MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

VESZPRÉMI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA

MONOGRÁFIÁI

VEAB

9

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
VESZPRÉMI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA
MONOGRÁFIÁI

TIMFÖLDGYÁRI MELLÉKTERMÉKEK HASZNOSÍTÁSÁNAK TECHNOLÓGIÁJA

IV. ÉVFOLYAM
SOROZATSZÁM: 9

4. SZÁM

VESZPRÉM
1978.

MŰSZAKI SZAKBIZOTTSÁG KÖZLEMÉNYE

SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG

DR. SZÁNTÓ ANDRÁS elnök, DR. BAKÁTS TIBOR,
DR. GYENIS JÁNOS, ÉRI ISTVÁN, DR. KÁRPÁTI ISTVÁN,
DR. KERÉNYI ERVIN, DR. MAJER ANTAL, DR. NYÉKI JENŐ,
DR. PACZOLAY GYULA, DR. SALÁNKI JÁNOS,
DR. SZŐNYI JENŐ, KOVÁCS ISTVÁN techn. szerkesztő

LEKTORÁLTA

DR. LAKATOS TAMÁS, DR. MISKEI MIHÁLY, DR. SOLYMÁR KÁROLY,
TANCSA ANDRÁS

Engedély száma: 51616
Nyomdai megrendelés száma: 1179/78.
Készült a Veszprémi Vegyipari Egyetem sokszorosító üzemében

ISBN 963 7121 01 3

TARTALOMJEGYZÉK

ELŐSZÓ

I. FEJEZET
GÁL VILMOS:

A VÖRÖSISZAP FIZIKAI–KÉMIAI TULAJDONSÁGAI, FELDOLGOZÁSA, TÁROLÁSA ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI PROBLÉMÁI

Bevezetés 8
1. A vörösiszap kémiai és ásványos összetétele, valamint fontosabb fizikai tulajdonságai 9
2. A vörösiszap feldolgozási, ill. hasznosítási lehetőségei 17
3. A vörösiszap Na_2O tartalmának baktériumos, kénsavas vas (III)-szulfát oldattal történő kilúgozása 35
4. A vörösiszap vastartalmának kinyerési módszerei 39
5. A vörösiszap komplex hasznosítása különböző pirometallurgiai módszerekkel 42
6. A vörösiszap ritkafém tartalma és hasznosítási lehetősége 60
7. A vörösiszap egyéb irányú felhasználási lehetőségei 69
8. A vörösiszap tárolása és környezetvédelmi problémái 72
Összefoglalás 79
Irodalomjegyzék 79

II. FEJEZET
KALOCSAI FERENC:

NÁTRIUMKARBONÁT LEVÁLASZTÁS A TIMFÖLDGYÁRI KÖRFOLYAMATBÓL

Bevezetés 83
1. Nátriumkarbonát képződése és egyensúlyi viszonyai 84
2. Nátriumkarbonát hatása a timföldgyártás fontosabb műveleteire 93
3. Különböző nátriumkarbonát eltávolítási technológiák ismertetése 106
Összefoglalás 127
Irodalomjegyzék 127

III. FEJEZET
MARQEUTÁNT ÁRPÁD–WINKLER PÉTER–SZALAI TIBOR

BAUXIT VANÁDIUMTARTALMÁNAK HASZNOSÍTÁSA

Bevezetés 131
1. A vanádium tulajdonságai és előfordulása 132
2. A bauxitok vanádiumtartalmának viselkedése 138
3. Vanádiumsó feldolgozása 157
Összefoglalás 166
Irodalomjegyzék 167

IV. FEJEZET
SOMOSI ISTVÁN:

MAGYARORSZÁGI GALLIUMGYÁRTÁS

Bevezetés 171
1. Az aluminátlúg mint alapanyag 173
2. Az elődúsító elektrolízis 186
3. A nátrium-amalgám bontása 191
4. A nátrium-gallát oldat elektrolízise 191
5. A gallium tisztítása 198
6. A gallium zónás tisztítása 201
7. A nagytisztaságú gallium (III)-oxid előállítása 208

Irodalomjegyzék 212

ELŐSZÓ

A magyar timföldipar több mint 40 éves múltra tekint vissza. Azóta a Bayer technológia sok új elemmel gazdagodott. Az apparatív fejlesztés a nagy egységkapacitású, automatizálható és gazdaságosabban üzemeltethető berendezések kialakulását eredményezte. A technikai fejlesztéssel egyidőben hatalmas szellemi ismeretanyag halmozódott fel, melynek egy része folyóiratokban, különböző kutatási jelentésekben, ankétokon és konferenciákon elhangzott előadásokban található meg.

Viszonylag kevés azon írásos kiadványok száma, melyek egy-egy téma összefoglaló gyűjteményes értékelésével foglalkozik. A Veszprémi Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága kezdeményezésére 1976-ban jelent meg az első monográfia: Asszonyi-Kapolyi szerzőktől „Kőzetek mechanikai jellemzőinak meghatározása" címmel. A most közreadott második kiadvány – az Alumíniumipari Munkabizottság gondozásában – a timföldgyártás melléktermékeivel foglalkozik.

A monográfia összeállításánál az volt a cél, hogy a timföldgyártás technológiai folyamataihoz szorosan kapcsolódó színes, sokrétű, technológiailag érdekes, műszakilag értékes szellemi terméket feldolgozza és közkinccsé tegye.

A kötet egyes fő fejezetei a hazai bauxitfeldolgozás során a timföldgyári lúgkörfolyamatba jutó szennyezők kiválasztásával és a kinyerhető melléktermékek feldolgozásával, tárolásával foglalkozik.

Így tárgyalja a vörösiszap tulajdonságait, feldolgozását, tárolását és környezetvédelmi problémáit, a körfolyamati szódaképződést és a kiválasztás lehetőségét, a bauxit vanádium-tartalmának hasznosítását, végül a gallium kinyerését és raffinálását.

Az egyes témák tárgyalásánál a szerzők bemutatják a melléktermékek timföldgyártásánál betöltött szerepét, a fejlődés fontosabb állomásait, és adott időszakban a gyakorlati kiválasztás gazdaságos feldolgozás, hasznosítás, tárolás műszaki megoldásait. A monográfia gazdasági és ipartörténeti jelentősége jól érzékelhető. Ki kell emelni, hogy az összegyűjtött anyag a szétszórtan fellelhető irodalmi ismereteken kívül a ma élő szakemberek szellemi termékeit is magában foglalja. Feltételezhető, hogy e kiadvány hiányában ezek nagy része a feledés homályába merül.

Ajánljuk e monográfiát a fiatal szakembereink számára, akik a gyakorlatban a „van" állapottal találkoznak. Úgy véljük, az ismereteik elmélyítéséhez, az összefüggések feltárásához hasznos segítséget nyújthat a fejlődés egyes lépcsőinek tanulmányozása.

Köszönetet mondok a monográfia szerzőinek, s mindazoknak, akik a kiadvány szerkesztésénél, kiadásánál közreműködtek.

DR. TÓTH BÉLA

BEVEZETÉS

A Bayer-rendszerű timföldgyártás legnagyobb mennyiségű hulladéka a vörösiszap. Jellegzetes vörös illetve barna színét a benne legnagyobb mennyiségben előforduló, különböző vasásványoktól (hematit-goethit) nyeri. Finom szemcseeloszlású, szárazon porszerű, nedvesen folyékony illetve tixotróp tulajdonságokkal rendelkezik. Az alkotó ásványok szétválasztása a nagyméretű fázisösszenövések miatt, az eddig ismert fizikai módszerekkel nem lehetséges. Mennyiségét valamint kémiai és ásványos összetételét a bauxit kémiai és ásványos összetétele a feldolgozási technológia, ezen belül elsősorban a feltárás paraméterei határozzák meg. A jelenlegi technológiai körülmények és bauxit minőségek mellett a fajlagosan keletkező száraz vörösiszap mennyiség 1,1-1,3 t/t-ra tehető (timföldre számítva).

A magyar timföldgyárakban a jelenlegi timföld termelés mellett évente 0,9-1 millió tonna száraz vörösiszap keletkezik. A magyar timföldgyártás kezdetétől (1934.) napjainkig kb. 10 millió tonna száraz vörösiszap halmozódott fel. A világviszonylatban keletkező vörösiszap mennyiség kb. 40 millió t/év-re tehető.

A timföldgyártás melléktermékeként keletkező vörösiszap elhelyezése-tárolása nagy tehertétele az alumínium iparnak, ami a jövőben még jelentősen fokozódni fog. Különösen így van ez, ha arra gondolunk, hogy a timföldtermelés és ezzel a keletkező vörösiszap menyniység is statisztikai adatok alapján kb. 25 évenként megduplázódik. Tárolására értékes mezőgazdaságilag megművelhető területeket kell igénybe venni és ugyanakkor a környezetet is szennyezi. A tároló tavak megépítése nagy beruházási költségigényt jelent. Almásfüzítői viszonylatban $1 m^3$ tároló térfogat beruházási költségigénye jelenleg 30-80 Ft, attól függően, hogy a medence vízzáróréteggel vagy anélkül készül. A tárolási problémák valamint a bauxit komplex hasznosítása miatt a vörösiszap feldolgozására, értékes alkotóinak kinyerésére irányuló törekvések régóta foglalkoztatják a hazai és külföldi szakembereket egyaránt.

A vörösiszap mint a Bayer-rendszerű timföldgyártás hulladékanyaga a feltáródástól (beoldódástól) függő mértékben tartalmazza mindazon elemeket és ásványokat, melyek a kiinduló bauxitot alkották. Az értékesebb fémek kinyerése gazdaságos feldolgozási technológia esetén nagy népgazdasági jelentőséggel bírna. A feldolgozás és komplex-hasznosítás megoldását sürgetik az egyre szigorúbbá váló környezetvédelmi-higiéniai előírások is.

I. FEJEZET

A VÖRÖSISZAP FIZIKAI–KÉMIAI TULAJDONSÁGAI, FELDOLGOZÁSA, TÁROLÁSA ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI PROBLÉMÁI

Összeállította
Gál Vilmos

1. A vörösiszap kémiai és ásványos összetétele valamint fontosabb fizikai tulajdonságai

A vörösiszap a bauxithoz hasonlóan számos ásvány különböző arányú és finomeloszlású elegyének tekinthető. Kémiai és ásványos összetétele fentiek miatt rendkívül változatos. Az a magyar bauxitokból keletkező vörösiszapok (ún. autokláviszapok) fontosabb kémiai és ásványos összetételét az alábbiakban lehet megadni.

1.2. A vörösiszap főbb kémiai és ásványos összetétele (1)

Al_2O_3 : 16-18 %

Gibbsit (Hidrargillit)	$Al(OH)_3$ ($Al_2O_3 . 3H_2O$)
Böhmit	$AlOOH$ ($Al_2O_3 . H_2O$)
Diaszpor	$AlOOH$ ($Al_2O_3 . H_2O$)
Alumogoethit	$Fe(Al)OOH$. izomorf helyettesítéssel
Nátrium-alumínium szilikátok (szodalitok továbbiakban NAS)	$3/Na_2O . Al_2O_3 . 2SiO_2)Na_2X . nH_2O$

Az X. anion a feltárási körülményektől függően lehet:

CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, OH^-, AlO_2^-.

Kalcium-alumíniumszilikátok (továbbiakban CAS)
Trikalciumaluminát: $3CaO . Al_2O_3 . 6H_2O$.

Fe_2O_3 : 33-48 %

Hematit	$\alpha\ Fe_2O_3$
Goethit	$FeOOH$
Maghemit	$\gamma\ Fe_2O_3$
Pirit	FeS_2
Markazit	FeS_2

SiO_2 : 9-15 %

Kvarc	SiO_2

Szodalitok (NAS) $3(Na_2O . Al_2O_3 . 2SiO_2)Na_2X . nH_2O$
Kalcium-alumíniumszilikátok CAS

TiO_2 : 4-6 %

Nátriumtitanát	$Na_2O . TiO_2$
Kalciumtitanát	$CaO . TiO_2$
Nátrium-metatitanát	$NaH\ TiO_3$

Na_2O : 8-12 %

Szodalitok (NAS)
Nátriumtitanátok
Egyéb nátriumsók

MgO : 0,3-1,0 %

Magnézium-alumíniumszilikátok	(MAS)
Magnéziumhidroxid	$Mg(OH)_2$
Egyéb magnézium ásványok	
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$
Magnezit	$MgCO_3$

CaO : 0,5-3,5 %

Trikalciumaluminát	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
Kalciumtitanát	$CaO \cdot TiO_2$
Foszforit	$Ca_3(PO_4)_2$
Fluorit	CaF_2
Kalcium-metavanadát	$Ca(VO_3)_2$
Kalcium-alumíniumszilikát	CAS
Apatit	$Ca_5[(PO_4)_3F]$

V_2O_5 : 0,2-0,3 %

Kalcium-metavanadát	$Ca(VO_3)_2$

Egyéb vanádium tartalmú ásványok.

P_2O_5 : 0,5-1,0 %

Foszforit	$Ca_3(PO_4)_2$
Apatit	$Ca_5[(PO_4)_3 F]$

Egyéb foszfor tartalmú ásványok.

CO_2 : 2-3 %

Főleg kalcit és dolomit formájában.

SO_3 : 0,4-0,8 %

Különböző ásványok formájában.
(Alunit, szodalit, pirit, markazit stb.)

F: 0,10-0,15 %

Főleg apatit és fluorit formájában.

C (szénszám): 0,20-0,30 %

Különböző oxidálható organikus anyagok formájában.
(eredeti organikum és ülepítőszerek)

Izzítási veszteség: 8-10 %

Az 1 100°C-ig bomlást szenvedő ásványok kristályvize,
CO_2, SO_2 és a szerves anyag hőbomlása.

A főalkotókon kívül a vörösiszap tartalmazza még azokat a ritka fémeket is kb. 2 szeresére dúsulva, melyek a bauxitban jelen voltak 0,01-0,001 %-os mennyiségben. A ritka fémek a Bayer körfolyamat lúgjában a vanádium és gallium kivételével sehol nem dúsulnak fel és így szinte teljes egészében a vörösiszapba kerülnak (2).

1.3. A vörösiszap fizikai tulajdonságai

A vörösiszap szemcseeloszlását a bauxit mikrokristályos szerkezete, málékonysága, feldolgozási körülmények és az őrlési finomság határozzák meg.
Példaként megadjuk egy almásfüzítői vörösiszap minta szemcseeloszlását:

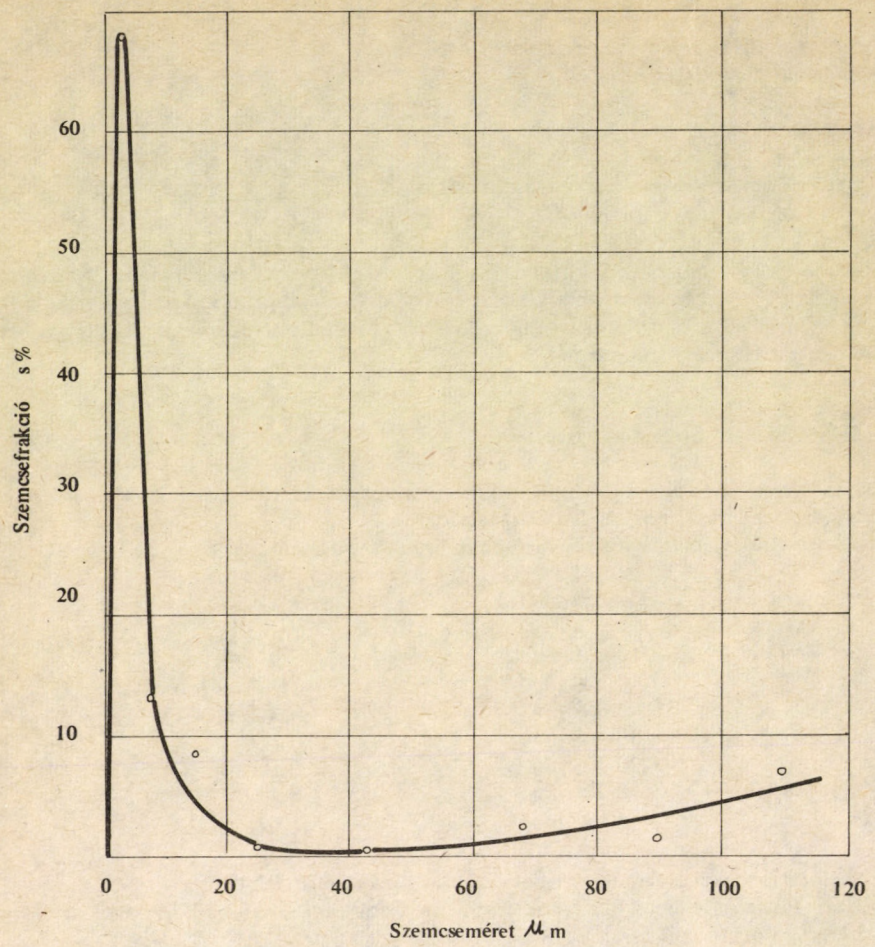
Szemcseméret	Frakció
100 μm felett	7,0
80-100 μm	1,1 45 μm felett
56-80 μm	2,2 2-15 %
30-56 μm	0,1
20-30 μm	0,1
10-20 μm	8,4
5-10 μm	13,3
5 μm alatt	68,0

A szemcseeloszlás szokásos haranggörbéjét az 1. sz. ábra szemlélteti.
A vörösiszap fajlagos felülete BET módszerrel meghatározva az ALUTERV–FKI mérései szerint 15-30 m^2/g között van (3).
Fajsúlya: 3,0-3,2 g/cm^3.
Fajhője: 0 -200°C között 0,23-0,25 kkal/kg°C

1.4. A vörösiszap felületén adszorbeált Na_2O és Al_2O_3

A vörösiszap finom diszperzitása és viszonylag nagy fajlagos felülete következtében az aluminátlúgtól történő elválasztása ill. mosása során felületén különböző lúgkomponenseket adszorbeál. Az adszorpció mértéke függ a vörösiszap minőségétől, az egyes komponensek koncentrációjától és a hőmérséklettől.

Az adszorpció mértékét almásfüzítői körülmények között Na_2O és Al_2O_3-ra laboratóriumi kísérletekkel határoztuk meg és az eredmények az 1 sz. táblázatban találhatók.



1. ábra
A vörösiszap szemcseeloszlás haranggörbéje

1. táblázat

Hőmérséklet: 80-90 °C

Na_2O és Al_2O_3	Adszorbeált Na_2O és Al_2O_3 a vörösiszap s %-ában	
konc. g/l	Na_2O	Al_2O_3
0	0	0
10	1,13	0,83
20	1,30	1,03
30	1,38	1,23
40	1,43	1,27
50	1,49	1,31
60	1,52	1,32
70	1,57	1,33
80	1,62	1,34
90	1,66	1,34
100	1,69	1,34
110	1,71	1,35
120	1,73	1,35
130	1,75	1,35
140	1,80	1,35
150	1,84	1,35
160	1,85	1,35

Az izotermák a 2. ábrán láthatók. Az adszorpciós izotermáknak a marónátron és Al_2O_3 veszteségek számításánál van jelentősége. Az adszorpció mértéke az aluminátlúg többi komponenseire még nincs meghatározva, mivel gyakorlati jelentőségük kisebb. Pontos dorrsori mérleg sem vehető fel az adszorbeált Na_2O és Al_2O_3 ismerete nélkül.

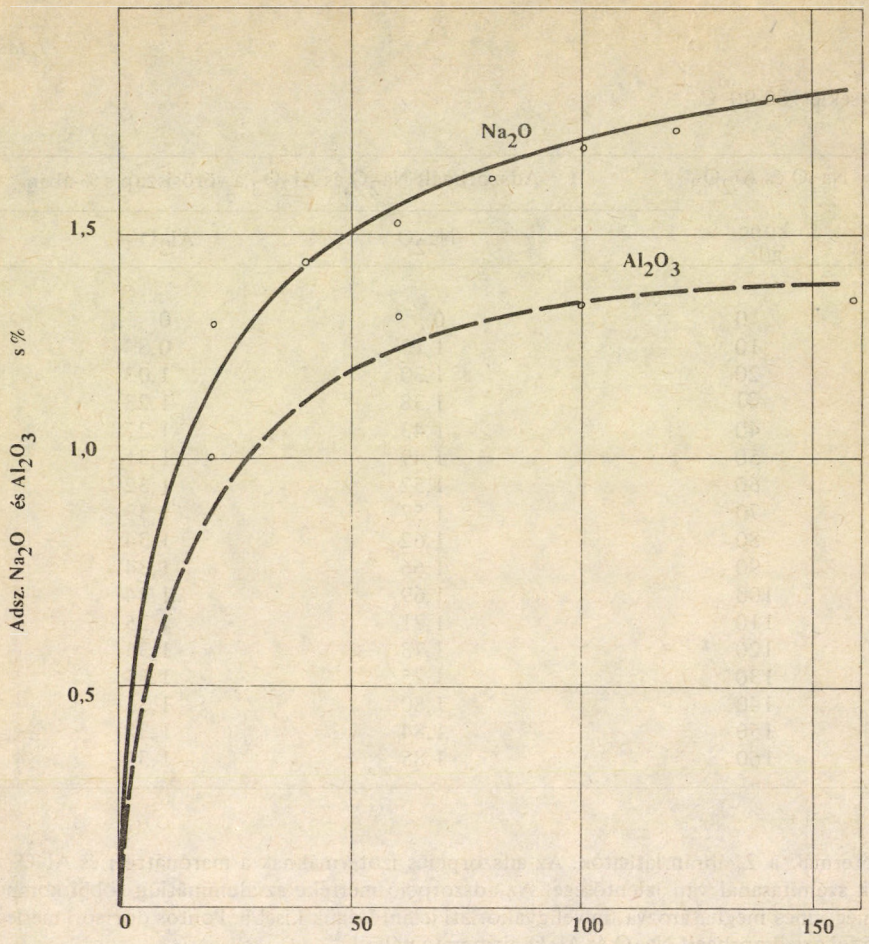
Orbánné (68) behatóan tanulmányozta a vörösiszap adszorpciós jelenségeket és megállapította, hogy ezek nagymértékben függenek a nátriumaluminát oldat Na_2O_k koncentrációjától és a szilárdanyag minőségétől. Másképpen fogalmazva a vörösiszap mosósori jelenségekben a szilárd fázis és a nátriumaluminát oldat közötti kölcsönhatásban a szorpciós jelenségek nagy szerepet játszanak, továbbá biztosan nem monomolekuláris, hanem többrétegű (diffúz) réteg alakul ki.

1.5. A keletkező vörösiszap mennyisége

A Bayer-rendszerű timföldgyártásnál a hulladékként keletkező vörösiszap mennyiségét a feldolgozott bauxit minősége, valamint a feldolgozás körülményei határozzák meg.

