékletű oldhatósága már gyakorlatilag elhanyagolható [70Ku]), a Sørensen módszerrel előállított lúgoldatok gyakran az oldhatóság alapján vártnál jóval több Na_2CO_3 -ot tartalmaztak, feltehetően azért, mert néha a törzsoldat kivételkor az oldat tisztája beszennyeződött az oldat tetején úszó szilárd Na_2CO_3 -mal. Ez a probléma megoldható a tömény törzsoldatok szűrésével, amit egy nemrégiben kifejlesztett, a kereskedelmi forgalomban is beszerezhető $0.45 \mu\text{m}$ pórusméretű, lúgálló membránszűrő betéttel hajtottunk végre. A szűrőbetét egy szintén lúgálló (poliszulfonátból készült) vákuum

szűrőegységbe beépíthető. A szűrletet keményüveg edényekben fogtuk fel (ld. 6.4 fejezet), a szűrés időtartamára az oldatot nátronmeszes csővel választottuk el a külső légtértől. A lúgálló szűrő segítségével rutinszerűen tudtunk előállítani olyan NaOH törzsoldatokat, amelyek CO_3^{2-} -tartalma a titrálási görbék Gran-analízise [50Gr] alapján az oldat lúgtartalmának kevesebb, mint 0.2 %-a volt. A módszer alkalmazásának kritikus pontja a hatékony szűrés. Ennek során tekintettel kell lenni arra, hogy a Na_2CO_3 kiválása általában igen lassú, ezért a törzsoldatot a szűrés előtt legalább egy hétig állni kell hagyni. Fontos ezen kívül a megfelelően nagy szűrőteljesítmény is, ami a viszkozus oldatok szűréséhez elengedhetetlen.

[NaOH]_T < 10 M oldatok. Az ebbe a koncentrációtartományba eső NaOH-oldatok karbonátmentesítéséhez hatékonyan használható a Winkler által javasolt kiégetett, tisztá, szilárd CaO [66Sc] (8.1 ábra). Egy kb. $[\text{NaOH}]_T \sim 8 \text{ M}$ oldat 1 literének karbonátmentesítéséhez kb. 20 g CaO-ra van szükség. A tisztítani kívánt oldatot kb. egy éjszakán át kevertetve, majd az oldat tisztáját az előbb leírt membránszűrő segítségével megszűrve, az oldat karbonáttartalmát < 0.05 %-nak (azaz a karbonát potenciometriás kimutathatósági határa alattinak) találtuk (8.1 ábra). ICP-AES mérések alapján az oldatban $[\text{Ca}^{2+}]_T < 1 \text{ ppm}$ ($< 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). A módszer alkalmazható ugyan kisebb $[\text{NaOH}]_T$ oldatokra is, ekkor a megmaradó CO_3^{2-} -koncentráció változatlanul elfogadható, viszont a beoldódó Ca^{2+} koncentrációja megnövekszik (pl. a [66Sc] szerint $[\text{NaOH}]_T = 1 \text{ M}$ oldatban $[\text{Ca}^{2+}]_T = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ és $[\text{CO}_3^{2-}]_T = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

KOH-, LiOH- és TMAOH-oldatok. Szobahőmérsékleten közel telített KOH- ($\sim 14 \text{ M}$) és LiOH- ($\sim 4.8 \text{ M}$) oldatok CaO-os kezeléssel szintén karbonátmentesíthetők, mindkét oldatban < 0.1 mol% megmaradó karbonátkoncentrációval. Az oldatok Ca^{2+} -tartalma tisztítás után 1 ppm (KOH) ill. 12-16 ppm (LiOH), ami a legtöbb alkalmazáshoz kielégítő. A TMAOH tartalmú rendszerek CaO-dal történő tisztítása (mind közel telített, $[\text{TMAOH}]_T \sim 4.5 \text{ M}$ koncentrációjú oldatok, mind $[\text{TMACl}]_T = 1 - 5 \text{ M}$, $[\text{TMAOH}]_T = 0.1 \text{ M}$ keverékek esetében) mintegy $\sim 0.2 \%$ karbonátot és 1 ppm-nél kevesebb Ca^{2+} -ot tartalmazó oldatokat eredményezett. Feltehető, hogy a pH-metriás titrálási görbén az ekvivalenciapont körül egyértelműen látható torzulások nem csak az oldat karbonát-, hanem az egyéb, nyomnyi szerves szennyeződéseknek (pl. amino vegyületeknek) is betudhatóak, erre utal, hogy ezek Gran-analízis alapján számított mennyisége TMACl/TMAOH keverékek esetében a TMACl átkristályosításával valamelyest csökkenthető [D5].