Hozzávetőleges mennyiségét az Almásfüzítői Timföldgyár vonatkozásában a következő empírikus képlettel határozhatjuk meg.

$$V_f = 1,25\ B_f\ (C + 2,82\ B + 0,03\ A)\ .\ 10^{-2}$$



2. ábra

Adszorbeált Na_2O és Al_2O_3 a foly. fázis konc. függvényében

ahol:

V_f = száraz vörösiszap fajlagos mennyiség t/t
B_f = száraz bauxit fajlagos mennyisége t/t
C = bauxit Fe_2O_3 tartalma %
B = bauxit SiO_2 " %
A = " Al_2O_3 " %

A vörösiszap mennyiség a magyar timföldgyárakban a jelenlegi bauxit minőség és technológia mellett 1,1-1,3 szerese a termelt timföld mennyiségének.

1.6. Dorr-homok

A vörösiszap 10 % körüli mennyiségben tartalmaz 60 μm feletti szemcsefrakciót, melyet homokszerű kiülepedésre hajlamos tulajdonságai miatt a timföldgyárakban „dorrhomoknak" neveznek. Keletkezésének mechanizmusa még nem tisztázott egyértelműen. Az Almásfüzítői Timföldgyárban elvégzett kémiai és ásványtani vizsgálatok azt az elképzelést támasztják alá, hogy a „dorrhomok" a bauxit kemény, nehezen őrölhető és kevésbé málékony pizolitos szemcséiből keletkezik. Fenti megállapítást látszik alátámasztani az a gyakorlati megfigyelés is, hogy nyiltciklusú bauxit őrlés esetén, amikor a golyósmalmokat jobban terhelik, mennyisége ugrásszerűen megnő.

Ha nagy mennyiségben keletkezik a berendezések elhomokosodása, dugulások, keverő túlterhelések és egyéb üzemzavarok hordozója lehet. Az alábbiakban bemutatjuk egy 80 μm feletti szemcseméretű iszapmosó betáplálásból származó „dorrhomok" kémiai és ásványos összetételét (4):

Kémiai összetétel %		Ásványos összetétel %	
Fe_2O_3	61,0	Böhmit	5,6
		Gibbsit	11,1
Al_2O_3	16,7	Diaszpor	2,9
SiO_2	4,4	Szodalit	6,6
öNa_2O	2,6	Kankrinit	6,1
		Al. goethit	+
		Goethit	12,0
		Hematit	50,4
		Rutil	1,1
		Kvarc	1,6
		Kalcit	1,9

Mint látható a „dorrhomok" összetétele sem adható meg egyetlen képlettel, mivel ez is ásványok különböző arányú elegyéből áll. Eltérő tulajdonságai miatt azonban összetétele eltér a vörösiszap átlagos összetételétől. Jellemző rá a nagyobb Fe_2O_3 és kisebb Na_2O tartalom, ezért kiválasztása esetén a vasérchez adagolva kohósítható. A Mosonmagyaróvári Timföldgyárban a vörösiszap szűrése előtt vibrációs szitákkal kiválasztják, mivel a szűrőteknőben kiülepedve szűrési problémákat okoz, felületéről lemossák a lúgot és kohósítás céljából Dunaujvárosba szállítják.

A többi magyar timföldgyárban jelenleg „dorrhomok" kiválasztás nincs, az a vörösiszappal együtt a hányóra kerül.

1.7. A vörösiszap hányóra továbbítása és tárolása

A vörösiszapot a hányóra továbbítás előtt mosódorr-rendszeren többlépcsőben és ellenáramban kimossák, hogy értékes vízoldható komponenseit elsősorban az oldott formában jelenlevő Na_2O-t és Al_2O_3-at visszanyerjék.

A vörösiszap az utolsó mosodórr kónuszán távozik el 200-400 g/l szárazanyag tartalmú zagy formájában.

Timföldgyárainkban keletkező vörösiszapzagy legfontosabb adatait a jelenlegi termelési viszonyok mellett az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

	Almásfüzítő	Ajka II.	M.magyaróvár
Mosólépcsők száma	6	6	2
Száraz vörösiszap tart. g/l	242	341	280
Vörösiszap fajlagos t/t	1,21	1,19	1,26
Vörösiszap-zagy fajlagos m^3/t	5,0	3,49	4,5
Folyadékfázis m^3/t	4,6	3,1	4,1
" Na_2O_k g/l	5,1	8,8	31,2
" Al_2O_3 g/l	3,7	5,8	24,4
" $Na_2O_{ö}$ g/l	6,7	11,6	40,9
Adszorpciós Na_2O kg/t	12,0	13,2	17,6
" Al_2O_3 kg/t	6,7	9,3	15,6
Sószint (foly. fázis) %	23,9	24,1	23,7

Folyadékfázisban levő sószint:

$$\frac{(ö Na_2O - k Na_2O) \cdot 100}{ö Na_2O} \quad (\%)$$

Vörösiszap fajlagos

A bauxit fajlagos és Fe_2O_3 elemzési adatok ismeretében a vörösiszap fajlagos mennyiség meghatározató:

$$G = \frac{B_f \cdot B_v}{V_v}$$

ahol:

- G = vörösiszap fajlagos mennyiség (t/t)
- B_f = bauxit fajlagos mennyiség (t/t)
- B_v = bauxit Fe_2O_3 tartalma (%)
- V_v = vörösiszap Fe_2O_3 tartalma (%)

Az utolsó mosólépcső kónuszán eltávozó vörösiszapzagyot vagy közvetlenül a hányóra továbbítják, vagy előtte kausztifikálják és szűrik. Lehetőség van a két megoldás kombinációjára is a körülményektől függően.

Almásfüzítőn jelenleg a vörösiszapnak kb. 20 %-át kausztifikálják és szűrik, míg a mosonmagyaróvári timföldgyárban a 2 lépcsős mosás miatt jelentkező nagyobb folyadékfázis koncentrációk miatt az összes vörösiszapot kausztifikálják és szűrik. A technológia kialakításánál a kismérvű oldott Na_2O és Al_2O_3 veszteségek elérésére törekednek a timföldgyártás önköltségének javítása céljából. A tárolótérre szivattyúzott vörösiszapzagy fokozatosan kiülepszik és össze-

tömörödik, a lúgos folyadék pedig összegyűlik a tetején tavat képezve. A vörösiszapréteg tetején levő lúgos folyadékot megfelelő zsilip és csatorna rendszerrel folyamatosan elvezetik és mint *returvizet* újra visszaviszik a körfolyamatba. A returvíz a tárolótavakban nagy felületen érintkezik a levegővel és annak CO_2 tartalmától idővel nagymértékben elkarbonátosodik, ami nehezíti közvetlen bevitelét a Bayer-körfolyamatba.

Az almásfüzítői iszaptérről származó returvíz elemzési adatai pl. az alábbiak (1976. évi átlag):

öNa_2O	:	9,5 g/l
kNa_2O	:	3,6 "
Al_2O_3	:	3,1 "
Mólviszony	:	1,9 (kausztikus)
Sószint	:	62,1 %

Az iszaptéri ún. returvíz felhasználására a gyárak törekednek, mivel alacsony koncentráció tartományban ugyan, de tekintélyes mennyiségű Na_2O és Al_2O_3-at tartalmaz. A hasznosítás tekintetében az egyes gyárak technológiája eltér egymástól. Az alacsony koncentráció és magas sószint miatt Almásfüzítőn a kausztifikált és szűrt iszap felzagyolására, valamint a kicentrifugált szódasó kausztifikálás előtti higítására használják. Ajkán a returvíz nagyrészt hulladék hőenergiával 70-90°-ra melegítik és a mosósor megfelelő koncentrációjú (5-ös mosólépcső) helyére adagolják és mésztejjel a dorrsoron kausztifikálják. A viszonylag alacsony 20 °C körüli hőmérséklet és magas sószint miatt a körfolyamatban közvetlenül bevinni nem lehet.

A returvíz újra felhasználása jelentős marónátron és Al_2O_3 megtakarítással jár, azonban figyelembe kell venni, hogy felmelegítéshez és kausztifikáláshoz nagymennyiségű hőenergia és égetett mész közötti árkülönbség is.

A vörösiszaptárolásnál problémát szokott jelenteni a megfelelő returvíz egyensúly kialakítása. Nyáron, amikor kevés a csapadék és nagy a párolgási veszteség, a vizet külső forrásból pótolni kell. Ősszel amikor sok a csapadék, vastag vízréteg borítja a kiülepedett vörösiszap tetejét, feleslegesen terheli a gátakat, higítva a lúg koncentrációt. A talajba történő elszivárgás télen és nyáron állandónak vehető.

2. A vörösiszap feldolgozási illetve hasznosítási lehetőségei

2.1. A vörösiszap Na_2O és Al_2O_3 tartalma

A vörösiszapok kémiailag kötött Na_2O és Al_2O_3 tartalmát a feldolgozott bauxit kovasav (SiO_2) és TiO_2 tartalma határozza meg. A Bayer-feltárás során a bauxit reaktiv kovasav és titánásványai reakcióba lépnek az aluminátlúggal és a körülményektől függően különböző összetételű szodalitok-cancrinitok és nátriumtitanátok keletkeznek. Fenti ásványok a fázis átalakulás után kiválnak az oldatból és a vörösiszap többi alkotórészével együtt a hányóra kerülnek. Elemzési adatok alapján egységnyi mennyiségű SiO_2 és TiO_2 esetén a következő Na_2O és Al_2O_3 veszteségekkel lehet számolni.

1 kg SiO_2 megköt 0,68-0,69 kg Na_2O-t 0,9-1,1 kg Al_2O_3-at.
1 kg TiO_2 " 0,2-0,3 "

Az 1 t. timföldre vetített fajlagos Na_2O és Al_2O_3 veszteséget a 2. táblázat mutatja a feldolgozott bauxit modulusa és SiO_2 tartalmának függvényében.

2. táblázat

Bauxitmodulus M	Bauxitban SiO_2 %	Sz. bauxit fajl. t/t.	Kötött Na_2O veszt. kg/t	Kötött Al_2O_3 veszt. kg/t
6	8,3	2,59	163,4	215,0
7	7,1	2,51	137,8	178,2
8	6,3	2,45	121,0	154,4
9	5,6	2,41	107,5	135,0
10	5,0	2,38	96,4	119,0
11	4,5	2,36	87,5	106,2
12	4,2	2,33	81,6	97,9
15	3,3	2,29	66,1	75,6

A 2. sz. táblázat adataiból látható, hogy a bauxit modulus (hányados) csökkentésével ill. a SiO_2 tartalom növekedésével párhuzamosan a kötött Na_2O és Al_2O_3 veszteség jelentős mértékben emelkedik. Fentiekből következik, hogy a rendelkezésre álló bauxit modulusa határozza meg elsősorban a Bayer-rendszerű timföldgyártás gazdaságosságát ill. költségszintjét. A magyar timföldgyárak a kezdeti 15 körüli modulusú bauxit helyett, jelenleg 7-9 modulusú bauxitot dolgoznak fel.

Az össz. Na_2O és Al_2O_3 veszteségek az adszorpciós, oldott és egyéb veszteségek miatt még tovább növekednek.

Ha feltételezünk egy 6 lépcsős nyilt vörösiszap mosósort, az utolsó mosólépcső kónuszán eltávozó vörösiszapzaggyal hányóra távozó össz. Na_2O és Al_2O_3 veszteség a 3. táblázatban feltüntetett módon alakul, a bauxit modulus függvényében.

Felvett adatok: bauxit Al_2O_3 tartalma = 50,0 %
bauxit Fe_2O_3 " = 18,0 %
6-os mosólépcső Na_2O_k = 3,0 g/l
" Al_2O_3 = 2,2 "

3. táblázat

Bauxitmodulus M	Na_2O kötött kg/t	Adszorpciós Na_2O kg/t	Oldott Na_2O kg/t	Egyéb Na_2O kg/t	Össz. Na_2O kg/t	Veszteség NaOH kg/t
6	163,4	9,0	15,3	7,5	195,2	257,7
7	137,8	8,1	13,5	7,5	166,9	220,3
8	121,0	7,4	12,6	7,5	148,5	196,0
9	107,5	6,9	11,7	7,5	133,6	176,4
10	96,4	6,5	11,1	7,5	121,5	160,4
11	87,5	6,2	10,5	7,5	111,7	147,4
12	81,6	5,9	9,9	7,5	104,9	138,5
15	66,1	5,3	9,0	7,5	87,9	116,0

Al_2O_3 veszteségek.

Bauxitmodulus M	Sz. v. iszap fajl. t/t.	Kötött Al_2O_3 kg/t	Adsz. Al_2O_3 kg/t	Oldott Al_2O_3 kg/t	Egyéb Al_2O_3 kg/t	Össz. Al_2O_3 veszt. kg/t
6	1,39	215,0	2,1	11,2	66,7	295
7	1,24	178,2	1,9	9,9	65,0	255
8	1,14	154,4	1,7	9,2	59,7	225
9	1,06	135,0	1,6	8,6	59,8	205
10	1,00	119,0	1,5	8,1	61,4	190
11	0,95	106,2	1,4	7,7	64,7	180
12	0,91	97,9	1,4	7,3	58,4	165
15	0,82	75,6	1,2	6,6	61,6	145

A kémiailag kötött és össz. Na_2O és Al_2O_3 veszteségek alakulását a bauxit modulus ill. SiO_2 tartalom függvényében a 3. ábrán szemléltetjük.

A táblázatok adatainak számításához felhasznált fontosabb összefüggések:

$$M = \frac{A}{B}$$

ahol: M = bauxit modulus (hányados)
A = " Al_2O_3 tartalma (50 %)
B = " SiO_2 " (%)

$$\eta_e = \frac{M - 1}{M} \cdot 100$$

ahol: η_e = elméleti Al_2O_3 kihozatal (%)

$$\eta_{gy} = \frac{M - 1}{M} \cdot 10 - 3$$

ahol: η_{gy} = gyakorlati Al_2O_3 kihozatal (%)
3 = feltáratlan Al_2O_3 veszteség (%)

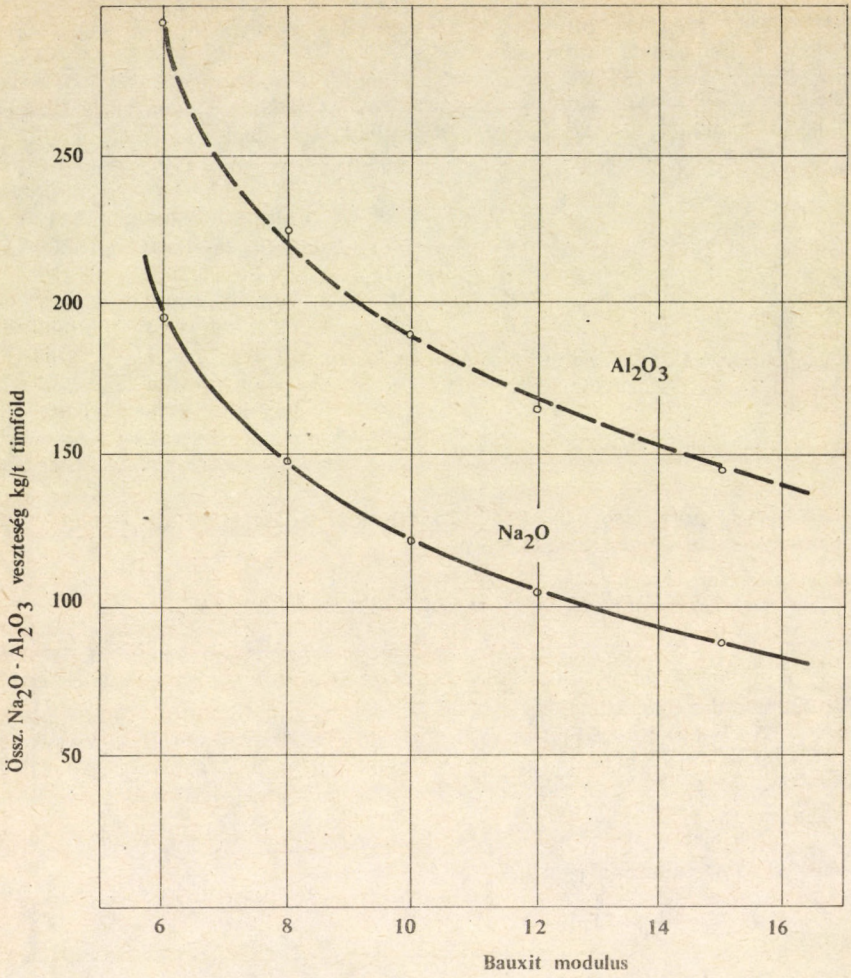
$$\eta_{ögy} = \frac{M - 1}{M} \cdot 100 - 6$$

ahol: $\eta_{ögy}$ = összgyári (végső) Al_2O_3 kihozatal (%)
6 = a gyártás össz. Al_2O_3 vesztesége (%)

$$B_f = \frac{10^4}{A \cdot \eta_{ögy}}$$

ahol: B_f = száraz bauxit fajlagos (t/t. timföld)

$$V_f = 1{,}25\text{-}B_f (C + 2{,}82\ B + 0{,}03 \cdot A) \cdot 10^{-2}$$



3. ábra
Az összes Na_2O és Al_2O_3 veszteség változása a bauxit modulus függvényében

ahol: V_f = száraz vörösiszap fajlagos (t/t. timföld)

C = bauxit vasoxid Fe_2O_3 tartalma (18,0 %)

$N_f = B_f . 10 (0,685 . B + 0,25 . T)$

ahol: N_f = kötött Na_2O fajl. mennyiség (kg/t. timföld)

T = bauxit TiO_2 tartalma (%)

$A_f = B_f . B. 10$

ahol: A_f = kötött Al_2O_3 fajl. mennyiség (kg/t. timföld)

Az Na_2O és ipari marónátron átszámításnál 1,32-es szorzófaktor használandó, mivel NaOH tartalma 97,5 %-os.

A timföldgyártás az anyag és energiaigényes iparágak közé tartozik. A timföld teljes önköltségéből az anyag és energia költségek 70-80 %-ban részesednek. A vörösiszappal hányóra távozó marónátron és Al_2O_3 csökkentésének ezért is van nagy vállalati illetve népgazdasági jelentősége.

2.2. A vörösiszap Na_2O és Al_2O_3 tartalmának csökkentési módszerei

A feldolgozásra kerülő bauxitok minőségének fokozatos romlása egyre jobban sürgeti a vörösiszapokkal távozó értékes anyagok kinyerését illetve a veszteségek csökkentését. A vörösiszap marónátron, illetve timföld tartalmának, vagy mindkettőnek körfolyamaton belüli hasznosítására az alábbi fontosabb módszereket ismertetjük.

A módszerek (eljárások) egy része már bekerült az üzemi gyakorlatba, más részük laboratóriumi vagy üzemi kísérlet alatt van, illetve bevezetésüket tervezik:

- előkausztifikálás (mészadalékos feltárás),
- magasabb hőmérsékletű, adalékos feltárás,
- Dorr-sori kausztifikálás,
- vörösiszap utókausztifikálás,
- vörösiszap Na_2O tartalmának biokatalitikus úton előállított vas (III)-szulfáttal történő lúgzása.

A felsorolt módszerek nem a vörösiszap feldolgozására vonatkoznak, de a keletkező vörösiszap minőségét befolyásolják, ezért vázlatosan foglalkozunk velük.

2.2.1. Előkausztifikálás (mészadalékos feltárás)

A diaszpor és diaszpor-böhmites típusú bauxitok a klasszikus Bayer-technológiával nem vagy csak kis hatásfokkal tárhatók fel (5).

A magyar bauxitok hidrargillit-böhmites típusúak, de tartalmaznak néhány % diszport és alumogoethitet is. Az Almásfüzítőn feldolgozott nagyrészt iszkai bauxit pl. 1-2 % diszport és 1-2 % alumogoethitet tartalmaz, amely feltáratlanul távozott a rendszerből. A marónátron és feltáratlan Al_2O_3 veszteség csökkentése céljából Almásfüzítőn 1959 óta foglalkozunk a mész-adalékos feltárás megvalósításával. A megfelelő feltételek (alacsony MgO tartalmú mész, adagolási technológia, stb) hiánya miatt üzemszerű bevezetése csak 1973. őszén valósult meg.

A 4. táblázatban foglaltuk össze az ezzel kapcsolatos laboratóriumi eredményeket (6).

4. táblázat

Bemérési mólviszony: 1,55
Feltárási idő: 30 perc
Feltárási hőmérséklet: 235°C

Vörösiszap komponensek	Mész adalék mennyiség a bauxit súlyára vonatkoztatva (%)					
	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Alumogoethit						
Al_2O_3 (%)	3,1	3,3	3,2	2,5	1,5	1,0
Diaszpor Al_2O_3 (%)	1,2	1,7	1,5	1,0	2,0	0
Fe_2O_3 hematit (%)	22,2	24,8	19,8	25,5	32,5	33,0
" goethit (%)	19,6	18,2	17,6	12,9	7,3	5,7
" maghemit (%)	2,2	0	4,2	3,0	0	0,7
40 perces feltárási idő esetén.						
Alumogoethit						
Al_2O_3 (%)	4,3	3,1	3,3	2,6	0,9	0,5
Diaszpor Al_2O_3 (%)	2,7	1,2	2,2	0,7	0,7	0,5
Fe_2O_3 hematit (%)	18,9	20,8	20,3	28,5	34,0	37,1
" goethit (%)	20,0	18,9	16,8	12,8	4,1	2,7
" maghemit (%)	5,4	2,9	5,1	0,7	3,1	0

Egy Almásfüzítőn feldolgozott iszkaszentgyörgyi bauxit CaO-adalékos kísérleti feltárásából származó vörösiszap kémiai és röntgendiffrakciós elemzési adatait mutatjuk be az 5. táblázatban (7).

5. táblázat

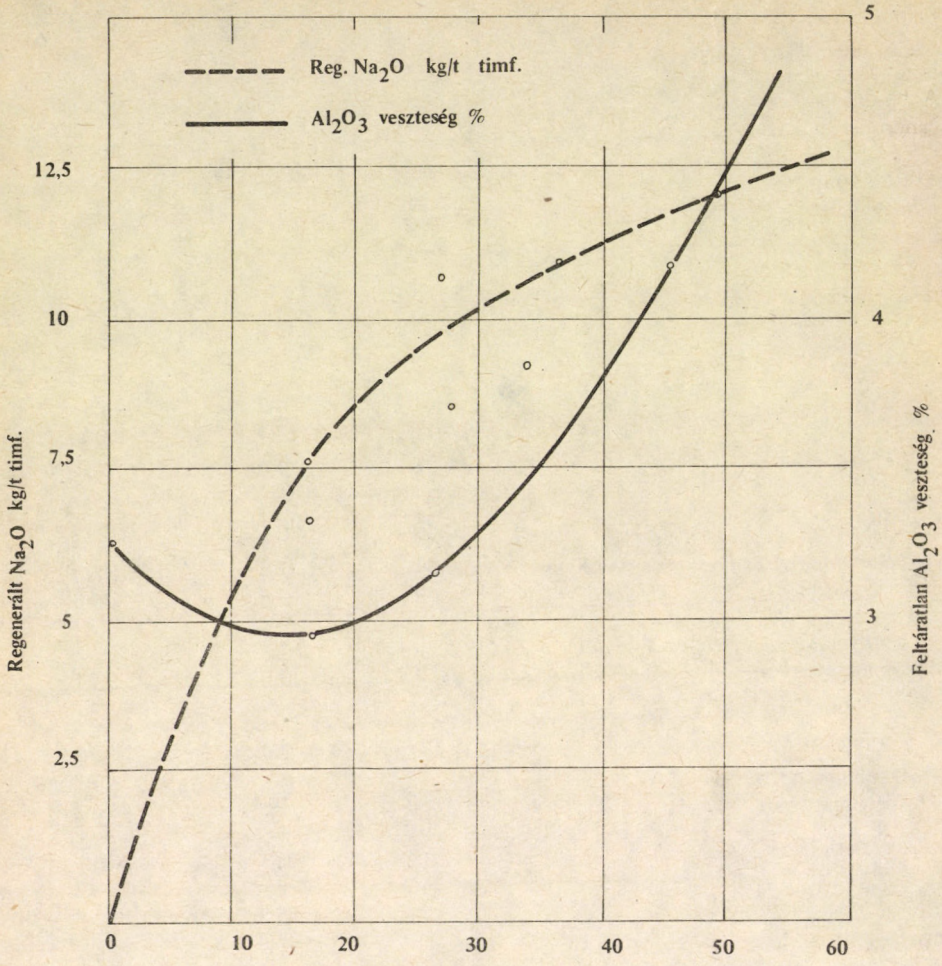
Feltárási idő: 60 perc
Bemérési mólviszony: 1,60

Vörösiszap komponensek	Feltárási hőmérsékletek 240°C 0 % CaO	240°C 4,0 % CaO	225°C 1,5 % CaO
Kémiai összetétel			
Fe_2O_3 %	39,9	37,6	41,2
Al_2O_3 "	17,9	15,4	16,9
TiO_2 "	4,6	4,7	4,8
SiO_2 "	14,1	13,7	12,6
Na_2O "	10,1	9,0	8,7
CaO "	1,4	8,4	3,3
V_2O_5 "	0,20	0,19	0,22
Izz. veszteség %	8,6	7,2	9,0
Na_2O/SiO_2 mólarány	0,69	0,65	0,68
Röntgendiffrakciós fáziselemzés adatai			
Al_2O_3 % diaszporban	1,57	0,63	1,27
" böhmitben	0,5	0,2	0,35
" gibbsitben	0,6	0,3	0,55
" alumogoethitben	3,2	0,1	2,50
Fe_2O_3 % hematitban	18,9	35,8	22,9
" goethitben	18,4	1,8	16,1
" maghemitban	2,6	0	2,3
Relatív goethit %	46,2	4,7	39,4

A táblázatok alapján CaO adalék hatására az alábbi fontosabb változások, fázistani átalakulások következnek be:

- A feltárási paraméterektől és a mész-adalék mennyiségtől függően a bauxit diaszpor tartalmának egy része is feltáródik.
- Csökken a vörösiszap feltáratlan gibbsit és böhmit tartalma.
- A bauxit goethit (FeOOH) tartalma hematittá (Fe_2O_3) alakul át, miközben az Fe atomokat izomorf módon helyettesítő Al atomok is feltáródnak illetve nátriumaluminát formájában oldatba kerülnek. A fázis átalakulást a következő reakcióegyenlet szemlélteti:

$$\underset{\text{goethit}}{2FeOOH} \longrightarrow \underset{\text{maghemit}}{Fe_2O_3} \longrightarrow \underset{\text{hematit}}{Fe_2O_3}$$



4. ábra
Regenerált Na_2O és feltáratlan Al_2O_3 veszteség függése az adagolt mész mennyiségétől

A maghemit átmeneti fázist képez a goethit hematit átalakulás folyamatában.

– A goethit hematit fázis átalakulás következtében a vörösiszap színe a megszokott vörös helyett, sötétbarnára változik, amely lényegesen jobb ülepedő és tömörödő képességgel rendelkezik, ami fontos tulajdonság az oldható Na_2O és Al_2O_3 veszteségek alakulása szempontjából.

– A bauxit kovasav tartalmából keletkező nátrium-alumínium-hidroszilikátok (szodalitok és cancrinitok) $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot Na_2X \cdot nH_2O$ szerkezetébe az Na_2O helyére részben CaO lép, ami csökkenti a vörösiszappal hányóra távozó kötött marónátron mennyiségét. A vörösiszap Na_2O/SiO_2 mólarányának csökkenése is ezt a folyamatot tükrözi. Az optimális mész mennyiség meghatározására számítási módszert még nem ismerünk, ezt előzetes laboratóriumi és üzemi kísérletekkel kell meghatározni minden bauxit típus esetén.

Az almásfüzítői mészadalékos, 225°C hőmérsékletű feltárás fontosabb üzemi eredményeit példaként az alábbi 6. táblázatban adjuk meg (8).

6. táblázat

Adagolt mész mennyiség kg/t. timföld	Feltáratlan Al_2O_3 veszteség %	Na_2O megtakarítás kg/t. timföld
0	3,27	0
10	2,99	5,0
20	3,00	8,4
30	3,29	10,2
40	3,78	11,3
50	4,56	12,3
60	5,58	13,0

A megtakarított (regenerált) Na_2O és feltáratlan (kötött) Al_2O_3 %-os mennyiségének alakulását az adagolt mész mennyiség függvényében 4. ábra mutatja.

Az üzemi és laboratóriumi eredményekből megállapítható, hogy a bauxit előmeszezése az Almásfüzítői Timföldgyár jelenlegi technológiai körülményei (225°C-os feltárás, kb. 15 perc feltárási idő és nagyrészt iszkai goethites bauxit feldolgozás) esetén egyik alkalmas módszere a vörösiszap Na_2O és Al_2O_3 tartalma csökkentésének. A regenerált marónátron mennyisége az adagolt mész-mennyiség növelésével nő, de a görbe ellaposodása miatt az egységnyi mennyiségű mészre jutó visszanyert Na_2O mennyisége csökken.

Az előmeszezés hatására megváltozik a Bayer-körfolyamat Al_2O_3 vesztesége is. Az Al_2O_3 veszteség 10-20 kg mész/t. timföld értéknél minimumon halad át és utána rohamosan emelkedik trikalciumaluminát ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) képződése miatt, mely egyre nagyobb mennyiségben kerül oldhatatlan formában a vörösiszapba. Az Al_2O_3 veszteség mész hatására bekövetkező ilyen változása végeredményben behatárolja a célszerűen és gazdaságosan adagolható mész mennyiségét, és az ilyen módon visszanyerhető marónátron mennyiségét is.. A CaO hatására feltárásnál keletkező trikalciumaluminát teljes mennyisége nem vesz el a vörösiszappal, mivel a mosás körülményei között reagál a folyadék fázis Na_2CO_3 tartalmával, és részben vagy teljesen kausztifikálódik és visszaalakul nátriumaluminátté és $CaCO_3$-á:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na(Al/OH)_4) /+ 4NaOH + 3CaCO_3 \quad (9)$$

Meleg returvíz adagolásával, melynek viszonylag magas szódatartalma van, a folyamat elősegíthető.

A bauxit mészadalékos feltárása esetén csökken a V_2O_5 és P_2O_5 beoldódása, lúgban oldhatatlan kalcium-vanadát ($Ca(VO_3)_2$ és főleg kalciumfoszfát ($Ca_3/PO_4/_2$) keletkezés miatt. Ez hátrányos mivel megnehezíti vagy lehetetlenné teszi az értékes vanádiumsó (ferrovanádium alapanyag) kitermelését a körfolyamatból. Az aluminátlúg V_2O_5 és P_2O_5 szintjének jelentős csökkenése viszont előnyösen befolyásolja a timföld minőségét ezekre a szennyezőkre vonatozóan.

A bauxit goethit tartalmának – hematittá történő átalakulása 225°C-on és 15 perces feltárási idő esetén nem következik be. A goethit-hematit átalakulásához és az alumogoethit beoldásához az előzőekben ismertetett laboratóriumi és üzemi kísérletek alapján magasabb 235-240°C-os feltárási hőmérséklet és 4-6 % CaO adalék alkalmazása szükséges. A problémamentes vörösiszap ülepítés és mosás miatt célszerű alacsony, 1 % alatti MgO tartalmú mész felhasználása.

2.2.2. Magasabb hőmérsékletű adalékos feltárás

A mészadalékos feltárási technológia diaszporos bauxitok esetében általánosan használt módszer. A diaszpor és goethit kristályrácsának nagymértékű hasonlósága következtében a mész mindkét ásvány rácsszerkezetének felbomlását katalizálja, melynek eredményeként a beoldódás meggyorsul ill. teljessé válik. A paraméterek helyes megválasztásával a goethit-hematittá alakul át, jól ülepedő és tömörödő barnaiszapot képezve, miközben az alumogoethit is feltáródik. Az átalakulás törvényszerűségei általános érvényűek és hatásukra a gyakorlati feltárási Al_2O_3 kihozatal megközelítheti ill. elérheti az elméleti értékét. Az Alumíniumipari Tervező és Kutató Intézet (ALUTERV. FKI) vizsgálatai szerint a magyar bauxitok diaszpor tartalma a klasszikus Bayer-feltárás körülményei között 260°C-on, alumogoethit tartalma pedig 300°C felett tárolódik fel és oldódik be. A spontán folyamat tehát erősen hőigényes és csak magasnyomású csőfeltáró-rendszerekben valósítható meg. A mészadalékos feltárás körülményei között a diaszpor beoldódás és goethit-hematit átalakulás már 235-240°C-os hőmérsékleten bekövetkezik 4-5 % CaO és 30-60 perces tartózkodási idők esetén.

Az ALUTERV FKI vizsgálatai valamint az Almásfüzítői Timföldgyár saját laboratóriumi és üzemi jellegű vizsgálatai szerint, vannak olyan katalizátorok, melyeket a mésszel együtt adagolva a feltárási hőmérséklet és reakcióidő még tovább csökkenthető.

Az égetett mészen kívül (mely kísérletileg meghatározott mennyiségben minden esetben szükséges) a következő ionok mutattak katalitikus hatást:

$$Cl^-,\ SO_4^{=},\ Fe^{2+},\ Mn^{2+},\ Ca^{2+}.$$

A katalitikus hatást mutató ionok célszerűen NaCl (konyhasó), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (ipari melléktermék), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ipari melléktermék), Mn-érc (urkut), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (perkupa) és a körfolyamatban mesterségesen előállított vashidrogránát formájában vihető be a rendszerbe ($3CaO \cdot Al_2O_3(Fe_2O_3 \cdot KSiO_2 \cdot (6\text{-}2kH_2O)$.

Goethit-hematit átalakulás az eddigi vizsgálatok alapján odatfázison keresztül, átmeneti komplex vegyületek egyidejű képződése és elbomlása útján történik.

A feltárási idő növelésének a gyakorlatban nagy költség kihatásai vannak, ezért jelentős a katalizátorok szerepe. A feltárási idő és hőmérséklet függ az alkalmazott katalizátorok minőségétől és mennyiségétől.

Az Al_2O_3 veszteség alakulása

A kísérletek alapján megállapítást nyert, ha a CaO adalék és más katalizátor együttes mennyiségét és a feltárási paramétereket (hőmérséklet, tartózkodási idő, bemérési mólviszony, stb) optimális értéken tartjuk, a 225°C-on jelentkező $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ okozta Al_2O_3 veszteség háttérbe szorul. Az elméleti és gyakorlati Al_2O_3 kihozatal különbsége 1-2 %-ra csökken a korábbi 3,0 %-al szemben.

Marónátron veszteség alakulása

Az utóbbi években a Bayer-feltárás körülményei között képződő nátrium-alumínium-szilikátok leírására általánosan elfogadottá vált az alábbi képlet (12):

$$3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)\, Na_2X \cdot nH_2O$$

A képletben szereplő X anion az aluminátlúgban található nátriumsók anionjainak (CO_3^{2-}, $2OH^-$, $2AlO_2^-$, $2Cl^-$, SO_4^{2-}, stb) valamelyike. A kelektező nátrium-alumínium-hidroszilikátok összetétele nem állandó, mint korábban hitték, hanem a lúgösszetételtől és feltárási körülményektől függően változik.

A képlet alapján egyértelmű, hogy a kötött veszteségek alakulása szempontjából nem közömbös a szodalitszerkezetbe beépült anion minősége. Hidroxid ion beépülése esetén a képződött vegyület „hidroxiszodalit",,,karbonát esetében „karbonát-szodalit", stb. Az előbbi esetben egy hasznos komponens (NaOH) többlet távozik a rendszerből, AlO_2^- anion beépülése esetén pedig Al_2O_3 veszteség léphet fel. A további esetekben, tehát CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, stb. anion beépülése esetén, mivel a nátrium-alumínium-szilikátokba való kötődésük a hidroxil-ion rovására történik – NaOH regenerálás játszódik le, vagyis a Na_2CO_3, NaCl vagy Na_2SO_4 kausztifikálása valósul meg, amennyiben sikerül az előbbi típusú szodalitokat előállítani. A hidroxiszodalit és a feltárólúg Na_2SO_4 tartalma között a következő reakció játszódhat le:

$$3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaOH \cdot nH_2O + Na_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)Na_2SO_4 \cdot nH_2O + 2NaOH.$$

A termék szulfát-szodalit és marónátron. Fenti folyamat az Na_2O/SiO_2 mólarányt nem változtatja meg a vörösiszapban, de mennyisége kémiai és röntgendiffrakciós elemzéssel megállapítható, és ekvivalens mennyiségű NaOH veszteségcsökkenést jelent.

Az ALUTERV-FKI vizsgálatai és a nagyüzemi kísérletek eredményei alapján a szodalitok és cancrinitok képződésével kapcsolatban az alábbi fontosabb megállapítások tehetők:

- A különböző anionok beépülése a szodalitba feltárólúgban levő koncentrációjuk növekedésével határértékhez tart. Az optimális koncentráció NaCl esetén 10-20 g/l, Na_2SO_4 esetében pedig 5,0 g/l körül van, mely felett adagolva a beépülés csak jelentéktelen mértékben nő.
- Mész jelenlétében vagy 230°C felett a NAS-en belül a cancrinit fázis mennyisége a szodalitok rovására erősen megnő, és a cancrinitba Cl-ion nem tud beépülni.
- SO_4^{2-} ionok jelenléte a feltárólúgban a Cl^- beépülést visszaszorítja. Az SO_4^{2-} beépülés 200°C feletti tartományban alig függ a feltárás hőmérsékletétől, és a NAS képződés a cancrinit irányába tolódik el (7. táblázat).

7. táblázat

Cl^-, és SO_4^{2-} beépülésének mértéke a NAS-ba.

Hőmérséklet °C	Adalékok Na_2SO_4 g/l	Adalékok N aCl g/l	Iszapban SO_3 %	Iszapban Cl %
220	5	-	1,5	-
220	10	-	1,6	-
220	10	10	1,4	0,1
240	5	-	1,7	-
250	5	-	1,7	-
270	5	-	1,8	-
240	2	-	1,3	-
240	3	-	1,4	-
240	-	17,6	-	0,95
240	-	11,6	-	1,00
210	-	16,6	-	1,21
210	-	3,0	-	0,25

Az iszap SO_3 tartalmának növekedését a feltárólúg Na_2SO_4 koncentráció függvényében 19. ábra szemlélteti.

– A szodalitok kausztifikálhatósága az ALUTERV-FKI (13) vizsgálatai szerint az alábbi sorrendben nő:

Kloridszodalit – karbonátszodalit – hidroxiszodalit – szulfátszodalit (Cancrinit). A cancrint teljesen a Cl-szodalit pedig gyakorlatilag nem kausztifikálható azonos feltételek mellett.

A goethit – hematit átalakulást az eddig megvizsgált adalékok közül a vashidrogránát katalizálta legjobban. Az Almásfüzítőn elvégzett üzemi kísérletek eredményeit 8. táblázat tartalmazza (14).

8. táblázat

Feltárási hőmérséklet °C	Feltárási idő perc	Barnaiszap CaO tart. %	Relativ goethit %
238	61	5,7	29,6
238	42	10,9	6,6
238	38	11,3	8,4
238	33	5,6	29,1
238	27	11,5	4,6
238	20	9,9	5,2
238	15	9,6	12,8

Megállapítható hogy a vashidrogránát adalék hatására 238°C-on 10 % iszap CaO tartalom esetén és 20 perces tartózkodási idő alatt 85 %-os hatásfokkal átalakul.

Az Al_2O_3 kihozatal 1,2 %-kal növekedett, a Na_2O/SiO_2 mólarány pedig 0,65 %-ról 0,58 %-ra csökkent a jelenlegi 225°C-os előmeszezéses technológiához viszonyítva.

A keletkező barnaiszap ülepedő és tömörödő képessége 20-40 %-kal jobb a hagyományos vörösiszap ülepedés és tömörödő képességénél. Csökken az aluminátlúg Fe_2O_3 szennyezettsége, ami a timföldminőség szempontjából jelentős.

A hidrogránát a körfolyamaton belül előállítható bauxit vagy vörösiszap-zagyból, mész adagolással, 90-100°C hőmérsékleten 10 feletti mólviszony tartományban. Alkalmazása esetén nem kell a körfolyamat számára idegen, nehezen beszerezhető és drága nátriumsókat bevinni. A magasabb hőmérsékletű adalékos feltárás megvalósítása az Almásfüzítői Timföldgyárban folyamatban van, és üzemszerű bevezetése 1980-tól várható. Az elmondottakat *összefoglalva,* a marónátronveszteség csökkenés az alábbiakkal magyarázható:

- A szodalitok szerkezetébe beépülő Cl^-, SO_4^{2-} következtében, ezekkel ekvivalens mennyiségű marónátron helyett olcsóbb konyhasót, hulladék Na_2SO_4-ot vagy $FeSO_4$-ot adagoltunk a rendszerbe. Ezek az Na_2O/SiO_2 arányt nem változtatják, de mennyiségük a vörösiszap elemzése alapján meghatározható.
- A keletkező nátrium-alumínium-hidroszilikátok (NAS) szerkezetébe az adagolt mész mennyiségével arányos CaO beépülés következik be az Na_2O helyére, melyet az iszap Na_2O/SiO_2 mólarányának csökkenése mutat.
- A goethit – hematit átalakulás következtében létrejövő „barnaiszap" lényegesen jobb ülepedő és tömörödő tulajdonságokkal rendelkezik. Az iszap ülepítés és mosás folyamatában jelentős oldott marónátron és Al_2O_3 veszteség csökkenés alakul ki.

2.2.3. Dorr-sori kausztifikálás

A Bayer-körfolyamaton belül a vörösiszap többlépcsős Dorr-sori ellenáramú mosása során kialakulnak olyan kedvező koncentráció-hőmérsékleti és tartozkódási idő viszonyok, melyek lehetővé teszik a kausztifikálási folyamat megvalósítását.

Az Almásfüzítői Timföldgyár vörösiszap-mosósorára vonatkozó fontosabb adatok (1977. I.n.év Labor jelentés):

Mosólépcső száma	Folyadékfázis koncentrációk öNa$_2$O g/l	kNa$_2$O g/l	Al$_2$O$_3$ g/l	Hőmérséklet °C
1	88,0	66,9	57,9	80-90
2	50,6	38,5	31,7	75-85
3	33,2	25,2	19,7	70-80
4	19,9	15,1	11,3	70-80
5	10,4	7,9	5,7	75-85
6	4,6	3,5	2,4	80-90

A kausztifikáláshoz mésztejet használnak, melyet szabályozott körülmények között, folyamatosan adagolnak a legmegfelelőbb helyen.

A Dorr-sori kausztifikálást az egyes timföldgyárak az alábbi célokkal alkalmazhatják:

a) Az aluminátlúg körfolyamat szódaszintjének csökkentésére ill. alacsonyabb értéken tartására. Ha a lúgkörfolyamat megfelelő Na_2CO_3 szintjét a hagyományos sókiválasztó rendszerek-

kel biztosítani nem tudják, nélkülözhetetlen kiegészítő módszer a megfelelő szinten történő egyensúlyban tartáshoz.

b) A marónátronveszteség csökkentése céljából a magas 60-70 % sószinttel rendelkező hányóvizet (returviz) a vörösiszap-mosósoron keresztül viszik vissza a körfolyamatba.

c) A vörösiszap NAS-ban kötött Na_2O tartalmnak csökkentése céljából.

A laboratóriumi és üzemi vizsgálatok alapján a marónátron regenerálás és Al_2O_3 veszteség szempontjából a mésztej adagolás optimális helye a 3, vagy 4-es mosólépcső.

Az 5. ábrából megállapítható, hogy nagyobb Na_2O_k koncentráció tartományokban a várható kausztifikálási hatásfok jóval kisebb és nagyobb Al_2O_3 veszteségekre lehet számítani.

A mosósor vége felé levő kisebb Na_2O_k koncentráció tartományokban pedig növekszik a regenerált marónátron veszteséghányada, ami a vörösiszapzaggyal a hányóra kerülve újra elkarbonátosodik.

Ahhoz, hogy megfelelő kausztifikálási hatásfokot érjünk el, üzemi eredmények alapján 1 mól Na_2O_c-re 1,1-1,4 mól CaO kell jusson. A nagy mész többleteket az Al_2O_3 veszteségek megnövekedése miatt kerülni kell.

A mész hatására az aluminátlúg szódatartalma kausztifikálódik az alábbi reakcióegyenlet szerint:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$$

A reakció reverzibilis, egyensúlyra vezető. A lejátszódás iránya és mértéke (hatásfoka) a koncentráció, hőmérséklet és idő függvénye. Az alacsony lúgkoncentráció és hőmérséklet jobbra, a magasabb koncentráció és hőmérséklet pedig balra tolja el a folyamatot. Mivel a gyakorlatban a reakcióidő (tartózkodási idő) véges, a nagyobb rekaciósebesség biztosítása miatt 100 g/l alatti Na_2O koncentrációkkal és 80-100°C-on dolgoznak. A tartózkodási idő a mosósorban a 3. lépcsőtől számítva 2-3 nap.

V.A. MAZELJ (15) nyomán készült Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2-H_2O rendszerben (5. ábra) vizsgáljuk meg az Almásfüzítői Timföldgyár 3-as mosólépcsőjében levő aluminátlúg Na_2O_c tartalmának kausztifikálhatósági viszonyait:

$Na_2O_ö$ = 33,2 g/l
Na_2O_k = 25,2 "
Al_2O_3 = 19,7 "
Mv = 2,1 "

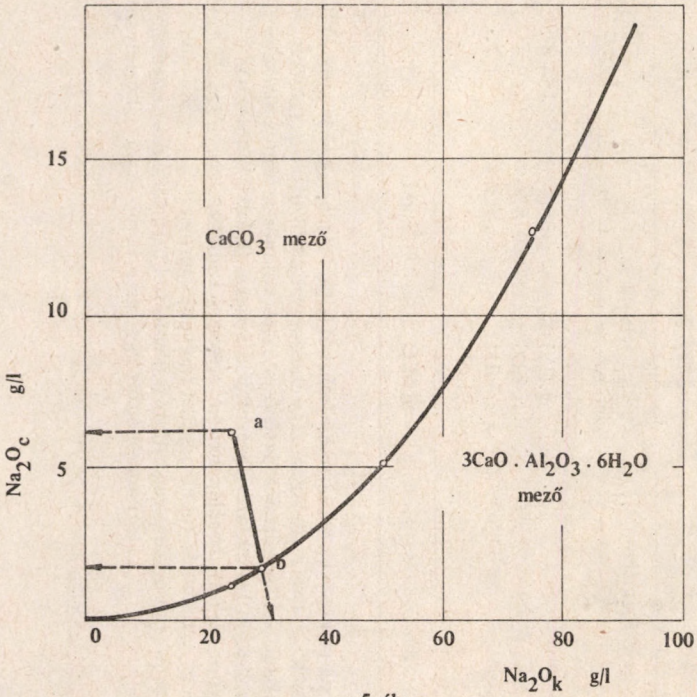
ahol: $Na_2O_c = (Na_2O_ö - Na_2O_k) \cdot 0,8 = 6,4$ g/l
Hőmérséklet = 95,0°C

A diagramból megállapítható, hogy az oldat összetétele az a) pontból b) pont felé tolódik el, ahol a kausztifikálási folyamat befejeződik. A b) pont helyét az egyensúlyi görbén a 25,2 + 6,4 = = 31,6 abszcissza érték felé haladó egyenes jelöli ki. A folyadékfázis Na_2O_c tartalma 6,4 g/l-ről 1,8 g/l-re csökken, miközben Na_2O_k tartalma arányosan nő.