CsOH-oldatok. A kereskedelmi forgalomban beszerezhető szilárd $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ minták karbonátmentesítés előtt, pH-metriás titrálásaink eredményei alapján, akár 15 m/m% Cs_2CO_3 -ot is tartalmazhatnak. Raman spektroszkópiai méréseink szerint egy szobahőmérsékleten közel telített ($\sim 15 \text{ M}$ koncentrációjú) CsOH oldatban $[\text{CO}_3^{2-}]_T \sim 1 \text{ M}$. A nagy mennyiségű karbonát eltávolítására a Sørensen módszer nem alkalmas (a CsOH oldhatósága ui. vízben kisebb, mint a Cs_2CO_3 -é), és az átkristályosítási és hőbontáson alapuló kísérleteink is sikertelenek voltak. A Winkler-féle CaO-os kezeléssel szintén nem tudtuk jelentős mértékben csökkenteni a karbonáttartalmat és sikertelenül jártunk egy sor további két- és háromvegyértékű fém-oxiddal is. Az egyedüli sikeres eljárást $\text{Ba}(\text{OH})_2$ alkalmazása jelentette. A tisztítás során egy tömény „CsOH” oldathoz ($[\text{Cs}^+]_T = 12 \text{ M}$),

amelyben a karbonáttartalom Raman-spektroszkópiai mérések alapján $[\text{CO}_3^{2-}]_T = 0.8 \text{ M}$ volt, számított mennyiségű szilárd $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t adtunk és az oldatot 2-3 napig kevertettük. A szűrletben (amelyben a kezelés végére $[\text{Cs}^+]_T \sim 10 \text{ M}$), $[\text{CO}_3^{2-}]_T < 5 \text{ mM}$ (0.05 %), viszont (a $\text{Ba}(\text{OH})_2$ viszonylag jó oldhatósága miatt) $[\text{Ba}^{2+}]_T = 1 \text{ mM}$. Ez utóbbi csökkenthető, ha a műveletet nagyobb $[\text{Cs}^+]_T$ mellett ($\sim 15 \text{ M}$) hajtjuk végre. Ennek során a szilárd $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Cs}_2\text{CO}_3$ keverékhez számított mennyiségű vizet és $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t adva, a kapott zagyot 2-3 napig kevertetve, a szűrlet összetétele $[\text{CsOH}]_T \sim 15 \text{ M}$, $[\text{Ba}^{2+}]_T \sim 0.2 \text{ mM}$ és $[\text{CO}_3^{2-}]_T < 5 \text{ mM}$ lesz, ami már a legtöbb alkalmazáshoz megfelelő.

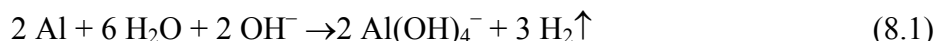
A karbonátmentesített törzsoldatok koncentrációja igen nagy, és az analitikai gyakorlatban általában használt 0.1-1.0 M közötti koncentrációjú oldatok előállításához hígításuk szükséges, amit a hagyományos kézi pipettázási módszerrel nyilvánvalóan nem lehet pontosan kivitelezni. A pontos hígítás egyrésztől precíziós automata dugattyús pipettákkal kényelmesen elvégezhető, ám ezek térfogatmérési pontossága ($\sim \pm 0.1 \%$) valamelyest behatárolja a kapott oldatok koncentrációjának pontosságát. Ez javítható, ha a törzsoldat (amelynek sűrűségét $\Delta\rho = 5 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ precizitással ismerjük, ld. 6.4.1 pont) analitikai mérlegen egy kalibrált mérőlombikba átvitt, ismert tömegű részletét bemérve végezzük el a hígítást. Ebben az esetben a kapott oldat koncentrációjának bizonytalanságát a mérőlombik térfogatának hibája fogja meghatározni, és így akár a $< \pm 0.1 \%$ pontosság is elérhető. Oldatkészítési eljárásaink során általában ezt az utolsó módszert alkalmaztuk, amelyeket később a kutatásokat támogató timföldgyárak analitikai laboratóriumaiban is bevezettek [D15]. A BHP Billiton egyik világszabadalmának [99Ro] kidolgozása során az itt bemutatott eredményeket felhasználták.

8.2 Eljárás pontosan ismert összetételű aluminátlúgok előállítására

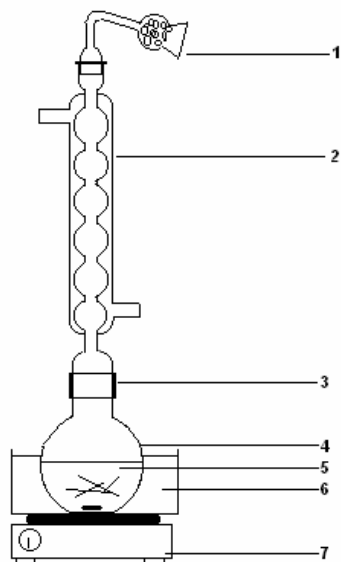
A lúgoldatok karbonáttartalmának analitikai kémiai szempontból elhanyagolható mértékűvé történt csökkentése valamint a $< \pm 0.1 \%$ bizonytalansággal ismert koncentrációjú lúgoldatok előállítási módszerének birtokában kísérletet tettünk arra, hogy olyan berendezést építsünk, amelynek segítségével pontosan ismert koncentrációjú aluminátlúgok készítése válik lehetővé [D8].

A berendezés vázlatos rajzát a 8.2 ábrán mutatom be. Az előállítás során a száraz, pontosan ismert tömegű, csavaros tetejű kemény, lúgálló műanyag (poli-metil-pentánból készült) edénybe ismert, pontos koncentrációjú, sűrűségű és közel ismert térfogatú lúgoldatot pipettáztunk, az edényt lezártuk és a lúgoldat tömegét visszamértük. Az edényhez egy teflon illesztőelemmel visszafolyós hűtőt csatlakoztattunk, amelynek kimenetét egy nátronmeszes csővel zártuk le. A hűtőben kb. 10°C -os vizet keringtettünk, a lúgoldatot pedig jeges-vizes fürdőbe helyeztük. Az analitikai mérlegen bemért 99.9% névleges tisztaságú, etanollal és 2-propanollal zsírtalanított majd megszárított alumínium fémeket egy tömegben vagy szükség esetén 2-3 közel egyenlő részletben az oldatba helyeztük. A reakcióelegyet folyamatosan jeges-vizes fürdőn tartottuk, hogy a fém exoterm oldódása során képződő hő hatására az oldat fel ne forrjon. Ilyen körülmények között a fém túlnyomó többsége 2-3 nap alatt feloldódott. A vízfürdőt ezután forrásig felmelegítettük, és az összes maradék fém feloldódásáig (többnyire 10-20 perc) forrásban tartottuk. Az oldatot

lehűtöttük, a kívülről megszáritott tárolóedényt lezártuk és tömegét megmértük. A kapott tiszta oldattömeget a



egyenletnek megfelelő hidrogéngáz fejlődésből származó veszteség figyelembe vétele után



8.2 ábra Az alumínátlúgok előállításához használt berendezés vázlatos rajza. (1) nátronmeszes cső, (2) golyós hűtő, (3) teflon csatlakozóelem, (4) poli-metil-pentánból készült edény, (5) lúgoldat + Al-huzal, (6) jeges vizes hűtés