Az elméleti kausztifikálási hatásfok, melyet a rövidebb tartózkodási idők miatt a gyakorlatban sosem érnek el:

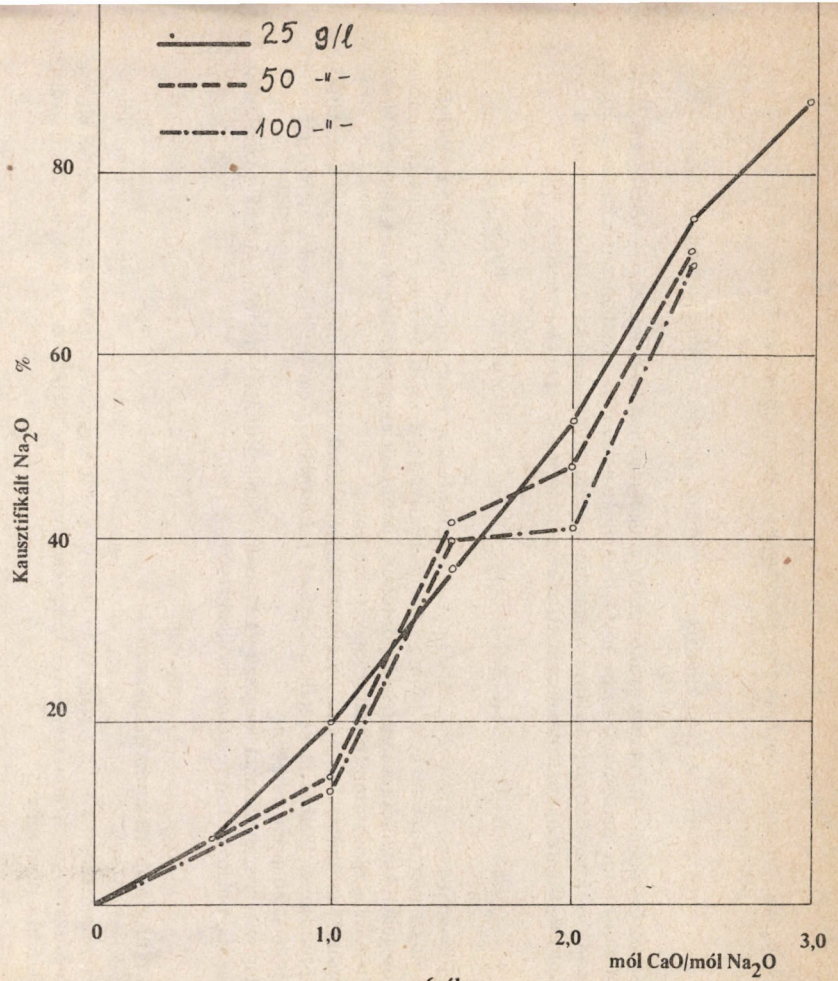
$$\frac{6,4 - 1,8}{6,4} \cdot 100 = 71,9\ \%$$

Na_2O_c szint kausztikikálás előtt: 19,3 %
" " után: 5,4 %



5. ábra

$Na_2O - Al_2O_3 - CaO - CO_2 - H_2O$ rendszer egyensúlyi állapotábrájának részlete 95^oC-on



6. ábra

A kausztifikált Na_2O mennyiségének függése az adagolt mész mennyiségétől és koncentrációjától

A feleslegben levő mész reagál az aluminátlúggal trikalciumaluminátot képezve, az alábbi reakcióegyenlet szerint:

$$3Ca(OH)_2 + 2Na(Al/OH/_4) \rightleftharpoons 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2NaOH.$$

A keletkező trikalciumaluminát gyakorlatilag a lúgban oldhatatlan, így Al_2O_3 veszteséget okoz, vagyis a hányóra távozó vörösiszap Al_2O_3 tartalmát növeli. Ha azonban a trikalcium-aluminát a mosó-Dorrokban hátrafelé haladva magasabb szódatartalmú lúgokkal találkozik, részben vagy teljesen visszaalakulhat nátriumaluminátté a következő reakcióegyenlet szerint:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2CO_3 \rightleftharpoons 4NaOH + 2Na/Al/OH/_4/ + 3CaCO_3$$

Ez a folyamat teszi lehetővé az Al_2O_3 veszteségmentes Dorr-sori kausztifikálást, jól kialakított technológia esetén. A reakció jobbra történő lejátszódását segíti elő, ha az ellenáramú mosás lehetőségeit kihasználva a megfelelő pontokon viszonylag magas szódatartalmú lúgokat (visszatérő hányóvíz, szódasólé, stb.) adagolnak a Dorr-sorba.

További marónátron veszteség csökkentő tényező lehet, hogy a mész a Dorr-sori kausztifikálás körülményei között is beépül a NAS-ok (elsősorban a cancrinit) szerkezetébe, miáltal a Na_2O/SiO_2 mólarány csökken.

A hányóvíz visszahozatallal kiegészített Dorr-sori kausztifikálást timföldgyáraink sikeresen alkalmazzák a marónátron veszteség csökkentésére.

2.2.4. Vörösiszap utókausztifikálása

A Bayer-rendszerű timföldgyártás Na_2O és Al_2O_3 veszteségeinek nagyrészét a mosókból eltávozó vörösiszapzagy tartalmazza. A veszteségeket nyitott sor esetén 8-as modulusú bauxitra vetítve a 9. táblázat mutatja.

9. táblázat

Veszteségek formája	Na_2O kg/t	%	Al_2O_3 kg/t	%
kötött	121,0	85,8	154,4	93,4
oldott	12,6	8,9	9,2	5,6
adszorpciós	7,4	5,3	1,7	1,0
Összesen:	141,0	100,0	165,3	100,0

Az Na_2O veszteségek csökkentése céljából a timföldgyárak már kezdettől fogva alkalmazzák a mosósor lezárására a vörösiszapzagy meszes kausztifikálását és szűrését. A mosósor szűréssel ill. kausztifikálással és szűréssel történő lezárása különösen fontos alacsony (2-3) mosólépcsőszám esetén, ahol a folyadékfázis koncentrációja magas (Lásd: 2.6. fejezet).

Nagyobb, 6-7-es mosólépcsőszám esetén a kausztifikálás és szűrés gazdaságossága már nem annyira egyértelmű és külön vizsgálat tárgyát képezheti.

Az utolsó mosó kónuszán eltávozó ülepítéssel besűrített vörösiszapzagy meszes kausztifikálásakor a kötött és oldott marónátron egy része kerül vissza a körfolyamatba, míg a Al_2O_3

tartalom nagyrésze $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ formájában elvész. Az ALUTERV-FKI (17) vizsgálata a vörösiszap kausztifikálhatóságát az adagolt mész mennyisége (koncentrációja) függvényében 90°C-on, 2 órás keverés mellett. A kapott eredményeket a 6. ábrán mutatjuk be.

Megállapítható, hogy a kausztifikálhatóság a mésztej CaO koncentrációjától a vizsgált tartományon belül független, és az Na_2O teljes felszabadításához közelítőleg $3CaO/Na_2O$ mólarány szükséges. A kausztifikált Na_2O mennyisége ezen belül egyenesen arányos a CaO adagolással.

A vörösiszap kausztifikálhatósága vagyis a

$$\text{kötött } Na_2O \longrightarrow \text{ kausztikus } Na_2O$$

átalakulás folyamata a vörösiszapban levő nátrium-alumínium-hidroszilikátok minőségétől (szerkezetétől) függ.

Az ALUTERV-FKI (18) modellanyagokon, radioizotópos nyomjelzéssel végzett kausztifikálási kísérletei azt bizonyítják, hogy nemcsak a kausztifikálkhatóság, hanem a kausztifikálási folyamat időbeni lefolyása szempontjából is lényeges különbségek vannak az egyes NAS fázisok között. A megállapítást a 10. táblázat adatai szemléltetik.

10. táblázat

NAS fázis minősége	idő óra	Kausztifikálási %	idő óra	%
OH-szodalit	12	80	3	72
SO_4^{2-} " (cancrinit)	12	98	3	98
Cl^--szodalit	12	15	3	12
CO_3^{2-} "	12	70	3	48

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a legnagyobb hatásfokkal és legrövidebb idő alatt kausztifikálható NAS-fázis a cancrinit. A legrosszabbul kausztifikálható fázis a klórszodalit. A vörösiszap kausztifikálhatóságát összességében az határozza meg, hogy az egyes szodalit fázisokat milyen mennyiségi arányban tartalmazza. A különböző NAS-ok mennyiségi aránya pedig a feltárási körülményektől és a feltárólúg összetételétől függ. A magas cancrinit tartalmú iszapok jobban kausztifikálhatók a többi nem cancrinites típusú iszapoknál. A cancrinit főleg SO_4^{2-} adalékos magasabb hőmérsékletű feltárásoknál keletkezik.

A vörösiszapzagy utókausztifikálásakor lejátszódó fontosabb folyamatok:

– A folyadékfázis Na_2CO_3 tartalma az alacsony Na_2O koncentrációk miatt csaknem teljesen kausztifikálódik, míg Al_2O_3 tartalmának nagyrésze $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ formájában hányóra kerül. A folyadékfázis P_2O_5, V_2O_5 és F szintje szintén erősen lecsökken, mivel oldhatatlan Ca-sók keletkeznek.

– A nátrium-alumínium-hidroszilikátokból kalcium-alumínium-hidroszilikátok lesznek. A beépült CaO-al ekvivalens mennyiségű Na_2O felszabadul és a folyadékfázis kNa_2O koncentrációját növeli, melyet szűréssel választanak el a szilárd fázisoktól.

A vörösiszapzagy kausztifikálását a gyakorlatban általában 1-1,5 CaO/iszap öNa_2O mólaránnyal végzik, folyamatos üzemben, 80-100°C-on. A felfűtést részben a mészoltás hőjével részben egyéb hulladék kalóriákkal oldják meg.

Több tartály kaszkád kapcsolásával ált. 2-3 órás tartózkodási idő biztosítanak. A szilárd fo-

lyadékfázis szétválasztására szakaszos üzemű, nyomással működő Kelly-típusú szűrőket ill. újabban leszedőhengeres vákuum-dobszűrőket használnak. Az üzemi megfigyelések azt bizonyítják, hogy a meszezett iszap szűrhetősége a tartózkodási idő függvényében erősen romlik. A szűrletet (kausztifikált lúgot) általában a mosósoron át vezetik vissza a körfolyamatba.

A 11. táblázatban közöljük a normál-, elő- és utókausztifikált iszapok fontosabb kémiai elemzési adatait.

11. táblázat

Elemzett komponens	normál %	Vörösiszapok Előkausztifikált %	Utókausztifikált és szűrt %
Tap.nedv.	-	-	41,8
öNa_2O	9,9	8,2	7,7
Al_2O_3	17,5	16,6	14,5
Fe_2O_3	39,3	39,6	33,9
SiO_2	14,4	12,5	9,3
CaO	1,0	3,1	9,6

Folyadékfázis összetételek:

Kausztifikálás előtt:			–	Kausztifikálás után:
öNa_2O	:	5,4 g/l		12,5 g/l
kNa_2O	:	4,1 "		11,6 "
Al_2O_3	:	2,7 "		1,2 "
Sószint	:	24,1 "		7,2 "
Mv	:	2,5 "		15,9 "

Kausztifikálási hatásfok alatt a vörösiszap kötött Na_2O tartalmának %-os csökkenését értjük. Számítására az alábbi formát használjuk:

$$H_k = \left(1 - \frac{F_1 \cdot N_2}{F_2 \cdot N_1}\right) 100$$

Jelölések:

H_k = kausztifikálási hatásfok (%)

F_1 = vörösiszap Fe_2O_3 tartalma kausztifikálás előtt (%)

F_2 = vörösiszap Fe_2O_3 tartalma kausztifikálás után (%)

N_1 = " Na_2O " előtt (%)

N_2 = " Na_2O " után (%)

A különböző kausztifikálási megoldásokat a gyárak külön-külön, vagy egymással kombinálva alkalmazzák.

3. A vörösiszapok Na_2O tartalmának baktériumos Vas (III)-szulfát oldattal történő lúgozása

A magyar timföldgyárakban jelenleg 1 millió t. körüli mennyiségű száraz-vörösiszap keletkezik évente. Mivel gazdaságos feldolgozása még napjainkban sem megoldott, káros hulladékanyagnak tekinthető, mely a vállalatoknál nemcsak Magyarországon, de világviszonylatban is komoly problémákat jelent tárolási és környezetvédelmi szempontból. A Bayer-vörösiszap ugyanakkor mint hulladék számos értékes fémeket (Fe, Na, Al. Ti, V stb.) és kb. 0,11 % ritkaföldfémet tartalmaz, melynek kinyerése hazánk viszonylagos nyersanyag szegénységét is beleértve, nagy népgazdasági jelentőséggel bírna. A hányóra kerülő fém mennyiségek éves viszonylatban:

Vas (Fe)	:	252 ·et/év
Na_2O	:	100 ”
Alumínium	:	90 ”
Titán	:	30 ”
Vanádium	:	1,4 ”
Ritkaföldfémek (RFF)	:	1,1 ”

A magyar timföldgyárak hányóin tárolt vörösiszapban pedig fenti mennyiségeknek kb. tízszerese található jelenleg. A komplex feldolgozás gazdaságos megoldása javítaná a hazai igények jobb kielégítését, nagyobb export lehetőséget biztosítana és megszüntetné a tárolási és ezzel kapcsolatos környezetvédelmi problémákat.

A folyamatosan termelt és hányókon tárolt vörösiszap közvetlen feldolgozását legnagyobb mértékben a magas 6-15 %-os Na_2O tartalom és 40-50 %-os tapadónedvesség akadályozza. A vörösiszap feldolgozásában illetve hulladékból értékes melléktermékké változtatásában az első legnagyobb lépést az jelentené, ha Na_2O tartalmától megtudnánk szabadítani, vagy kinyerni és a timföldgyártás során újra hasznosítani.

Az eddig tárgyalt kausztifikálási és adalékos feltárási módszerek csak a vörösiszap Na_2O illetve Na_2O és Al_2O_3 tartalmának csökkenésére voltak alkalmasak.

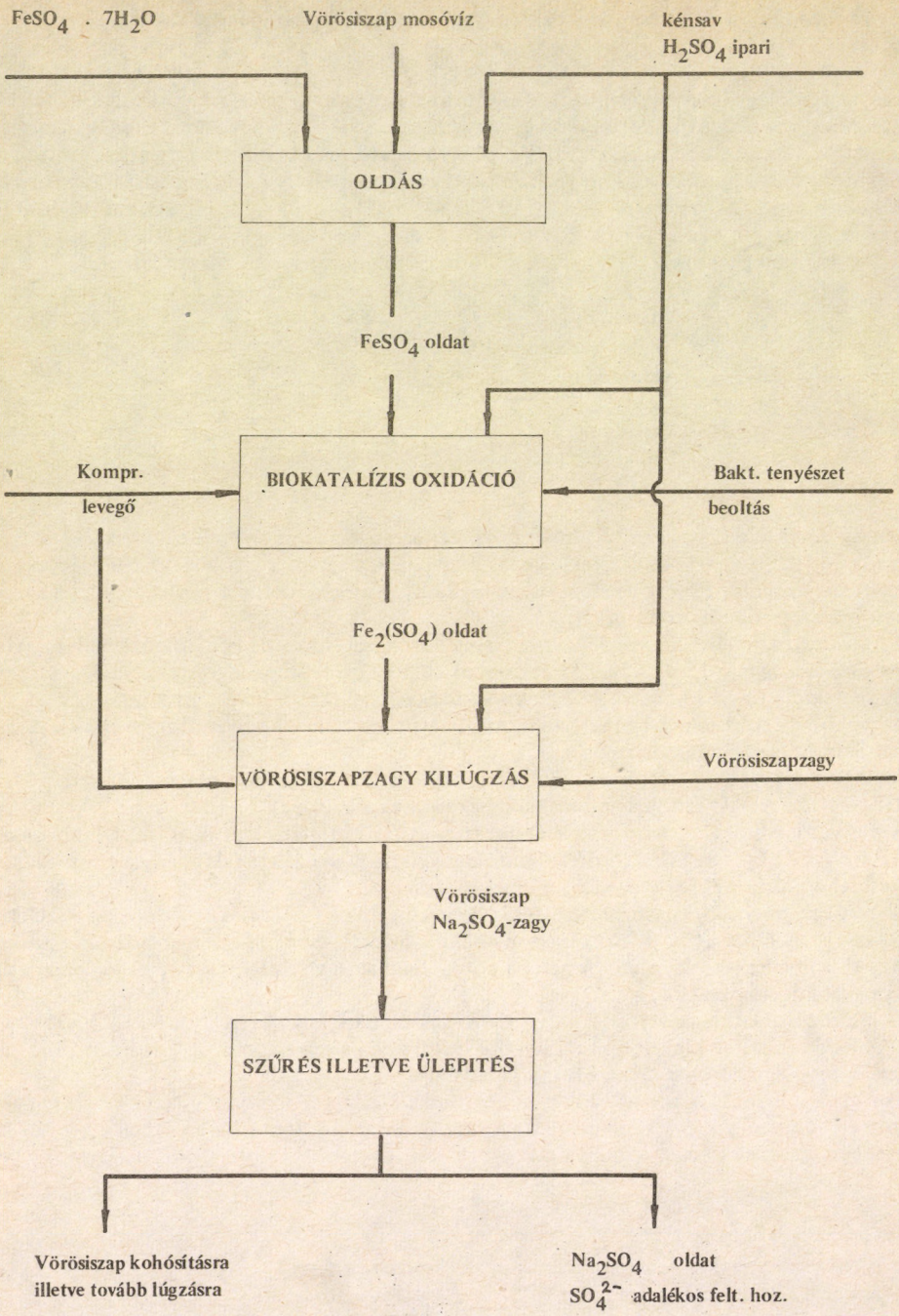
A vörösiszap biokatalitikus úton előállított vas (III)-szulfát oldattal történő kilúgozása az ALUTERV-FKI és az Almásfüzítői Timföldgyár közös szolgálati találmánya és az eddig elvégzett laboratóriumi kísérletek alapján lehetővé teszi:

- A vörösiszap Na_2O tartalmának 90-95 %-os kinyerését, az adalékos feltáráshoz szükséges Na_2SO_4 előállítását a körfolyamaton belül, miáltal csökken a marónátron veszteség.
- Az alacsony Fe_2O_3 tartalmú pirites bauxitok feldolgozását $(Al_2/SO_4)_3$-á és kerámiai alapanyag-kaolin- előállítását.
- A kilúgozó oldatban a vörösiszap egyéb értékes fémtartalmának (Al, V, RFF) 40-60 %-a is beoldódik, miáltal kinyerésük könnyebbé válhat és párhuzamosan, vaskohászati célra megfelelő minőségű vörösiszap maradvány keletkezik.

A vörösiszap lúgozás alapelve megegyezik a biokatalitikus fémkinyerés alapelvével, melyet a hidrometallurgia egyik ága a biometallurgia már ismer, és az utóbbi 10-15 évben egyre növekvő mértékben használ gyengébb minőségű ércek (Al, Cu, Ni, U. stb.) fémtartalmának kinyerésére.

3.1. A baktériumos (biokatalitikus) fémkinyerési módszerek alapelve (20, 21, 22)

A hidrometallurgiában régóta ismeretes, hogy a ferri-sók savas oldatainak erős lúgozó hatásuk van. A különböző fémeket az ércekből szulfát, vagy egyéb formában kioldják, miközben ferro-



7. ábra
Vörösiszap baktériumos kilúgozásának sémája

sókká redukálódnak. Az eljárás széleskörben való elterjedését korábban gátolta az a körülmény, hogy a képződött ferro-vasat savas közegben egyáltalán nem, vagy csak nehezen és költséges módon lehetett a hagyományos kémiai eljárásokkal ismét ferri-sóvá oxidálni. Bizonyos a Thiobacillus genushoz tartozó -kemoautotróf baktériumok azonban képesek arra, hogy a ferro-sókat ferrivé oxidálják biokatalitikus úton.

A folyamat a következő egyenletekkel jellemezhető:

$$4FeSO_4 + H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow[ox.]{\text{biokatalízis}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Ha a ferriszulfát fémszulfidra (pl. pirit) hat, ferroszulfát és kén keletkezik:

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\,FeSO_4 + 2S.$$

Az így képződött kenet ugyancsak baktériumok oxidálják kénsavvá:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{biokatalízis}} 2H_2SO_4$$

Ezek a folyamatok természetes körülmények között is lejátszódnak. A pirites kőszénbányák vastartalmú, savas, erősen korrodeáló hatású bányavize, valamint egyes szulfidérc lelőhelyek magas fémtartalmú, savas bányavize is tulnyomórészt ezen mikroorganizmusok tevékenységének hatására keletkezik. Az a felismerés, hogy a fémek beoldódása mikrobiológiai hatásra következik be, csak Colmer és Hinkle (1947.) viszgálatai óta ismeretes, akik exakt módon igazolták a folyamat biokatalitikus jellegét, és izolálták a megfelelő mikroorganizmust, amelyet Thiobacillus ferrooxidánsnak neveztek el. Azok a mikroorganizmusok, melyek az elemi kenet vagy szulfid-kenet szulfáttá oxidálják Thiobacillus thiooxidansnak nevezzük.

Felfedezésük óta nagy karriert futott be, a Szovjetúnióban, az USA-ban és Kanadában ipari mértékben alkalmazzák különböző színes és ritkafémek kinyerésére. Hazánkban jelenleg folynak kísérletek pl. a Recsk-környéki fémszegény rézércek és a timföldgyári vörösiszap hasznosítása területén.

Az ALUTERV-FKI kb. 8-10 éve rendelkezik ilyen biohidrometallurgiai célra alkalmas vas- és szulfidoxidáló baktériumtenyészettel.