összehasonlítottuk a komponensek külön-külön megmért tömegeiből számított várt értékkel, és pontosabb mérésekhez csak azokat az oldatokat használtuk fel, amelyekre a tömegvesztésből (ami reményeink szerint elsősorban az oldat párolgásából származott) adódó koncentráció bizonytalanság nem haladta meg a 0.2 %-ot (rutinszerűen ez az érték 0.05 – 0.10 % közötti érték volt). A visszamérést követően az oldatot az előző alfejezetben leírt módon megszűrtük, pontos sűrűségét meghatároztuk, és az oldattömeg valamint a sűrűség ismeretében a pontos koncentrációkat kiszámítottuk.

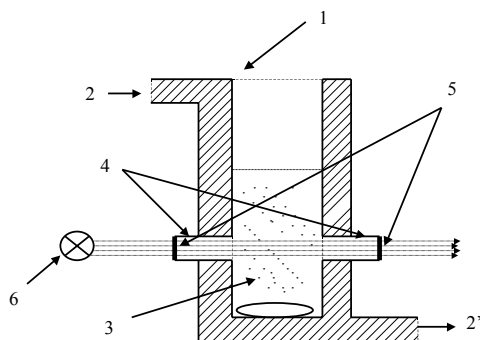
A módszer alkalmas Al-fém tetszőleges alkálifém-hidroxidban történő feloldására, és 1993-tól az összes alumínátoldatunkat ezzel a berendezéssel állítottuk elő. Emellett sikerrel alkalmaztuk Ga-fém lúgos feltárására is. A módszer kritikus pontja az, hogy az oldat a (8.1) reakció során felszabaduló hő hatására ne forrjon fel, mert akkor az eltávozó

vízgőzzel az oldat többi nem illékony komponense is „megszökik” a rendszerből, ami számottevő hibát okozhat a számított koncentrációkban.

Az itt leírt módszert a kutatásokat támogató timföldgyárak analitikai laboratóriumaiban bevezették elsődleges Na-aluminát standard oldatok előállítására [D8].

8.3 Potenciometriás-spektrofotometriás cella erősen lúgos oldatok tanulmányozására

A hagyományos kombinált, azaz egyidejű potenciometriás és UV-Vis spektrofotometriás mérést lehetővé tevő ún. átfolyós cellák használatakor a kísérletezőnek számos technikai jellegű nehézséggel kell megbirkóznia. A titrált oldat és a titrálószer elegyítése és a spektrofotometriás mérés egymástól térben elkülönítve történik, ezért kritikus a mérendő oldat megfelelő homogenizálása, különösen, ha viszkózus oldatokkal vagyunk kénytelenek dolgozni. Az oldatokat hajlékony, gyakran ragasztott, ezért kényes csőhálózaton keresztül kell a két cellarészlet között áramoltatni. A ragasztó vagy a műanyag alkatrészek adalékanyagainak kioldódása (különösen agresszív, pl. erősen lúgos oldatok tanulmányozásakor) meghamisíthatja a mérési eredményeket. Emellett a régebbi spektrofotométer konstrukciókban rendkívüli körültekintést igénylő módon kellett megóvni a spektrofotometriás cellát a külső (szórt) fénytől. Ha pedig az átfolyós cella



8.3 ábra Kombinált potenciometriás-spektrofotometriás mérőcella vázlatos keresztmetszeti rajza. (1) duplafalú potenciometriás mérőcella, (2, 2') termosztáló víz, (3) mérendő oldat, (4) „grated seal”, (5) kvarc ablakok, (6) fényforrás.

nem zavarja, így a titrálás kényelmesen, a küvetatartó számára kialakított könnyen hozzáférhető térrészben is végrehajtható [D19].