3.2. A biometallurgiában felhasznált baktériumok

A biokatalitikus-oxidációs folyamatokban résztvevő baktériumok mintegy 1-1,5 μm hosszúságúak és 0,5 μm vastagságúak, pálcika alakúak, mozgékonyak. Aerobok, vagyis csak levegő jelenlétében képesek élni. Kemoautotrófok, ami annyit jelent, hogy életükhöz semmiféle szerves anyagra nincs szükség. A testük felépítéséhez szükséges karbont a levegő széndioxidjából veszik fel, élettevékenységükhöz szükséges energiát pedig szervetlen anyagok oxidációjából fedezik. Savtűrők, 0,6-5,8 pH tartományban életképesek. Számukra optimális hőmérséklet tartomány 20-35^{o}C.

A bacillusok körül a Th. thiooxidáns, melynek egyedüli energiaforrása a kén, melyet kénsavvá oxidál a legsavtűrőbb, még 0,6 pH esetén is életképes. A kilúgozási folyamatoknál leggyakrabban a Th. ferrooxidanst használják, amely a vas (III)-t és a szulfidokat egyaránt képes oxidálni és oldatba juttatni. Ujabban kitenyésztettek olyan kemoautotróf kénbaktériumot is (Th. Y), amely semleges vagy enyhén lúgos közegben képes a fémeket oldatba vinni. Ezek jelentősége karbonátos kísérő kőzetű ércek esetén jelentős. Az ALUTERV-FKI-ban jelenleg szintén folynak hasonló kísérletek.

3.3. A vörösiszap Na_2O tartalmának kilúgozása kénsavas vas (III)-szulfáttal, a lúgozás folyamata

A lúgozási folyamat a kapcsolódó technológiai lépcsőkkel négy fő részre bontható (7. ábra):
– A kénsavas vas (II)-szulfát oldat előállítása.
– A ferro-szulfát baktériumos oxidációja vas (III)-szulfáttá, folytonos rendszerben.
– A vörösiszap ill. vörösiszapzagy kilúgozása.
– A szilárd és folyadékfázis szétválasztása.

Az Fe_2SO_4 oldatot 70-80°C Dorr-pótvizben (vörösiszap mosóvíz) történő oldással állítjuk elő, úgy, hogy Fe-tartalma 1-35 g/l legyen, majd pH értékét ipari H_2SO_4-val 1,8-2,4-re állítjuk.

A felhasznált $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ hulladékként keletkezik a vaspáclé bepárlása, kristályosítása és centrifugálása vagy szűrése útján.

Az oldatot a baktérium tenyészettel beoltva, oxidáltató tartályokban visszük (fermentorokba) ahol 25-35°C-os hőmérsékleten, légkeverés mellett az $FeSO_4$ oxidációja $-Fe_2(SO_4)_3$-á 3-6 nap alatt szakaszos vagy folyamatos üzemben, 95-100 %-os hatásfokkal lejátszódik.

A biokatalitikusan oxidált $Fe_2(SO_4)_3$-oldatot vörösiszap vagy vörösiszapzaggyal megfelelő arányban összekeverjük, és 15-85°C hőmérsékleten 0,5-1 órán át intenzíven keverjük.

A keverést levegővel célszerű megoldani. Az Na_2O szelektív kioldása miatt a folyadékfázis pH értéket a lúgozás befejezése után 4,5-4,6 értékre állítjuk be. A kilúgozott vörösiszap és Na_2SO_4 tartalmú folyadékfázis szétválasztása történhet szűréssel, vagy a mosó Dorr-soron ülepítéssel. Amennyiben a bauxit feltárását Na_2SO_4 adalékkal végzik, az így előállított és körfolyamatban visszakerülő Na_2SO_4 értékes termék és ekvivalens mennyiségű Na_2O megtakarítást eredményez.

Ha a feltárást nem Na_2SO_4 adalékkal végzik, a kilúgozási műveletben keletkező Na_2SO_4 elveszti jelentőségét és csak a vörösiszap-kohósításának szempontjai jöhetnek számításba. A vörösiszap alacsony 0,3-0,5 % Na_2O és 45-55 % Fe_2O_3 tartalma következtében pelletezés után kohósítható. A vörösiszap SO_4^{2-} tartalmának növekedése és a kohósításra gyakorolt várhatóan káros hatása még további vizsgálatokat igényel.

A bevitt $FeSO_4$ a folyamat során $Fe(OH)_3$-á alakul át, ami 20-25 %-os vörösiszap súlynövekedést okoz, de a vasgyártás szempontjából előnyösen javítja a minőséget.

A Bayer-vörösiszap egyes értékes komponenseinek kilúgozási hatásfoka a pH függvénye. A különböző optimális pH értékek mellett végrehajtott két vagy többlépcsős kilúgozással lehetőség van az egyes alkotók szelektív kioldására és kinyerésére is. A különböző komponensekre optimálisnak tekinthető pH értékek meghatározására jelenleg folynak a vizsgálatok.

A 12. táblázatban látható egy kilúgozás előtti és utáni vörösiszap összetétel.
Kilúgozási körülmények: Hőmérséklet = 75°C pH = 2,2
Kilúgozási idő: o,5-1 óra.

12. táblázat

Komponens	Vörösiszap összetétele %	
	Kilúgozás előtt	Kilúgozás után
Fe_2O_3	39,2	46,5
Al_2O_3	16,8	16,3
SiO_2	14,5	12,8
TiO_2	5,3	5,0
CaO	1,8	1,7
MgO	1,0	0,9
Na_2O	9,6	0,3
Izz. veszt.	6,6	15,3
Egyéb	-	1,2

Ha az egyszer kilúgozott vörösiszapot 4-5 pH mellett másodszor is kilúgozzuk, az Al_2O_3 további 54 %-a, a SiO_2 51 %-a, valamint a ritkaföldfém-tartalom 40-50 %-a oldható fel.

Összefoglalva megállapítható, hogy az első kilúgozási fokozat nagy labor méretű modellezése alapján kialakítható timföldgyárainkban egy várhatóan gazdaságos Na_2SO_4 előállítási technológia, mely az SO_4^{2-} adalékos feltárás igényeinek megfelel ($CaO + Na_2SO_4$).

Mivel az adalékos feltárás Na_2SO_4 igénye kisebb mint amennyi a keletkező vörösiszap öNa_2O tartalmának megfelel, a vörösiszap feldolgozásban csak részleges megoldást jelent.

Vashidrogránát adalékos feltárási technológia esetén az Na_2SO_4 előállításnak nincs jelentősége, de a vörösiszap kohósítása, tárolási és környezetvédelmi problémáinak megoldásában jelentős lehet. Lehetőséget nyújthat a vörösiszap komplex hasznosítására.

Az ÁLUTERV-FKI laboratóriumi kísérletei alapján a félüzemi technológia kialakítrása Almásfüzítőn folyamatban van. Az eredmények 1977. év végére válnak ismertté.

4. Vörösiszapok vastartalmának kinyerési módszerei

A magyar timföldgyárak vörösiszapterein vörösiszap formájájában tárolt fémvas mennyisége mintegy 2,5 millió tonnára tehető. A száraz vörösiszap Fe tartalma 26-27 %. Az évi növekmény napjainkban 250-270 et-ra tehető. Olyan országokban mint pl. hazánk is, ahol kevés a vasérc, nagy potenciális lehetőséget jelent a vörösiszap komplex hasznosítása. A vörösiszap vasgyártási célokra történő felhasználására ill. komplex feldolgozására már szerte a világon és hazánkban is sok kísérlet történt, de ezek néhány pirometallurgiai módszer kivételével kísérleti üzemi méretekig sem jutottak el. Ennek oka elsősorban nem elméleti problémákra, hanem gazdaságossági okokra vezethető vissza (70).

Az USA-ban az utóbbi időben kialakított pirometallurgiai eljárás vörösiszap pelletezés, majd kettős olvasztással 98-99 %-os nyersvasra olvasztás (melynek során a többi alkotó a salakba kerül) tapasztalatai alapján egy gazdaságosnak mondható vörösiszap feldolgozó üzem napi 500-600 t. acélt kell előállítson. Egy ilyen méretű üzem beruházási költsége 20-30 millió dollárt igényelne (!), valamint a vaskohászat és az alumíniumipar összefogását ennek megvalósítására.

A feldolgozásnál a legnagyobb akadályt a termelt illetve tárolt vörösiszap viszonylag magas 40-50 %-os tapadónedvessége és 6-15 % Na_2O tartalma jelenti. A vörösiszap komplex feldolgozása a kutatók véleménye szerint a vörösiszap Na_2O és Al_2O_3 tartalmának előzetes kinyerése és körfolyamaton belüli hasznosítása útján oldható meg. A vörösiszap vastartalmának kinyerésére és komplex hasznosítására az alábbi eljárásokkal foglalkozunk:

- A vörösiszap közvetlen kohósításra történő előkészítése.
- Komplex hasznosítás különböző pirometallurgiai módszerekkel.
- Egyéb feldolgozási módszerek.

4.1. A vörösiszap közvetlen kohósításra történő előkészítésének módszerei

4.1.1 A szűrt vörösiszap dehidratálása mésszel (23, 24)

A vörösiszap dehidratálás célja a tapadónedvesség lecsökkentése olyan mértékben, hogy azt vasúti vagonokban szállítható és a kohóelegyhez néhány %-os mennyiségben hozzáadható legyen. A módszer során az utókausztifikált és Kelly-szűrőn szűrt iszapot égetett mésszel keverik össze, melynek során a vörösiszap tapadónedvessége 40-50 %-ról – 30-33 %-ra csökken. A mész oldódása során megköti a tapadóvizet, a reakcióhő pedig felmelegítve az iszapot, segíti a víz elpárolgását. Az így keletkező vörösiszap darabossá válik, nem tapad és viszonylag jól szállítható vasúti kocsikban is.

Reakció egyenlet: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 236$ kcal.

A többlet mész miatt a kohóknál az elegy beállításhoz kevesebb mész szükséges.

Ezt az előkészítő eljárást az 1960-as évek elején üzemszerűen alkalmazták, (Dunaújvárosi Vasmű). Mivel a módszer a vörösiszap Na_2O tartalmát nem csökkenti, az ebből adódó kohósítási problémák:

– kohófalazat idő előtti tönkremenetele,
– nagyobb mennyiségű és alacsonyabb olvadáspontú salak,
– a többletvíz elpárlás hőigénye, stb.

miatt a kohósítást és a dehidratálást beszüntették.

Vörösiszap összetétele:

Komponens	Kausztifikált Kelly iszap %	Dehidratált iszap %
Tapadónedvesség	40-50	30-33
CaO + MgO	8-12	25-30
Fe_2O_3	34-36	30-32

Az 1 t-timföldre vetített többlet költség 125-127 Ft/t-nak adódott az akkori árviszonyok mellett.

4.1.2. Trassz-kötés kialakítása a vörösiszapban

A módszer lényegét a 151998 sz. magyar szabadalom (25) tartalmazza. A vörösiszap kohósítás előtti előkészítésére egy olyan brikettálási eljárást ismertet, mely kiküszöböli a hőigényes-szárítási műveleteket. A szabadalmi leírás alapján, ha a szűrt illetve tárolt vörösiszapot az optimálisan megválasztott, őrölt égetett-mésszel összekeverjük a homogenizálást követő második órában már morzsalékos, száraz tapintásúvá válik és hidraulikus kötési tulajdonságokat mutató anyaggá alakul át.

A vörösiszap kovasav, Al_2O_3 és Fe_2O_3 tartalma szabad Na_2O jelenlétében, külön hőkezelés nélkül, égetett aktív CaO-val a puzzolánokhoz hasonló, gyors lefolyású hidraulikus kötést létesít. Hidraulikus kötési tulajdonságait az anyag sajtolás (préselés) nélkül is megtartja, de az 50-200 kg/cm^2-es sajtolási nyomás a kötés folyamatát a részecskék egymáshoz közelebb hozása folytán meggyorsítja és fokozza. A nyomás hatása mikroszkópos vizsgálattal is megfigyelhető. A morzsalékos állapot eléréséhez szükséges mész mennyiségének van alsó határa, amely alatt a morzsalékos állapot csak hosszú, vagy gyakorlatilag el nem érhető idő alatt következik be, és felső határa, amelyen tuladagolva a mész már nem kötődik le, hanem oltott mésszé alakul és zárványokat alkot, vagy karbonátosodik, ami a szilárdságot rontja. Az ALUTERV-FKI (26) vizsgálatai szerint az optimális mészmennyiség 10-20 % között van a vörösiszap súlyára vonatkoztatva, aminél a hidraulikus kötés kialakulása már 1-2 óra alatt bekövetkezik.

A legnagyobb szilárdságot a vörösiszap hidraulikus alkotóinak teljes lekötésével érhetjük el. Az optimális CaO mennyiséget csak előzetes vizsgálatokkal lehet megállapítani.

A kísérletek során nyert brikettek nyomószilárdsága az összetételből és préselési nyomástól függően a tömörítés után már 2-3 perc alatt meghaladta a 100 kp/cm^2-t és elérheti a 190 kg/cm^2 értéket is. A brikettek víztartalma 10-20 %, CaO tartalma pedig 20 % körül van. Az eljárásnál égetett mész helyett vagy azzal együtt mészhidrát is alkalmas.

Ha a vörösiszap trassz-kötésének kialakításánál a salakszámot

$$\left(\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}\right)$$

a kohósítás igényeinek megfelelően 1 körüli értékre állítjuk be, közvetlenül további adalék nélkül kohósíthatók.

A trassz-kötés létrehozásához a mész mellett előnyösen felhasználható adalék, az erőművi szénpernye, piritpörk, őrölt bauxit stb. is, 10-50 % mennyiségben.

Az ALUTERV-FKI (27) modellkísérletekkel igazolta, hogy a Bayer-eljárás során képződő NAS (szodalitok, cancrinit) és a kolloid gélek CaO-val gyorsan szilárduló hidraulikus tulajdonságú termékeket képeznek. A kötés kialakításában a NAS-okon kívül a kolloid kovasavgélnek és a $Al(OH)_3$ gélnek is jelentős szerepe van. Ezek a $Ca(OH)_2$-vel a tobermorit-gélhez hasonló tulajdonságú termékeket képeznek. A kalcium-alumínium-hidroszilikátok képződése után a vörösiszap morzsalékos lesz, amely még alkalmatlan a nagyolvasztókban a közvetlen felhasználásra. A megkívánt nagy szilárdság elérése végett az előkezelt vörösiszap és égetett mész keveréket brikettálni kell. Az optimális nyomószilárdság eléréséhez a présnyomást 50-200 kp/cm^2 között kell biztosítani.

A vörösiszap darabosítás nagyüzemi bevezetésének lehetőségét a Pestvidéki Brikettgyárban és az Almásfüzítői Timföldgyárban 10 t vörösiszap brikett előállításával igazolták.

A brikettek röntgendiffraktométeres vizsgálatai bizonyították, hogy a mész hatására a NAS-ból – CAS-ok képződnek, miközben a felszabaduló Na_2O a brikettekből nagyrészt kilúgozható. Az Almásfüzítői laboratóriumi vizsgálatok (28) szerint a brikettek össz.Na_2O tartalma vizes mosással 1,4-2,5 %-ra vihető le anélkül, hogy a pogácsák szétesnének ill. szilárdságukból veszítenének. A vörösiszap vasásványai a folyamat során nem mutatnak változást.

A mészadalékkal készült brikettek nyomószilárdsága függ:

– a mész mennyiségétől
– a vörösiszap tapadónedvességétől
– a préselési nyomástól
– a tárolási időtől
– az egyéb adalékok mennyiségétől és minőségétől.

A nyomószilárdság változása a mészmennyiség, préselési nyomás függvényében, 23,6-25,7 % tapadónedvesség és 7 napos tárolási idő mellett a 8. ábrán látható.

A nyomószilárdság függését a tapadónedvességtől 100 kp/cm^2 préselési nyomáson a tárolási idő függvényében 14,3 % mész adalékkal 9. ábra mutatja.

A brikettek fajsúlya 2,9-3,5 g/cm^3, térfogatsúlya 1,7-2,8 g/cm^3, porozitása 21-45 tf %, lágyuláspontja 1160-1215°C, vízfelvétel 24 óra alatt 20-25 % körül van. Fizikai tulajdonságai alapján a vörösiszap brikett már megfelel a kohósítás követelményeinek.

A trassz-kötés kialakítása során felszabaduló marónátron, a szilárdság jelentős csökkenése nélkül kilúgozható. Az ALUTERV-FKI (29) vizsgálatai szerint, amit az almásfüzítői laboratóriumi vizsgálatok is alátámasztanak, 24 órás vizes kezelés után az Na_2O tartalom 40-50 %-a oldódik, miközben a brikettek (pogácsák) öNa_2O tartalma 1,4-2,5 %-ra csökken.

Az Na_2O a Bayer-körfolyamatban újra felhasználható a brikettek kohósítási értéke pedig szintén növekszik.

Az eljárás segítségével elképzelhető még építészeti célokra alkalmas tégla előállítása is.

4.1.3. A vörösiszap kohósításra való előkészítésének egyéb módszerei

A vörösiszap szárítása hőenergia felhasználásával. A módszert Almásfüzítőn alkalmazták. A 40-50 % tapadónedvességű iszapot Humboldt típusú (etage) kemencében fűtőolaj-tüzeléssel szárították 1,5-3,0 % tap. nedv. értékre.

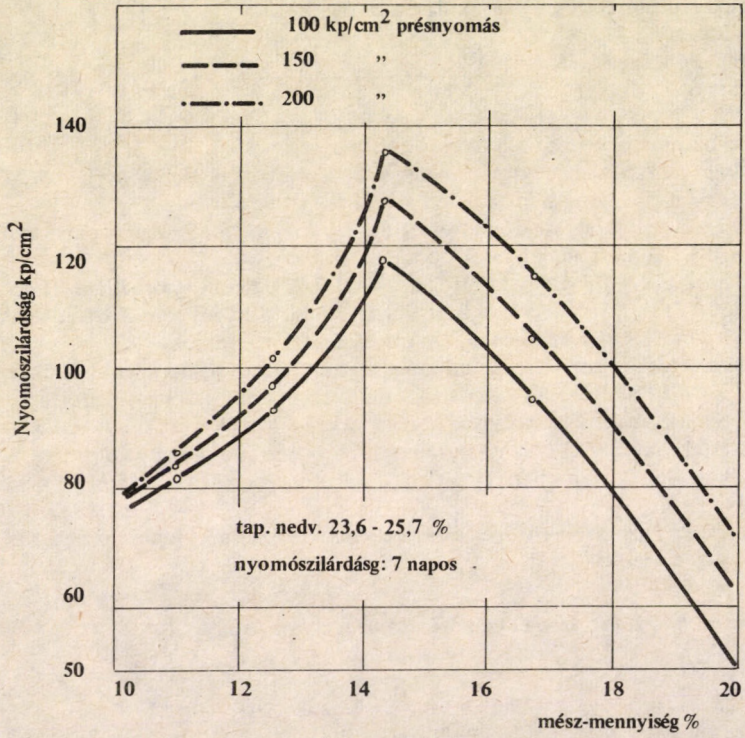
A száraziszapot kb. 20 % tap.nedv. értékre állították be hányó vagy szűrt (nedves) iszappal és így szállították a Dunaújvárosi Vasműbe. A vörösiszap szárítás forgó-dobkemencében is elvégezhető. A nagy hőenergia felhasználás miatt nem gazdaságos.

A vörösiszap szikkasztásos szárítása. Nyári körülmények között a napenergia segítségével csökkentik le a vörösiszap tapadónedvességét a kívánt 20-30 % értékre, miután vagonokba rakva a vasműbe kerülhet.

A vörösiszap előkészítése présszűrővel. A kausztifikált vörösiszapot speciális-nagynyomású (25-50 att) gumitáskás-keretes ún. Ajko-típusú présszűrőn, szakaszosan szűrik. Az elérhető tapadónedvesség érték 35-35 %. Almásfüzítőn alkalmazták, de nem vált be.

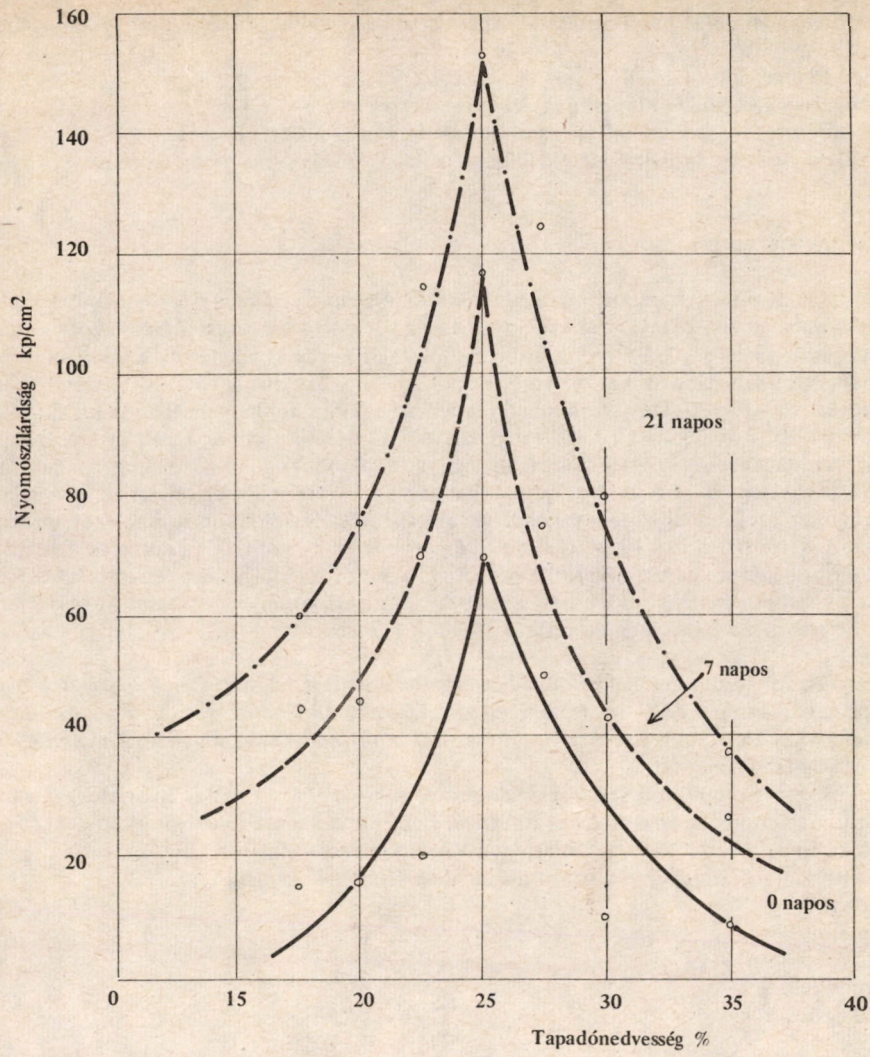
5. A vörösiszap komplex hasznosítása különböző pirometallurgiai módszerekkel.