A cellát[&] a 8.3 ábrán mutatjuk be. Alapja egy hagyományos, henger alakú, keményüvegből készült, kettős falú potenciometriás titráló cella, amelybe felülről elektrodok meríthetők, és amelybe az oldalfalra merőleges irányban egy kvarc ablakpár is be van forrasztva. Az üveget a kvarccal egy ún. *grated seal* (kvarc-üveg átmenet) segítségével kötöttük össze (ez egy hosszirányban fokozatosan változó összetételű üvegcső, amely egyik végén tiszta kvarcból, a másik végén keményüvegből áll). Az ablakot úgy pozicionáltuk, hogy az pontosan a spektrofotométer fényforrásának fényútjába essen. Az oldat keverését vagy egy miniatűr beépített mágneses keverővel (alulról) vagy egy különálló mágneses keverővel (oldalról) oldottuk meg. Háromféle (0.909, 10.18 és 107.6 mm) optikai úthosszú cellát készítettünk, amelyek pontos értékét K_2CrO_7 -oldat fényelnyelésének mérése alapján állapítottuk meg. A cella alkalmazásával először meghatároztuk az Pb(II) -ion hidroxokomplexeinek képződési állandóit (itt a $[\text{Pb(II)}]_{\text{T}} < 10 \text{ mM}$ koncentrációjú oldatok tanulmányozására a legnagyobb optikai úthosszú cella használata volt szükséges, ld. 7.2 fejezet). Ezt követően a Tl(I) -ion hidrolitikus folyamatait jellemeztük (7.1 fejezet), majd a Tl(I) -iont alkalmaztuk alumínátoldatokban spektrofotometriás indikátorként (3.2.2 fejezet). A cellák segítségével az elmúlt években további kombinált pH-spektrofotometriás mérésekre is sor került (pl. különböző Fe(III) - [03Pe], és Ag(I) - valamint Au(I) -komplexek [04Pe] stabilitási állandóinak meghatározására).

8.4 Eljárás tömény elektrolit oldatok viszkozitásának becslésére

Amint azt a 6.4.1 és 6.4.2 fejezetben bemutattam, a timföldgyártás során használt oldatok sűrűségének becslése nem túl bonyolult feladat. A megfelelő kétkomponensű oldatok

„ereszt”, a vizsgált oldat a lezárt spektrofotométerbe bekerülve akár az egész mérőberendezést is tönkretelheti.

Munkánk során egy olyan cella kifejlesztését tűztük ki célul, amely az előbb felsorolt hátrányokkal nem rendelkezik, és amely alkalmas tömény lúgos oldatok biztonságos és pontos kombinált potenciometriás-spektrofotometriás tanulmányozására. A konstrukció kialakításában nagy segítséget jelentett a diódasoros UV-Vis spektrofotométerek (pl. Hewlett-Packard 8452A típus) elterjedése. Ezekben ui. a sötétáram korrekciójára nincs szükség, a mérést a környezetből érkező szórt fény

[&] A cella megtervezése és „beüzemelése” ugyan csapatmunka volt, de mindenképpen ide kívánczik, hogy a titráló cellába beépített spektrofotometriás ablak ötlete Prof. Glenn T. Hefter nevéhez fűződik.

sűrűségének ismeretében az ezekből összeállított három vagy több komponensű rendszerek sűrűségei a Young-szabály alapján [54Yo] kiszámíthatóak [D18].

Az alumínátlúgok viszkozitásainak kérdése már jóval összetettebb.[&] Az elegyítés a viszkozítások szempontjából nem ideális, és a Young-szabály már a három komponensű oldatok viszkozitását is jelentősen felülbecsüli, így a sokkomponensű rendszerek viszkozitásának becslése a sűrűségeknel alkalmazottaknál komolyabb feladatot jelent. Ugyanakkor az ilyen jellegű becslések ipari jelentősége nyilvánvaló, hiszen az oldatok viszkozitásának (legalábbis közelítő pontosságú) ismerete minden olyan technológiai részfolyamatnál fontos, ahol az oldatokat pl. keverni, pumpálni, szűrni, stb. kell.

Munkánk során kétkomponensű majd háromkomponensű oldatok viszkozitását befolyásoló tényezőket kívántuk megismerni, hogy ennek alapján a valós („sokkomponensű”) rendszerek viszkozitásának becslésére széles koncentráció- és hőmérséklettartományban megbízhatóan működő eljárást dolgozzunk ki [03He].

Kétkomponensű rendszerek. Először a kétkomponensű rendszerek viszkozitásának koncentráció- és hőmérsékletfüggését tanulmányoztuk. Ehhez létrehoztunk egy olyan adatbázist, amely tartalmazta tíz egyszerű elektrolit (NaCl, NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃, KCl, K₂SO₄, K₂CO₃, HCl, CsCl, és CH₃COONa) viszkozitásának függését a koncentrációtól (a legtöbb esetben a telítési koncentráció körüli) és a hőmérséklettől (a legnagyobb számban rendelkezésre álló, szobahőmérsékletre vonatkozó adatoktól $t \leq 150$ °C-ig bezárólag). A kiválasztás alapja a rendelkezésre álló adatok minőségén és az egyes vegyületek ipari jelentőségén túl az volt, hogy a viszkozitás adatok a lehető legszélesebb koncentráció- és hőmérséklettartományban rendelkezésre álljanak. Az adatbázis segítségével egy olyan függvényt kerestünk, amellyel a lehető legkisebb számú illeszthető paraméter figyelembe vételével a teljes adatbázis leírható, úgy, hogy a visszaszámolt és a mért értékek közötti átlagos eltérés 1%-nál kisebb legyen. A lehetséges empirikus függvények szisztematikus tanulmányozásával megállapítottuk, hogy az adatbázis mérési pontjait mind a 10 figyelembe vett elektrolitra a

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = Bc_R + Dc_R^2 \quad (8.2)$$

másodfokú függvénnyel (ahol η és η_0 az oldószer és a c_R molalitású oldat viszkozitása, és B és C az adott elektrolitra jellemző empirikus állandók) a kívánt pontossággal le tudjuk írni. A viszkozitás hőmérsékletfüggését a

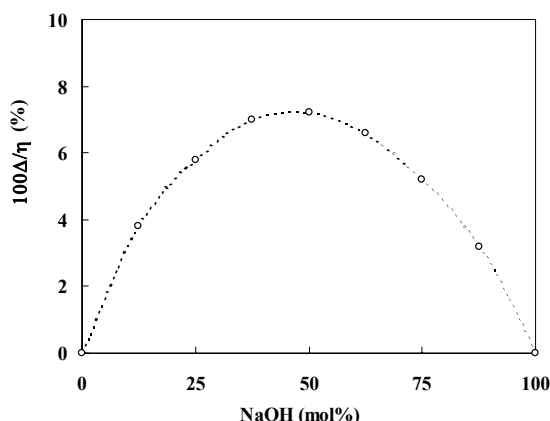
$$B = B_1 + B_2t + B_3t^2 \quad (8.3)$$

és a

$$D = D_1 + D_2t + D_3t^2 \quad (8.4)$$

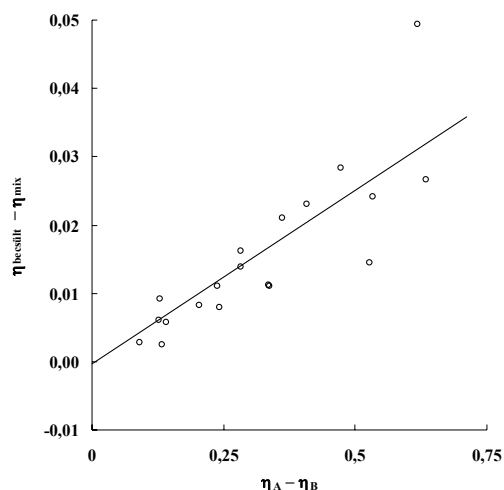
[&] A 8.4 alfejezetben bemutatott eredmények a dolgozat általános célkitűzéseire közvetlenül nem kapcsolódnak, nyilvánvalóan az alumínátlúgokkal kapcsolatos kutatómunkánk „melléktermékei”. Mindezek ellenére, az eredmények ipari felhasználási lehetőségei okán, célszerűnek találtam a bemutatásukat.