A vörösiszap komplex hasznosításán a hulladékmentes feldolgozást értjük, mely egyúttal a hulladékmentes Bayer-timföldgyártási technológia megvalósítását is jelentené. A hulladékmentes gyártási módszerek, technológiák, kialakításának fontosságát az ENSZ is hangsúlyozta. A vörösiszappal kapcsolatos tárolási, környezetvédelmi problémák és a kinyerhető értékes komponensek késztették a kutatókat világszerte a témával kapcsolatos intenzív tevékenységre. Az elmúlt 1-2 évtizedben Magyarországon is több szabadalmi leírás jelent meg ebben a témában. Valamennyi eljárásra jellemző, hogy a vörösiszapot maradék nélkül feldolgozza: vasat, marónátront, timföldet és cementgyártás céljaira alkalmas alapanyagot állítva elő. A vörösiszap többi értékes alkotó elemének (Ti, V, és ritkaföldfémek) kinyerésére gazdaságos gyakorlati módszer még nem alakult ki.



8. ábra

A vörösiszap-brikettek nyomószilárdsága a mész-mennyiség függvényében



9. ábra

A nyomószilárdság változása a tap.nedv. függvényében, 14,3 % mész és 0-7-21 napos tárolási idő esetén

A vörösiszap komplex hasznosításával kapcsolatban az alábbi fontosabb pirometallurgiai módszereket ismertetjük:

- Krupp-Renn eljárás.
- Vasrög, Na_2O és Al_2O_3 kinyerés egylépcsős hőkezeléssel.
- Folyékony vas és salak előállítása az olvadt salak meszes utókezelésével.
- Folyékony vas és granulált salak előállítása – a salak szódás – meszes zsugorítása.

5.1. Krupp-Renn-eljárás

A vörösiszap komplex hasznosítására elsőként kidolgozott találmány (30) tulajdonképpen a sorosan-kombinált timföldgyártási eljárás vas és Na_2O-Al_2O_3 kinyeréssel módosított változata, melyet rosszabb minőségű, 4-6 modulusú bauxitok feldolgozására lehet felhasználni.

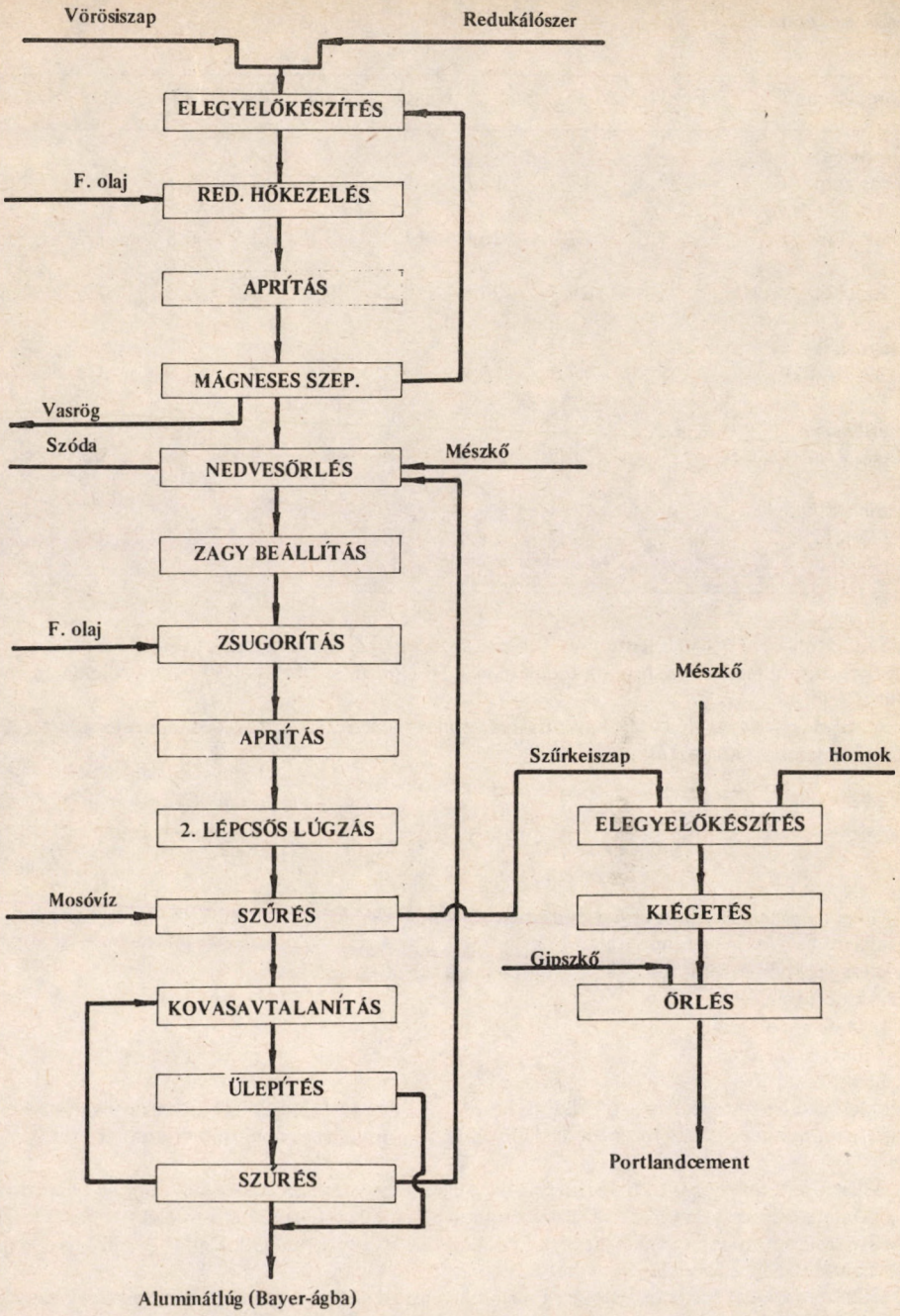
A Bayer-technológiából kikerülő vörösiszapot, mely a bauxit nagyobb SiO_2 tartalma miatt több kötött Na_2O és Al_2O_3 tartalommal rendelkezik, forgó dobkemencében redukáló hőkezelésnek vetik alá. A redukálást 1250-1350°C-on végzik, mész+koksz, vagy ezek keverésével antracit előzetes homogenizálás után. A zsugorítmányt hűtődobban lehűtik, majd golyósmalomban megőrlik. A keletkező 1-5 mm-es vasrögöket mágneses szeparálással választják el a salaktól. A vasrögöket továbbfeldolgozás céljából (nyersvas-acél) elszállítják mig a salakot mésszel és szódával keverve megőrlik, 1250°C körüli hőmérsékleten zsugorítják és hütik. A darabos, hűtött zsugorítmányt a kilúgzó oldattal keverve nedvesen őrlik, kilúgozzák és szűrik. A szűrésnél cement gyártásra alkalmas ún. szürkeiszapot és aluminátlúgot nyernek, amit kovasavtalanítás után visszavisznek a Bayer-ágba kikeverés céljából. A technológiai folyamat sémája a 10. ábrán látható.

A vörösiszap vastartalmának redukálhatósága az elvégzett laboratóriumi vizsgálatok alapján (31) jó. A vörösiszap 900°C-on, 60 perc alatt teljesen redukálódott, még az ejpovicei ércelegy (50 % ejpovicei érc + 30 % Krussza-Horai érc + 30 % piritpörk) ugyanilyen körülmények között csak 52 %-ban redukálódott.

A vörösiszap Krupp-Renn szerinti feldolgozására hazánkban is voltak kísérletek. A nagy laboratóriumi rögösítő kísérleteket a Tatabányai Cementgyárban, a félüzemi kísérleteket Almásfüzítőn és Ejpovicében (CsSzSzK) valamint a VAMI kísérleti üzemében (LOZ) végezték.

A vörösiszap rögösítés néhány fontosabb adata a kísérletek alapján:

Fe kihozatal	81-84 %
Elegy mennyiség	5,4-5,5 t/t vasrög
Redukálószer mennyiség	1,4-1,5 t/t "
Slaka mennyiség	2,0-2,1 t/t "
A keletkező vasrögök összetétele:	C = 1-2 %
	Mn = 0,1-0,4 %
	Si = 0,1-0,4 %
	P = 0,7-1,4 %
	S = 0,7-1,2 %
	Fe = 76-82 %



10. ábra
A vörösiszap Krupp-Renn eljárás szerinti feldolgozásának folyamat sémája

Salak összetétele:

Komponens %	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Izz. v.
(Ejpovice) vörösiszap	37,8	17,3	12,6	9,4	1,5	1,3	5,1	0,9	11,3
Salak (Ejpov)	9,0	27,3	26,4	11,2	3,6	1,9	6,5	1,7	8,5
Salak (LOZ-VAMI)	5,8	29,3	24,3	10,7	9,0	2,2	6,5	1,5	8,0
Zsugorítás (LOZ-VAMI)	8,9	17,8	15,4	14,8	33,6	2,8	4,9	1,1	6,2
Szűrkeiszap (LOZ-VAMI)	10,9	6,5	21,9	2,6	46,1	1,1	3,8	0,7	6,5
Cementklinker (SZIKKTI)	5,7	3,7	21,6	0,8	60,0	2,4	1,5	1,4	2,5

A Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet (SZIKKTI) a salak kilúgozása után nyert szürkeiszapból mészkő és homok oldalékkal S.54 típusú, szulfátálló, 500-as portland cementet állított elő.

A mágneses szeparálás után kapott salak szódás-meszes zsugorítása során az elegyösszetételt az alábbiak szerint határozták meg:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + 0{,}5\ TiO_2} = 2 \qquad \frac{Na_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0{,}96$$

A kilúgozás ellenáramban és kétlépcsőben történt Na_2O kihozatal: 85 % (5 % veszteség illó, a füstgázokkal), Al_2O_3 kihozatal: 84 %.
A kilúgozás hőmérséklete 65-75°C, időtartama 10-20+30-35 perc.
Végkoncentrációk:
kNa_2O = 187 g/l.
Al_2O_3 = 125 "
SiO_2 = 3,5 "
A keletkező Na-aluminátlúgot a viszonylag magas SiO_2 tartalom miatt kovasavtalanítani kell, amit atm. nyomás, 4 órás tartózkodási idővel és 50 g/l fehériszappal való visszaoltással végeztek.

A Krupp-Renn eljárás előnye, hogy a nagyüzemi méretekben is kipróbálták (32); viszonylag kis hőmérsékleten dolgozik, és a hasznos alkotók (Fe, Na_2O_3) jó hatásfokú kinyerését teszi lehetővé, miközben cementgyártási célokra alkalmas szürkeiszapot is előállít. A pirogén-ágban termelt aluminátlúg a Bayer-ágba vihető.

Hátránya a kétlépcsős hőkezelés, a nagy beruházási költség, a keletkezett vasrögök nagy (kb. 1 %) S és P-tartalma, ami az értékesítést és felhasználását nehezíti.

5.2. Vasrög, Na_2O és Al_2O_3 kinyerése egylépcsős hőkezeléssel

Az eljárás alapját (33) azok az eredmények képezik, melyek szerint alacsony hőmérsékleten és rövid tartózkodási idővel végezve a kohósítást, az Na_2O egy része a salakban marad, s abból lúgozással kinyerhető.

Laboratóriumi kísérletek szerint (34) egy lépcsős hőkezeléssel is kinyerhető a vörösiszap Fe, Al_2O_3 és Na_2O tartalma, ha azt számított mennyiségű mésszel homogenizálva gyorsan és a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten hőkezeljük.

A módszer lényege, hogy az elegyben annyi meszet adagolunk, amennyi az Na_2O által $Na_2O \cdot Al_2O_3$-ként le nem kötött Al_2O_3-nak $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ formájában való megkötéséhez, valamint a SiO_2-nak dikalciumszilikáttá ($2CaO \cdot SiO_2$), a TiO_2-nek $CaO \cdot TiO_2$-né, és a fémvassá nem redukálódott Fe_2O_3-nak $2CaO \cdot Fe_2O_3$-a alakításához szükséges.

Ilymódon elérhető, hogy a hőkezelés során a vörösiszap NAS-tartalma megbomlik a mész hatására; $Na_2O \cdot Al_2O_3$ és béta $2CaO \cdot SiO_2$, valamint $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ és $2CaO \cdot Fe_2O_3$ képződik. A reakciók végbemenetele azonban Na_2O veszteséggel is jár, s így az elméleti mennyiségű mész adagolásakor az Al_2O_3 egy részéhez sem Na_2O (mert elillant), sem pedig CaO (mivel nincs feleslegben) nem kapcsolódik.

Fenti Al_2O_3 a $2CaO \cdot SiO_2$-tal ragálva gehlenitet ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) képez. A gehlenit sem lúg-, sem szódaoldatban nem oldódik, minek következtében a benne levő Al_2O_3 veszteségként jelentkezik.

Ha az elméleti mennyiségnél kevesebb a mész akkor a NAS-nak egy része nem bomlik meg, ha pedig több a mész, növekszik a kilúgozhatatlan gehlenit fázis mennyisége illetve az illó Na_2O, ami a kihozatalokat jelentősen csökkentheti.

A salakban tehát Na-aluminát ($Na_2O \cdot Al_2O_3$) és Ca-aluminát $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ együttesen van jelen (jó elegybeállítás esetén), ezért a salakot vagy kétlépcsősben (először híg lúggal, majd szódaoldattal), vagy lúgos-szódaoldattal kell kilúgozni.

A vörösiszap egylépcsős hőkezelésének technológiája a 11. folyamatábra szerint a következő:

– Elegy előkészítés és homogenizálás.

A számolt mennyiségű vörösiszapot, égetett-meszet és redukálószert gyorskeverőben összekeverjük és homogenizáljuk. A redukálószer mennyisége: antracitból a szárazelegy 25 %-a, ajkai rostált szénből 50 %-a.

A CaO mennyiségét az alábbi mólarányok határozzák meg:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Fe_2O_3 + 0{,}5\ TiO_2} = 2$$

$$\frac{CaO}{Al_2O_3 - Na_2O} = \frac{12}{7}$$

– Hőkezelés-rögösítés.

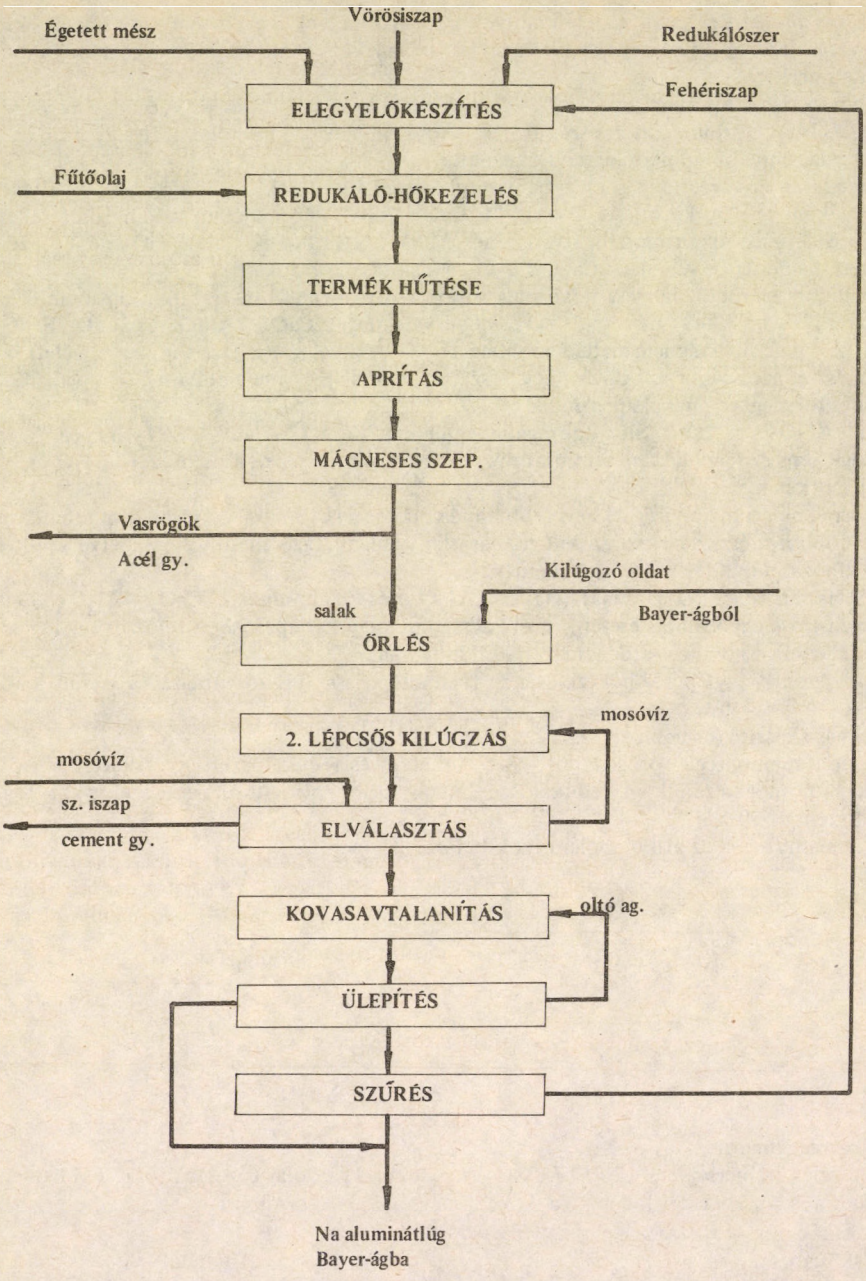
A hőkezelés hőmérséklete 1300-1350°C. A redukálás fűtőolaj tüzelésű forgó dobkemencében végezhető. A rögösítéskor fellépő Na_2O veszteség 40 % körül van.

– A termék hűtése-törése-mágneses szeparációja.

– Salak lúgozása.

A lúgozás két lépcsőben, ellenáramban, 70°C-on, 80 perc, lúgozott oldat 80 g/l/es Na_2CO_3 tartalmú.

– Szűrés és kovasavtalanítás.



11. ábra
A vörösiszap egylépcsős hőkezelésének a folyamatábrája

A lúgozás után kapott aluminátlúg magas SiO_2 tartalma miatt csak kovasavtalanítás után adható be a Bayer-ágba. Az Na_2O és Al_2O_3 kihozatalok %-os értékeit a salak CaO tartalmának függvényében a 12. ábra mutatja.

Az ejárás közbenső és végtermékeinek kémiai összetétele (%):

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Izz. v.
Vörösiszap	32,6	17,9	11,0	6,4	10,6	1,3	4,6	1,1	14,1
Salak	6,0	22,8	16,3	5,2	41,6	1,8	6,1	0,7	0
Szürkeiszap	6,3	6,6	21,1	1,8	54,1	2,0	7,2	0,3	0

Vasrög összetétele, (%): C = 3,5
S = 0,02
P = 0,5
Si = 0,5
Mn = 0,5
V = 0,07
Ti = 0,8

Az eljárás előnye, hogy elmarad a zsugorító ág, a képződő vasrögök S tartalma kisebb.
Hátránya viszont, hogy az Na_2O és Al_2O_3-kihozatalok jóval kisebbek mint az előző eljárásnál.
A módszert nagyüzemileg még nem próbálták ki, a közölt adatok laboratóriumi eredmények.

5.3 Folyékony vas és önporló kalciumaluminát salak előállítása

Az eljárást a Szovjetunióban dolgozták ki, kis Na_2O-tartalmú vörösiszap feldolgozására (35, 36, 37). Az eljárást nagyüzemi kísérletek adatai is alátámasztják. A viszonylag nagyobb mennyiségű Na_2O-t tartalmazó magyar vörösiszapok közvetlenül ezzel a technológiával nem dolgozhatók fel, csak akkor, ha azokból az Na_2O 60-80 %-át valamilyen módszerrel (kausztifikálás-baktérium Na_2O lúgozás) kinyerjük ill. eltávolítjuk.

Az eljárás főbb technológiai fázisai a következők:

– *Elegy előkészítés és homogenizálás*

Az 1-3 % Na_2O tartalmú vörösiszapot, mészkövet ($CaCO_3$) és redukálószert összekeverjük meghatározott arányban.

Redukálószerként 25 % antracit vagy 50 % ajkai mész alkalmas az elegy súlyára vontakoztatva.

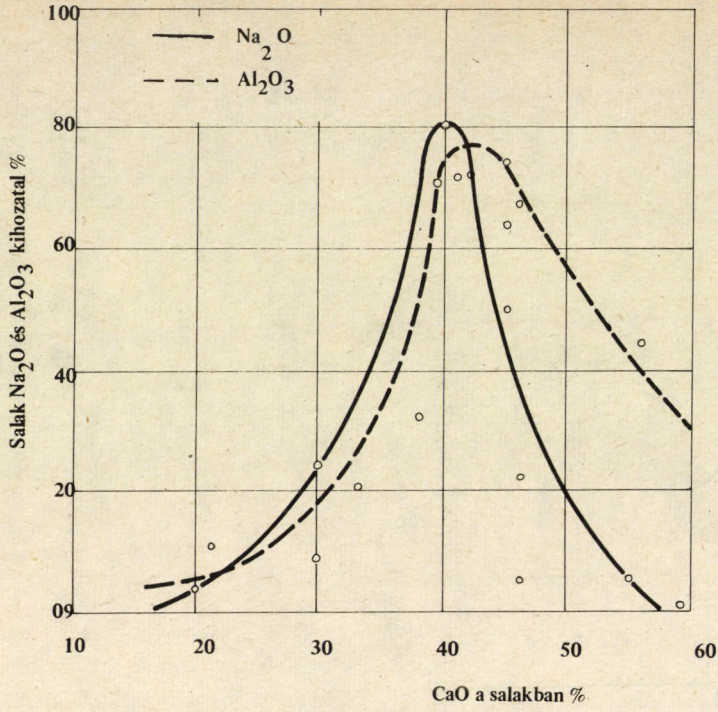
A mészkő szükséglet az alábbi mólarányból számolható:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Fe_2O_3 + 0{,}5\ TiO_2} = 2$$

Az elegy $C_{12}A_7$, C_2S, CT és a nem redukálódott Fe_2O_3-ból – C_2F képződésére kell beállítani.

– *Redukció*

A megfelelő szemcseeloszlású homogenizált és beállított elegyet forgó dobkemencében adagoljuk, ahol a redukció 1300-1350°C-on lejátszódik.



12. ábra

Az Na_2O és Al_2O_3 kihozatal, különböző mész-tartalmú salak kilúgozásakor

– *Olvasztás*

Az olvasztás a redukálókemencéhez kapcsolódó elektromos ívfénykemencében történik 1450-1550°C-on, ahonnan folyékony nyersvasat és salakot nyernek. Vaskihozatal 92 %, Na_2O veszteség 70 %.

– *Salak hűtése*

Az ívfénykemencéből kifolyó salakot, hűtődobon átvezetve lehűtik és lúgozzák. A szovjet üzemi kísérletek tapasztalatai szerint (36, 37) folyékony vas és önporló Ca-aluminát salak nehézség nélkül előállítható és így a salak aprítása lúgzás előtt elmarad. Önporlás mértéke: 90 %
Hűtési sebesség: 10 %/perc-1000°C-ig.

– *Salak lúgozása*

Szovjet és lengyel nagyüzemi tapasztalatok (36, 37, 38) valamint a magyar félüzemi és üzemi kísérleti adatok (40) állnak rendelkezésre, melyek a laboratóriumi kísérletek eredményeivel összhangban vannak (39).