kifejezésekkel vettük figyelembe (itt t a hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$ -ban). Az összes modell elektrolitra $t \leq 90^{\circ}\text{C}$ tartományban 4 paraméter alkalmazása ($B_3 = D_3 = 0$) elégséges volt az



8.4 ábra I (m) = 3 m (áll.) NaOH-KCl elegyek viszkozitásának százalékban kifejezett eltérése a Young-szabály alapján becsléstől a NaOH mol%-ának függvényében ($\Delta = \eta_{\text{becsült}} - \eta_{\text{mért}}$).

komponensek relatív ionerősség hozzájárulásával arányos (*pro rata*) hozzájárulásokat jósol. Ebből a (6.6)-tal analóg formula segítségével a kétkomponensű rendszerek viszkozitásai alapján a háromkomponensű rendszerekre vonatkozó értékek becsülhetők. Kísérleti adataink szerint (irodalmi adatokkal összhangban [80No])) mind az egyszerű



8.5 ábra Terner elegyek becsült és mért viszkozitásai közötti maximális deviáció függése a megfelelő biner rendszerek ugyanazon az ionerősségen mért viszkozitásai közötti különbségtől, különböző típusú és töltésű ionokat tartalmazó sók esetén, a $25^{\circ}\text{C} \leq t \leq 90^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban.

illesztéshez, a teljes adatbázist figyelembe véve pedig csak a NaCl és KCl oldatokra volt szükséges a $D_3 \neq 0$ paraméter alkalmazása a kívánt illeszkedés eléréséhez. A mért és számított értékek közötti átlagos eltérés a vizsgált rendszerek zömére 0.5%-nál kisebb volt, ennél valamelyest nagyobb átlagos eltérést csak a nehezen tanulmányozható NaOH és HCl oldatokra kaptunk, valamint a CsCl-ra, amelyre vonatkozóan viszonylag kevés jó minőségű adat található a szakirodalomban.

Háromkomponensű rendszerek. A Young-szabály háromkomponensű (két elektrolit + oldószer) oldatokra az egyes

elektrolitok keverékeire (az általunk megvizsgált (Na,K)Cl, (Na,K)(Cl,OH), (Na,NH₄)(Cl,NO₃), (Na,Ca)Cl, (Na,K)Br, (Na,Ca)(Cl,NO₃) és (Na,Mg)(Cl,SO₄) rendszerek mindegyikére, példaként ld. 8.4 ábra) mind NaOH/"NaAl(OH)₄" keverékekre (ld. 6.8 ábra) vonatkozóan a kísérletileg kapott viszkozítások a Young-szabály alapján jósolt értékeknél mindig kisebbek. Noha a deviáció mértéke nem „katasztrofális” (az összes tanulmányozott rendszerre legföljebb 8%), pontosabb becsléshez szükséges ennek a figyelembe vétele is.

A Young-szabálytól való eltérés ($\Delta = \eta_{\text{ideális}} - \eta_{\text{mért}}$) becslésére képes eljárás kifejlesztéséhez a következőket vettük figyelembe. A terner rendszereknél megfigyelt Young szabálytól való eltérés (i) az alkalmazott ionerősséggel exponenciálisan nő; (ii) annál nagyobb, minél

nagyobb a terner rendszereket alkotó biner oldatok (az oldatsorozatok első és utolsó tagja) viszkozitásának különbsége, (iii) minden tanulmányozott rendszerre 50%-os helyettesítésnél éri el a maximumát (ezt a továbbiakban $\Delta_{\max}$ -nak nevezzük); (iv) közel szimmetrikus lefutású. Ábrázolva egy sor különböző terner rendszerre (amelyek különböző típusú és töltésű ionos összetevőkből álltak és amelyeket különböző ionerősségeken ill. hőmérsékleteken is megmértünk) $\Delta_{\max}$ -ot a biner összetevők adott ionerősségen mért viszkozitásának különbsége függvényében, jó közelítéssel egyenest kaptunk (8.5 ábra). Ebből egy lineáris, a rendszert alkotó ionok minőségétől és a hőmérséklettől független, univerzális korrekciós tag számítható, azaz a biner oldatok adott ionerősségre vonatkozó η_A és η_B viszkozitásainak ismeretében $\Delta_{\max}$ kiszámítható. $\Delta_{\max}$ ismeretében a becsült és mért viszkozítások közötti eltérési függvény szimmetrikus lefutása (8.4 ábra) alapján terner oldat viszkozitása tetszőleges keverési arányokra és tetszőleges számú komponens tartalmazó elegyre kiszámítható. Az e megfontolások alapján számított és a kísérletileg mért, a fenti terner rendszerekre vonatkozó viszkozitás adatok közötti átlagos eltérés 1%-nál kisebbnek, a maximális eltérés 3%-nál nem nagyobbak adódtak.

A NaOH/„NaAl(OH)₄” terner rendszerek leírásához további megfontolásokra is szükség volt. Nyilván e rendszerek esetében hipotetikus „NaAl(OH)₄” oldatok viszkozitásának (ld. 6.8 és 6.9 ábrák) pontos ismerete kritikus. Az alumínátlúgok viszkozitásainak becslésére két egymástól eltérő közelítést is alkalmaztunk.

Az első kidolgozásakor azt vettük figyelembe, hogy számításaink szerint a Young-szabálytól való eltérés mértéke a „NaAl(OH)₄” molális skálán kifejezett relatív ionerősség hozzájárulásának a négyzetével arányos. Ennek, valamint Δ ionerősségtől való exponenciális függésének (ld. előző bekezdés) alapján Δ adott $I(m)$ ionerősségen a

$$\Delta = x \cdot \exp I(m)y \left\{ \frac{I(m)_{\text{NaAl(OH)}_4}}{I(m)} \left(1 - \frac{I(m)_{\text{NaAl(OH)}_4}}{I(m)} \right) \right\} \quad (8.5)$$

kifejezéssel számítható, ahol $I(m)_{\text{NaOH}}$ ill. $I(m)_{\text{NaAl(OH)}_4}$ a NaOH és a „NaAl(OH)₄” molális ionerősség hozzájárulásai, x és y pedig empirikus illesztési paraméterek [D18].

A második módszer alkalmazásakor az előző bekezdésben leírt, a 8.5 ábrán bemutatott lineáris $\Delta_{\max} = \kappa(\eta_A - \eta_B)$ összefüggést alkalmaztuk, valamint azt, hogy a szimmetrikus lefutású $\Delta = f(I_A(m)/I(m))$ függvény (ld. pl. 8.4 ábra) jól illeszthető egy egyszerű kvadrátikus kifejezéssel [D21].

A biner alkotók $I(m)$ ionerősségen vett $\eta_{\text{NaOH}}(I(m))$ és $\eta_{\text{NaAl(OH)}_4}(I(m))$ viszkozitásai a (8.2) képlet alapján az $1 \text{ m} \leq c_R(\text{NaOH}) \leq 6 \text{ m}$ és $0 \leq [\text{Al(III)}]_T/[\text{Na}^+]_T \leq 0.6$ tartomány tetszőleges pontjára kiszámíthatóak, illetve a hőmérséklettel való változása a (8.3) és (8.4) formulák segítségével figyelembe vehetők. Ennek segítségével valamint a Δ a fenti két közelítés bármelyikével kiszámítva, a Na-aluminát oldatok viszkozitásai kielégítő pontossággal becsülhetők, a 25 °C-ra vonatkozó adatokban a mért és a számított értékek közötti átlagos eltérés 0.5%, a maximális eltérés pedig 1.5% (ugyanazek az értékek a 25 °C $\leq t \leq 90$ °C hőmérséklet tartományra 1.0% és 3%).