A lúgzás két lépcsőben, ellenáramban 70°C-on, 60 perc tartózkodási idővel végrehajtható, 70 g/l– es Na_2O szóda oldat segítségével. Al_2O_3 kihozatal 79 %.

– *Szűrés-kovasavtalanítás*

A szűréssel a keletkezett Na-aluminátlúgot és cementgyártásra alkalmas ún. szürkeiszapot elválasztják egymástól. Az aluminátlúgot a Bayer-ágba történő visszaadás előtt itt is kovasavtalanítani szükséges az 1 g/l körüli SiO_2 tartalma miatt. A kovasavtalanítás műveletét ún. fehériszappal történő visszaoltással segítik elő, amit oltás és szétválasztás után az elegyelőkészítéshez visznek vissza.

A technológiai folyamat sémáját 13. ábra mutatja.

A fontosabb közbenső és végtermékek %-os összetétele a laboratóriumi kísérletek adatai alapján (%):

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Izz. v.
Vörösiszap	28	13,6	10,7	2,0	21,9	2,2	4,5	0,6	15,6
Önporlósalak	12	14,7	16,1	0,9	45,1	2,3	5,2	0,5	3,9
Szürkeiszap	10,6	7,6	18,5	0,7	43,8	0,5	5,0	0,2	12,4

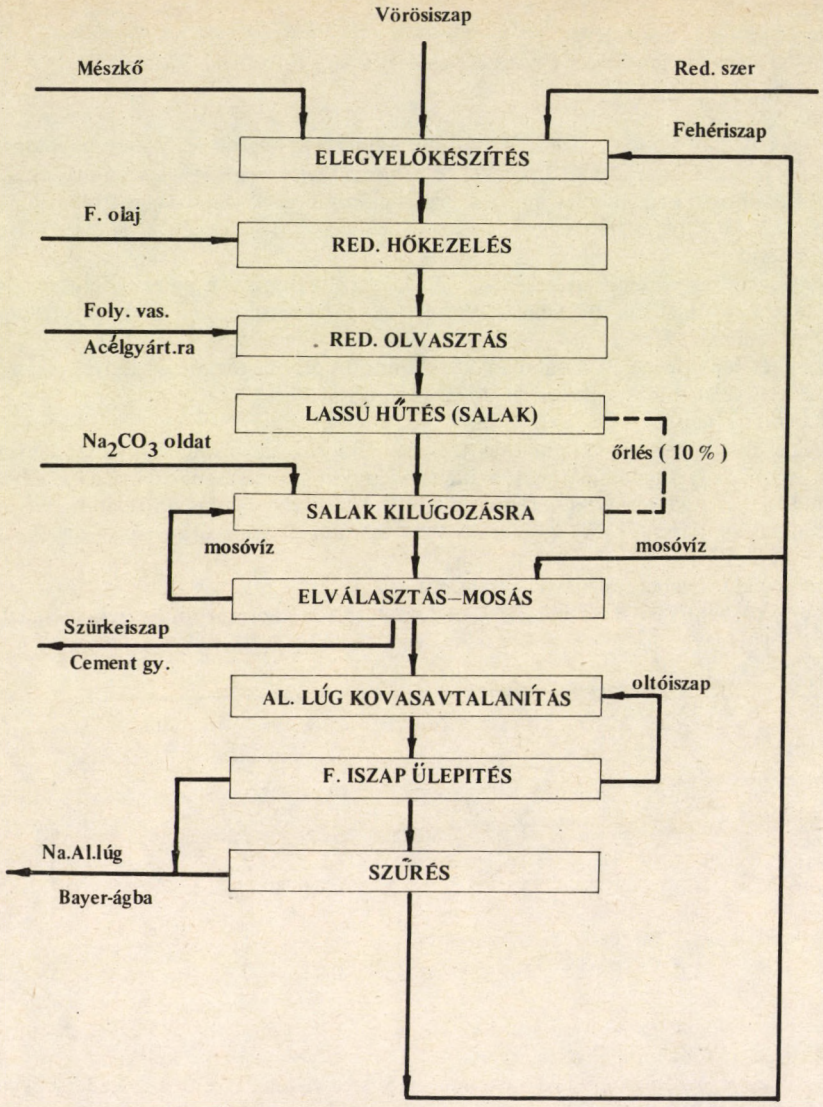
Nyersvas:	C	S	P	Si	V	Ti
	3,6	0,03	0,74	1,1	0,1	0,65 %

Az eljárás nagy előnye az 1-lépcsős hőkezelés, a kis S tartalmú vas, a közvetlen kilúgozható, törést nem igénylő Ca-aluminát salak, valamint külön zsugorító ág nem kell.
Hátránya, hogy a vörösiszap Na_2O tartalmát 1-3 %-ra redukálás előtt le kell csökkenteni és a kapott aluminátlúg magas Na_2CO_3 tartalmú, ami emeli a Bayer-ág szódaszintjét.

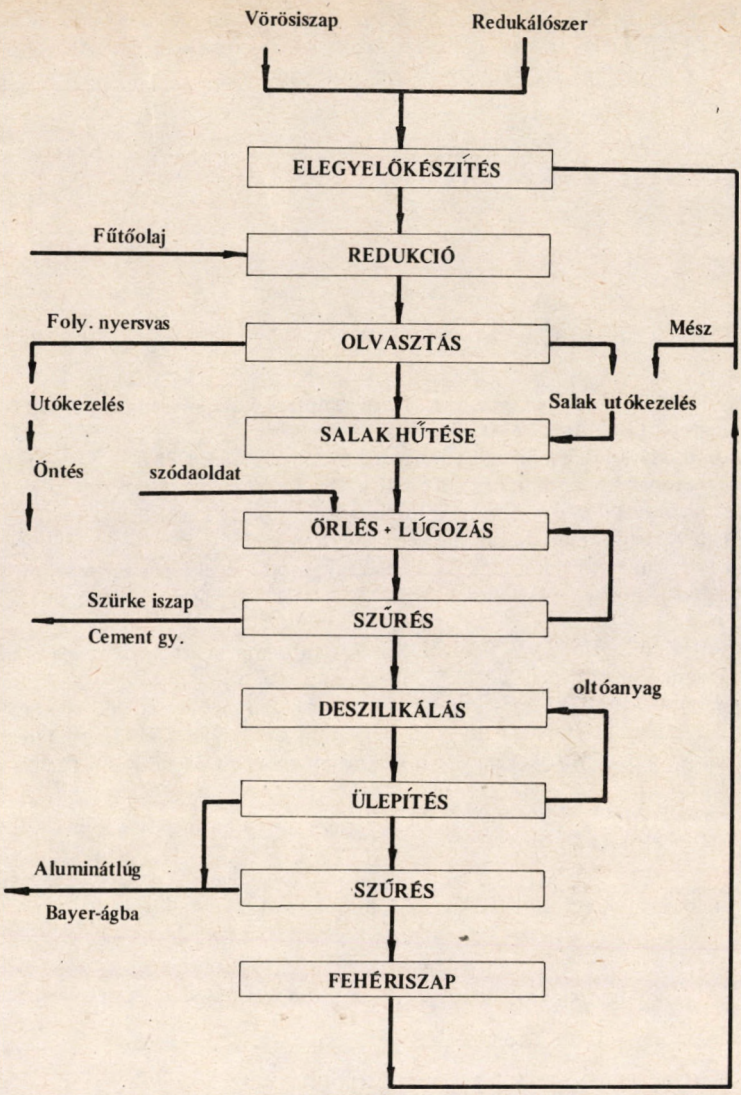
5.4. Folyékony vas és salak előállítása, az olvadt salak meszes utókezelésével

A módszer az olvadt salak meszes kezelését és vörösiszap redukálását elválasztja egymástól az Na_2O veszteség csökkentése céljából. Redukálásra kausztifikált vagy kausztifikálatlan vörösiszap is megfelel (41).

Az eljárás szerint (14. ábra) a vörösiszapot és redukálószert összekeverik, homogenizálják, és a redukáló forgó-dobkemencébe adagolják. Az anyag a redukció után olvasztókemencébe



13. ábra
Folyékonyvas és önporló Ca-aluminát salak előállításának technológiai sémája



14. ábra

Folyékony vas előállítása, salak meszes utókezelésével

kerül, ahol szétválik 1450-1550°C-on folyékony nyersvasra és olvadt salakra. A nyersvas utókezelés és öntés után acélgyártásra, az olvadt salak az ún. keverő-reaktorba lép ahová egyidejűleg égetett meszet adagolnak, az alábbi mólarányok szerint:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + Fe_2O_3 + 0{,}5\ TiO_2} = 2$$

$$\frac{CaO}{Al_2O_3 - Na_2O} = \frac{12}{7}$$

A CaO mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a meszes reakció eredményeként Na, C_{12}, A_7, C_2S, CT és a nem redukálódott Fe_2O_3-ból C_2F keletkezzen.

Laboratóriumi kísérletek alapján, ha porrá oltott meszet adagolnak a folyékony salakba a Na- illetve Ca-aluminát képződése nagy sebességgel megy végbe. A meszezett salak a továbbiakban hűtésre, szódaoldattal nedvesőrlésre, kilúgozásra és szűrésre kerül.

A nedvesőrlés golyósmalomban hajtható végre.

A kilúgozás a már ismertetett két lépcsős, ellenáramú módszerrel történik. A szűrés vákum-dobszűrőkkel történik, amikor Na-aluminátlúgot és cementgyártásra alkalmas ún. szürkeiszapot nyernek.

Az így kapott aluminátlúgot 1 g/l körüli kovasav tartalma miatt kovasavtalanítani szükséges a Bayer-ágba adagolás előtt.

Az eljárás laboratóriumi kísérletekre támaszkodhat, bár egyes szovjet szakértők szerint a SZU-ban nagyüzemben is kipróbálták. A Gabr.Giulini cég ugyancsak végzett félüzemi kísérleteket, de a salak és mész lassú keveredése miatt megnövekedett az adagidő és az Na_2O tartalom 40-70 %-a elillant (41).

Az eljárásnál várható Al_2O_3 kihozatal: 69 %

Na_2O " 36 "

Fe " 92 "

A fontosabb közbenső és végtermékek laboratóriumi elemzési adatai (%):

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Izz.v.
Vörösiszap	39,7	16,3	14,0	10,8	2,0	1,0	5,3	1,0	10,1
Olvadt-salak	3,0	34,0	30,7	17,3	4,2	1,7	7,2	1,4	1,4
Meszezett salak	1,2	19,9	20,7	8,9	44,5	0,8	4,0	0,6	0
Szükeiszap	1,6	4,4	24,0	1,2	52,2	1,2	4,9	0,1	10,5

Folyékony vas	C	S	Si	Mn	F	%
	1-3	0,7-1,2	0,3-0,6	0,1-0,4	0,7-1,4	

Az eljárás előnye, hogy a külön salak zsugorító ág elmarad. A vas S és P tartalma nagy (> 1 %), az Na_2O és Al_2O_3 kihozatalok kisebbek. Az aluminátlúg Na_2CO_3 tartalma a Bayer-ágba okoz problémát.

5.5 Folyékony vas és granulált salak előállítása – a salak szódás-meszes zsugorítása

Ez az eljárás az előzőekben ismertetett módszerek kombinációjának is tekinthető. A vörösiszapot forgó-dobkemencében redukálják (15. ábra) majd lángkemencében megolvasztják. A folyékony vasat a folyékony salaktól elválasztják és megfelelő utókezeléssel acélt gyártanak belőle (43). A megolvadt salakot lehűtik, majd szódával és mészkővel a már ismeretett módon zsugorító pörkölésnek vetik alá, hűtés és őrlés után a Na-aluminátot kilúgozzák és visszavezetik a Bayer-ágba. A szétolvasztás nagy hőigénye és a visszaoxidálódás elkerülése illetve csökkentése céljából a redukálószer mennyiségét 25 %-al növelik az eredeti rögösítő eljáráshoz képest.

A redukciós-hőkezelő lépcsőben az elegyösszetétel vörösiszap is redukálószer. Redukálószerként 25 % antraciot vagy 50 % ajkai szén használható a száraz vörösiszapra számítva.

A redukció hőmérséklete 1200-1300°C, az olvasztásé pedig 1400-1500°C.

A CaO távollétében (illetve, kismennyiségű 0,5-1,5 % CaO jelenlétében) a redukálószer és a magas hőmérséklet ellenére, az Na_2O veszteség viszonylag alacsony (> 15 %) marad.

A nyersvasat időnként csapolják, a salakot pedig folyamatosan távolítják el. Az Fe kihozatal 92 % körül van. A salakot lehütik, aprítják (őrlik), majd szódával és mészkővel zsugorítják 1200-1300°C-on. Zsugorítás előtt az elegyet a következő mólarányok szerint állítják be:

$$\frac{CaO}{SiO_2 + 0{,}5\ TiO_2} = 2$$

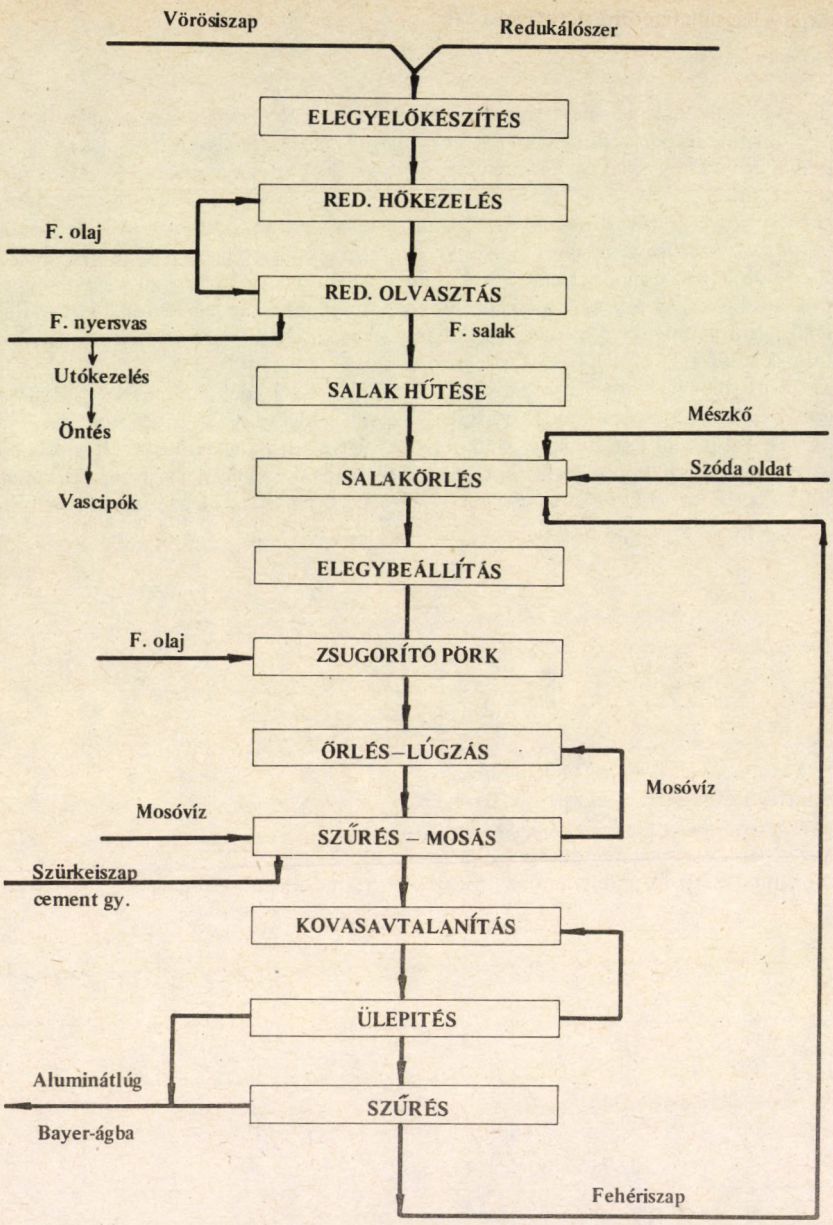
$$\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0{,}96$$

A lúgozás körülményei: 2 lépcsős-ellenáramú.
Az aluminátlúg kovasavtalanítása itt is szükséges.
Az eljárás Al_2O_3 kihozatala 84 %, Na_2O kihozatala 85 %.
A kilúgozott szürkeiszap cementgyártásra használható.
A laboratóriumi kísérletek alapján a közbenső és végtermékek összetétele (%):

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Izz.v.
Vörösiszap	39,7	16,3	14,0	10,8	2,0	1,0	5,3	1,0	10,1
Salak	3,0	34,0	30,7	17,3	4,2	1,7	7,2	1,4	1,4
Zsugorítmány	0,9	21,2	18,8	14,5	38,5	0,8	4,5	1,0	0,7
Szürkeiszap	2,7	6,7	25,0	2,2	49,7	2,6	6,4	0,1	4,7

Nyersvas:	C	S	Si	Mn	P
	1-3	0,7-1,2	0,3-0,6	0,1-0,4	0,7-1,4 %

Vörösiszap eredeti Na_2O tartalmára vonatkoztatva 68 % a visszanyert Na_2O, 83 % az Al_2O_3 és az eredményeket nagyüzemi kísérletek is igazolják.
Hátránya kétlépcsős hőkezelés-olvasztás nagy hőenergia igénye, valamint a vas magas S és P tartalma.



15. ábra

Folyékony vas és granulált salak előállítása a salak szódás-meszes zsugorítása

A nyersvas 4,0 % C-t, 2,7 % Ti-t és 2,1 % Si-t tartalmazott Az ilyen típusú nyersvastól átolvasztással és megfelelő adalékkal jó minőségű fém állítható elő.
A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint a salakban az Al főként $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, a Ti-TiC, a vas pedig FeO és Fe_3Si formában található. A salak lúgozásnál meszes deszilikálást végeztek, 200 g/l Na_2O koncentrációjú lúggal, 290°C-on autoklávban. A kapott aluminátlúg 54,6 g/l Al_2O_3-ot tartalmazott, az Al_2O_3 kihozatal 73-75 %-os volt.

A lúgozás utáni iszap összetétele:

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	RFF
6,7	17,0	9,3	49,4	7,1	2,2	0,7 %

Amint az eredményekből látható, a karbotermikus redukcióval kapott salak kilúgozása utáni iszap szelektív klórozásra alkalmas alapanyag, és meg van a $TiCl_4$ előállításának, valamint a klórozási maradékban a ritkafémek további dúsulásának a lehetősége.

Redukciós olvasztás brikettezett elegyekkel.
A brikettezéssel azonos eredményt kívántak elérni, mint a salakképző anyagokkal. Az olvasztási hőmérséklet csökkenése mellett a salak és fém egymástól jól elkülöníthető formáját kívánták kialakítani. A brikettezéshez kötőanyagként sörgyári iszapot és cukorgyári melaszt használtak 0,5 %-os mennyiségben. A brikettezési nyomás 15-30 atm. volt. A brikettezett anyagot 350-900°C-on előszárították.
Az elegyben 1000 g vasdús iszapra 9,5 g faszén jutott.

Salakösszetétel az red.olvasztás után:

Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	CaO	RFF
6,2	36,3	20,7	17,8	2,5	0,37 %

Nyersvas: Ti max. 0,05 %, Si max. 0,1 %, V max. 0,05 %.
A salak Al_2O_3 tartalmának lúgzásával a CaO adagolás következményeként sem a RFF, sem a TiO_2 tartalomban nem következett be dúsulás, viszont 81,5 %-os Al_2O_3 kihozatalt értek el.
Az iszap szeletív klórozásával, majd a klórozási maradék vizes kilúgozásakor kapott szilárd anyagrészben az RFF mennyisége elérte a 0,8-1,2 %-ot. Ezen az úton is az Fe, Al és Ti kinyerése mellett RFF-et %-os nagyságrendben tartalmazó koncentrátum birtokába juthatunk.

Összefoglalva megállapítható, hogy a különböző priometallurgiai vörösiszap feldolgozási eljárások gyakorlati megvalósítását a viszonylag nagy beruházási költség és energia-igényesség gátolja. A vasrögök nagyolvasztási feldolgozása metallurgiai problémát nem jelent, de jelentős P és S tartalma miatt a belőle gyártott acél önköltsége mintegy 15-20 %-al nagyobb a hagyományosnál (44).
A folyékony vasból fordított oxigénes eljárással megvalósított acélgyártás, már kedvezőbb eredményeket adott.

Eljárás száma	5.1	5.2
Képződő vas	Rögök	Rögök
Salak halmazállapota típusa	Képlékeny, nefelin +üveg.	Képlékeny NA és CA
Techn. lépcsők	1. Red. hőkezelés. 2. Mágneses szep. 3. Salakzsugorítás ($Na_2CO_3 + CaCO_3$) 4. Kilúgozás lúggal	1. Red. hőkezelés 2. Mágneses szep. 3. Kilúgozás szóda oldattal
Elegy-beállítás mólarányai	$\frac{CaO}{SiO_2 + 0{,}5\ TiO_2} = 2$ $\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0{,}96$	$\frac{CaO}{SiO_2+Fe_2O_3+0{,}5TiO_2} = 2$ $\frac{CaO}{Al_2O_3 - Na_2O} = \frac{12}{7}$
Zsugorítási Fe_2O_3	94	94
kihozatal % Al_2O_3	100	100
Na_2O	90	60
Zsug. Na_2O veszt. %	5	-
Lúgozási Na_2O	85	80
kihozatalok % Al_2O_3	84	70
Vörösiszapra Fe_2O_3	80+	80+
vonatkoztatott Al_2O_3	76	64
kihozatalok % Na_2O	68	44

+ 1 mm-nél nagyobb szemcseméretű vasrögök formájában.

fontosabb adatainak összefoglaló táblázata (45)

5.3	5.4	5.5
Folyékony Folyékony CA 1 Na_2O csökk. 2. Red. olv és zsug. $CaCO_3$-al. 3. Kilúgozás szóda-oldattal	Folyékony Folyékony, nefelin +üveg 1. Red. és olv. 2. Salak zsug. $CaCO_3$-al 3. Kilúgozás szóda-oldattal	Folyékony Folyékony, nevelin +üveg 1. Red. és olv. 2. Salak zsug. Na_2CO_3 és $CaCO_3$-al 3. Kilúgozás lúgoldattal
$\frac{CaO}{SiO_2+Fe_2O_3+0,5TiO_2} = 2$	$\frac{CaO}{SiO_2+Fe_2O_3+0,5TiO_2} = 2$	$\frac{CaO}{SiO_2 + 0,5\ TiO_2} = 2$
$\frac{CaO}{Al_2O_3} = \frac{12}{7}$	$\frac{CaO}{Al_2O_3 - Na_2O} = \frac{12}{7}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 0,96$
93	93	93
99	99	99
-	85	85
-	40	5
-	80	85
82	70	84
92	92	92
81	69	83
70	36	68

6. A vörösiszap ritkafém tartalma és hasznosítási lehetősége

6.1. A vörösiszap ritkafém tartalma

A Bayer-vörösiszap tartalmazza mindazon ritkafémeket, melyek a bauxit feltársa során nem vagy csak részlegesen oldódnak be a lúgfázisba. A ritkafémek feldúsulása a körfolyamat lúgfázisaiban a Ga és V kivételével nem tapasztalható, így a bauxittal bevitt ritkafém mennyiség zömében a vörösiszapba kerül, ahol koncentrációjuk a bauxithoz viszonyítva kb. kétszeresére emelkedik. A feltárás során a bauxit Ga tartalmának 70-80 %-a beoldódik, a lúgfázisból kiválasztható (pl. Ajka), a többi része a timföldbe és vörösiszapba kerül. A bauxit V-tartalmának mintegy 30 %-a oldódik be illetve tárolódik fel és a körfolyamat leghidegebb pontján kristályos V-P-F(AS) hármassó formájában válik ki, a többi a vörösiszapba, szódasóba és timföldbe kerül. A beoldódó kismennyiségű AS a vanádiumsóba izomorf helyettesítéssel beépülve távozik a rendszerből.

A műszeres elemzési módszerek fejlődése tette lehetővé, hogy ma már a vörösiszap ritkafém tartalmának nagy részét sikerült azonosítani és mennyiségileg meghatározni, és a körfolyamati mérlegeket felállítani.

A vörösiszap fontosabb ritkafém tartalmát összehasonlítva a Clarke-értékeivel a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat

Ritkafém vegyjele	Mennyisége Bauxitban ppm.	Vörösiszapban ppm.	Clarke (46) száma ppm.
Ga	30-50	20-30	19
Sc	30	55	10
Y	66	120	29
La	133	240	29
Ce	265	450	70
Pr	10	10	9
Nd	74	190	37
Sm	10	23	8
Gd	82	160	8
Mo	18	4	11
Zn	300-350	410	83
Cr	250-300	500-550	83
U	32	42	25
Th	30	50	13
Mn	540	-	1000
V	700	1000	90
Ti	13000	27000	4500

Megállapítható, hogy a vörösiszap ritkafém tartalma a földkéreg 16 km-es vastagságára vonatkoztatott ún. Clarke értékeknek többszöröse. A bauxitok 1000-1500 ppm. a vörösiszapok pedig 1500-2000 ppm. mennyiségű ritkafémet tartalmaznak, a vanádiumon és titánon kívül. A ritkafémek kinyerése szempontjából a timföldgyártás keretén belül így csak a vörösiszap jöhet számításba. Az adatok alapján a jelenlegi termelési szint mellett mintegy 2000 t/év mennyiségű ritkafém kerül a hányóra a vörösiszappal együtt.

6.2. A Ritkafém tartalom hasznosítási lehetőségei

A komplex feldolgozáshoz hozzátartozik a ritkafém kinyerése is, amennyiben az a gazdaságosságot javítja. A vörösiszap mint önálló ritkafém nyersanyagforrás, figyelembevéve az egyéb lehetőségeket mint monacithomok, importált kolafoszfát, piritpörk, meszesiszap stb. még hazai körülmények között sem lehet elsődleges. Csak az olyan megoldás jöhet számításba, mely a ritafém kinyerést össze tudja kapcsolni az Fe, Al_2O_3 és Na_2O kinyeréssel. A vörösiszap ritkafém tartalmának kinyerésére számos laboratóriumi szintű kísérlet történt hazai és külföldi viszonylatban egyaránt. A témában az ALUTERV-FKI végzett érdembeli kísérleteket, melyet az alábbi csoportosításban foglalunk össze:

- pirometallurgiai vörösiszap feldolgozási eljárások szekunder iszapjainak hasznosítása,
- vörösiszap savas kezelése,
- szelektív karbotermikus redukálási módszerek,
- vas kinyerés NH_4Cl-es módszerrel,
- klórozó illósítás és szelektív kondenzáció,
- szelektív biokatalitikus (baktériumos) lúgozás,
- redukálás után kapott salak kénsavas oldása és extrakciója.

6.2.1. A pirometallurgiai vörösiszap feldolgozás „szürke" iszapjának feldolgozása

A legkézenfekvőbb megoldásnak látszik a ritkafémek kinyerésére, valamelyik pirometallurgiai eljáráshoz kapcsolódni. A vas kinyerése, Na_2O és Al_2O_3 szódás-meszes zsugorítása és kilúgozása után kapott szürkeiszap azonban a sok CaO miatt nem dúsabb ritkafémekben mint az eredeti vörösiszap (14. táblázat).

14. táblázat

Komponens	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	Izz.v.
Vörösiszap	39	17	13	10	2	1,2	5,4	11
Szürkeiszap	6	6	20	2	50	2	5,5	10

Ha a szürkeiszapot H_2SO_4-al kezeljük akkor a salakalkotók szulfáttá alakulnak, melyből szelektív hidrolízissel a metatitánsav kiválasztható (47, 48). A hidrolízis azonban csak híg oldatban játszódik le, amelyből a többi szulfát elválasztása és a kénsav regenerálása gazdaságosan nem valósítható meg, és megszűnik a cementgyártási alapanyag termelés.

6.2.2 A vörösiszap salátromsavas kezelése

Az NSZK-ban megjelent irodalmi adatok alapján (49) meg van a lehetősége a vörösiszap gazdaságos feldolgozásának abban az esetben, ha Fe_2O_3 tartalma 45 % vagy efelett van. A hazai vörösiszapok ált. 36-40 % Fe_2O_3-at tartalmaznak, amit dúsítani szükséges. Az FKI (50) által kidolgozott módszer szerint a vörösiszapot híg HNO_3-al kezelik (HCl illetve H_2SO_4 alkalma-

$_2O_3$ is oldódik) miáltal az Fe_2O_3 60-70 %-ra, SiO_2 3-4 %-ra, a TiO_2 7-9 %-ra, a, a CaO 0,5-1,0 %-ra a ritkafém pedig 0,1-0,3 %-ra változik.
elés után a folyadék és szilárdfázist szűréssel választják el egymástól. Az elemk alapján a szűrletbe kerül a vörösiszap Al_2O_3 tartalmának 75 %-a, a SiO_2 max 1,0 %-a, a CaO 98 %-a, a TiO_2 5 %-a, a ritkafémnek pedig 50-55 %-a. dás a legjobb esetben is 60 %-ot ért el 70°C-on.
kafém tartalmának tovább dúsítását ioncserés (Varion KS gyanta) és extrakjajsav és vajsav) végezték. A módszerrel 70 %-os kihozatali hatásfokot értek párlása után a ritkafémek 1,5-3,0 %-os dúsulást értek el. A visszamaradó savörösiszap kezeléshez alkalmas, illetve műtrágyagyártáshoz felhasználható. an feldúsult vörösiszapot karbotermikus redukciós módszerrel dolgozták to-

karbotermikus redukálási módszerek
közvetlen karbotermoredukciós feldolgozása

etlen termoredukciós kísérleteire vonatkozóan számos adat áll rendelkezésre, nióban, mind Magyarországon, valamint az NSZK-ban sok kísérlet lebonyo- (3-10). Ezek többségénél a Fe, Al, és Na kinyerés volt a cél. A Szovjetunió- tek folytak a vörösiszap Ti tartalmának kohászati úton történő kinyerésére nkában a vörösiszap Sc tartalmának dúsítási kísérletével találkozhatunk (15). Metallurgiai és Dúsítási Intézetben lefolytatott termoredukciós olvasztási mos kemencében végezték 1600°C-on, faszén alkalmazásával. A redukciós yó salakhoz jutottak, a fém és salak egymástól könnyen elvált.
ele a következő volt: Al_2O_3 32,6 %, Fe_2O_3 7,3 %, SiO_2 24,1 %, TiO_2 10,8 F 0,2-0,23 %, Nyersvas összetétele: 0,016 %, Ti, 0,08 %, Si, és 3,09 % C.
le kedvező, a salaké már kevésbé, mivel a 32-33 %-os Al_2O_3 tartalom mellett vekedett, ami a salak lúgozásánál problémaként jelentkezett. A salak autoklácsak akkor értek el 80-89 %-os Al_2O_3 kihozatalt, ha a SiO_2-nek megfelelő t adagoltak a rendszerbe.
is lúgozási körülményei: 200 g/l Na_2O tartalmú lúg, CaO : SiO_2 = 1:1, hőmér- 20 perc, folyadék-szilárd arány = 5,6:1, lúg összetétel a lúgzás után: Na_2O_k = 58,5 g/l. Al_2O_3 kihozatal: 84 %.
ap összetétel: Na_2O 14,6 %, Al_2O_3 5,7 %, Fe_2O_3 6,9 %, CaO 21,4 %, TiO_2 %, RF 0,22 %.
kényszer miatt ezen az úton további dúsulást az RFF-ben elérni nem tudtak. eldolgozása (pl. halogénmetallurgiai úton) sem látszik célszerűnak, mert a entráció mellett a 21-22 %-os CaO tartalom nagy klórveszteséget okoznak. ili kilúgozása pedig az Al_2O_3 kihozatalt csökkenti le. Mész nélkül az alumientrációja max. 24-25 g/l-re alakult.
zvetlen karbotermikus redukciója nem adott olyan eredményt, mely lehető és Al_2O_3 kinyerése mellett a Ti és RFF-ben dús termék előállítását.

kció a vörösiszap salétromsavas kezelése után kapott vas és titándús termék-

sel kapott vasdús vörösiszap Na_2O, CaO, SiO_2 tartalma igen kicsi, ezért ezek, váró hatása már kevésbé számottevő. A feldolgozás technológiai sémáját a A termoredukciós olvasztásokhoz felhasznált vörösiszap összetétele a kö-

SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O max	RFF
3,1	74,3	8,0	9,8	0,82	0,30	0,11 %

Fenti anyaggal a következő karbotermikus redukciós kísárletsorozatot hajtották végre:
– olvasztás szóda-adalékkal,
– olvasztás CaO-adalékkal,
– olvasztás bóroxid (B_2O_3)-adalékkal,
– olvasztás salakképző adalék nélkül (600-1700°C-on),
– olvasztás salakképző adalék nélkül, előzetes brikettezéssel 1650°C-on.

Olvasztás szóda-adalékkal.

Az elegy elkészítéséhez 437 g vasdús iszapot, 63 g faszenet, 105 g vízmentes Na_2CO_3-at használtak fel. Az olvasztás hőmérséklete 1500°C. A kísérlet eredménye olyan salak volt, melynek összetétele:

Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	SiO_2	RFF
8,6	29,3	26,4	1,7	16,9	13,7	0,22 %

A nyersvas 4,56 % C, 1,8 % Ti, és o,9 % Si-t tartalmazott. Salakképző adalékként Na_2CO_3 azért kellett, hogy a lúgozási műveletnél hasznos alkotóként szerepeljen, ugyanakkor a salak és fém elkülönülését elősegítse.

A salak röntgendiffrakciós vizsgálata azt mutatja, hogy az alumínium NAS, a Ti titánkarbid formájában van a salakban. A 290°C-on végzett, nátronlúgos feltárási kísérlet 48,5 %-os Al_2O_3 kihozatalt eredményezett. A kapott iszap összetétele lényegében nem változott és az Na_2O kivételével a TiO_2 és RFF. mennyisége nem növekedett. A redukciónál nagymértékű Na_2O elillanást illetve veszteséget tapasztaltak.

Olvasztás CaO-adalékkal.

Az elegyhez csak olyan mennyiségű CaO-t adagoltak, hogy elegendő legyen a CaO SiO_2 vegyület kialakulásához. Az 579 g elegyből 156,5 g nyersvasat és 199 g salakot kaptak.

Salakösszetétel:

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	C	RFF
50,7	24,3	10,5	14,8	9,2	3,2	0,18 %

A salak és nyersvas nehezen volt elkülöníthető.

16. ábra.
Almásfüzítői vörösiszap HNO_3-as kezelésének és termoredukciós feldolgozásának sémája.

Vörösiszap
Híg HNO_3-as kezelés (Sz : F = 1:10)
Szűrés – mosás (pH : 4-ig)

HNO_3-as oldat
Ioncsere-extrakció

Bepárlás
RFF : 1,5-3,0 %

Iszap

Fe_2O	Al_2O	SiO_2	TiO_2	CaO	RFF %
64,3	9,8	3,1	8,0	0,8	0,11

Redukáló olvasztás faszénnel

Salak %						*Nyersvas %*		
Adalék	Fe_2O_3	Al_2O	SiO_2	TiO_2	CaO	RFF	C	Si	Ti
CaO	59,7	22,8	9,7	11,7	8,7	0,18	3,1	0,08	0,01
Na_2CO_3	39,1	29,7	13,3	16,8	1,7	0,22	4,6	0,41	1,07
B_2O_3	8,9	35,8	14,7	13,3	2,2	0,28	3,1	1,06	1,02
-	5,2	45,6	6,9	36,7	1,8	0,57	3,9	2,11	2,65
Brikett	6,1	36,3	17,8	20,7	2,5	0,36	-	0,10	0,05

Autoklávos kilúgozás

Aluminátlúg

összetétele a salaktól függően változó

Al_2O_3 kihozatal

Salakképző nélkül: 73 %

Brikettezettből: 84,1 %

Iszap

RFF: 0,8-1,2 %

Klórozás

Maradék
RFF: 1,9-2,5 %

Desztillátum
Kloridok

A salak röntgendiffraktometriás és petrográfiai analízise szerint a nátronlúgos kilúgozás nem hozott megfelelő eredményt. A további feldolgozás sem célszerű.

Olvasztás bóroxid-adalékkal.
A B_2O_3 adalék megválasztás célja, hogy az olvasztáskor keletkező fém és salak jól elkülöníthetővé váljék, az Al_2O_3 kilúgozásakor az adalék ne befolyásolja negatív irányba az eredményeket. A rendelkezésre álló vasdús vörösiszaphoz növekvő mennyiségben adagoltak B_2O_3-at, megállapították az optimális szükségletet, mely 12 %-nak adódott.

Olvasztás utáni salakösszetétel:

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	B_2O_3	CaO	RFF
8,1	37,0	8,9	18,1	21,6	2,8	0,27 %

Redukciós olvasztás salakképző nélkül 1600-1700°C-on
Az 1600°C-on végzett kísérlet termékei, a salak és fém rosszul különültek el. A vas elválasztásához a salaktól mágneses szeparációt alkalmaztak.

Salakösszetétel:

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	RFF
37,0	25,3	13,9	20,7	1,1	0,26%

A nyersvas 0,6 % Si-ot és 2,2 % Ti-t tartalmazott.
Az 1700°C-os olvasztásnál már jól elkülönülő fém és salak olvadékot kaptak.

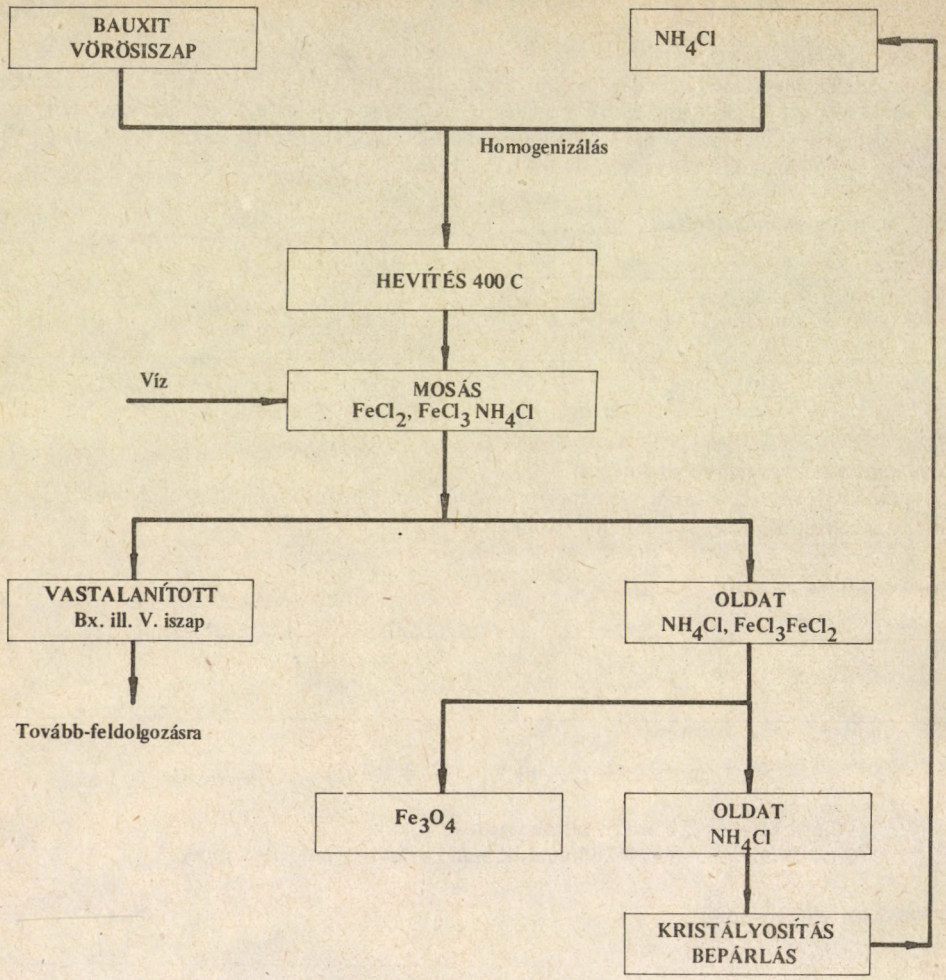
Salakösszetétel:

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	szabad C	kötött C	RFF
5,2	45,7	6,9	36,7	1,8	3,2	5,8	0,57 %

6.2.4. A vastartalom kinyerése ammóniumkloridos módszerrel

Az ALUTERV-FKI által a bauxitok vastartalmának kinyerésére kidolgozott eljárás alkalmasnak látszik a vörösiszap vastartalmának kinyerésére is, miáltal a titán és a többi ritkafém erősen feldúsul.

Az eljárás szerint a bauxitot illetve vörösiszapot szilárd HN_4Cl-al bensőleg elkeverik, a keveréket 400°C körüli hőmérsékleten tartják, amikor az NH_4Cl HCl-re és NH_3-ra disszociál miköz-



17. ábra
A bauxit illetve vörösiszap NH_4Cl-os vastalanításának elvi sémája

ben vaskloridok képződnek. A képződő kloridok közül az $FeCl_3$ részben kidesztillál, az $FeCl_2$ pedig vízzel kimosható alakban marad vissza.

A kidesztilláló $FeCl_2$-at ammóniás oldatban nyeletik el, melyet a mosáskor kapott $FeCl_2$-$FeCl_3$ tartalmú oldattal elegyítve, melegen magnetit csapódik ki.

A magnetit leválasztása után a regenerált NH_4Cl az oldatból kikristályosítható. Igy az NH_2Cl-t körfolyamatban tarthatjuk.

Megállapították (63, 64), hogy a reakció folyamatosan fenntartható, az NH_2Cl veszteség < 2 %, az optimális hőmérséklet 400°C körül van és a vörösiszap: NH_3Cl = 1:2 keverékaránynál 0,5-1 óra alatt a vasoxid tartalomnak 8-90 %-a eltávolítható.

A keletkezett vasoxidot, mint kémiai vegyszert vagy mint kiváló kohászati alapanyagot lehet értékesíteni.

A vastalanított bauxit ill. vörösiszap TiO_2 és egyéb ritkafém tartalma jelentősen feldúsul és megfelelő eljárás tovább feldolgozása esetén értékes alapanyag lehet. Az elejárás elvi sémája a 17. ábrán található.

6.2.5. Klórozó illósítás és szelektív kondenzáció

Az ércek és ipari melléktermékek (hulladékok) kis koncentrációjú színes illetve ritkafém tartalmának nagyhőmérsékletű klórozó illósítása a halogénmetallurgiának az utóbbi évtizedekben részletesen tanulmányozott, feleleventett területe. Lényeg, hogy a különböző fémoxidok kloridképző hajlama egy adott hőmérsékleten eltérő, szabadenergia különbséggel deffiniálható. Néhány gyakoribb elem klorid-affinitási sorát és a kloridok forráspontját 15. táblázat mutatja.

15. táblázat

Klorid képződési affinitás oxidból 800°C	1300°C	Kloridok forráspontja °C	
Pb	Cu	$CuCl_2$	1690
Cu	Pb	$PbCl_2$	954
Zn	Zn	$ZnCl_2$	732
Co	Co	$CoCl_2$	1050
Sn	N	$SnCl_4$	114
Ni	Sn	$NiCl_2$	973
Fe	Fe	$FeCl_3$	319
Ti	Ti	$TiCl_4$	136
Ge	Ge	$GeCl_4$	84
Al	Al	$AlCl_3$	183
Si	Si	$SiCl_4$+	58
S	V	SCl_2+	59
V	P	VCl_4	164
P	S	PCl_3	76

+Ebben a folyamatban nem keletkeznek, helyettük SO_2 illetve VOCl képződik.

A fémoxidok affinitása klórhoz alulról felfelé növekszik. A különböző fémoxidok keverékében is nagyobb affinitású oxid legelőször és mennyiségileg kloriddá alakul, még mielőtt a sorozatban következő reagálni kezd.

A forráspont eltérés alapján az egyes illósodott klórvegyületek, pl. szelektív kondenzáció útján vagy tisztaságban elkülöníthetők egymástól.

A klórozószerként az újabb termodinamikai és reakciókinetikai vizsgálatok szerint a Cl_2-gáz a legalkalmasabb. Hazai vonatkozásban a Bányászati Kutató Intézet (51) végzett laboratóriumi kísérleteket bauxitok V és Ti tartalmának klórozó illósítására. A kísérletet 100 % Cl_2-gáz atm.-ban végezve 750°C-on az egyes elemek illósodási %-ai a következők voltak iszkaszentgyörgyi bauxit esetén:

V	Fe	Ti	Al	Si
97	75	25	26	32

A fehérszínű klórozott maradék összetétele:
Al_2O_3: 75-81 %, SiO_2: 3-4- %, Fe_2O_3: 3-4 %, továbbá a Ti és RFF tartalom is feldúsult.

A módszer bauxit és vörösiszap helyett vasban szegény, titánban, vanádiumban és ritkafémekben gazdagabb iszapok tovább-feldolgozására látszik alkalmasabbnak.

6.2.6. Szelektív biokatalitikus (baktériumos) lúgozás

A ritka és szórványfémek valamint az urán baktériumos lúgozásának kérdéseivel ALUTERV-FKI (52) foglalkozik. Megállapításuk szerint a baktériumos vas (III)-szulfát hatására a ritkafémek beoldódása többszörösére növekszik. A baktériumok a fermentek egész sorával rendelkeznek, amelyek átalakítják a szubsztrátok molekuláját és velük szubsztrát-ferment komplexet alkotnak. Ezáltal lecsökkentik a különböző reakciók aktíválási energiáját és így azok többszörös sebességgel mennek végbe. A körülmények pH, hőmérséklet, koncentráció stb. helyes megválasztásával a ritkafémek kioldása szelektívvé tehető.

Az eljárás során, mint a 4. pontban már bővebben leírtuk a vörösiszaphoz Thiobacillus ferrooxidáns tenyészettel feloxidált vas (III)-szulfát oldatot adnak két lépcsőben.

Az első lépcsőben, mintegy 4,2-4,6 pH-ig a Na_2O-t nyerjük ki 90-96 %-os kihozatallal, 60-100 g/l-es Na_2SO_4 oldat formájában.

A második lépcsőben, mintegy 1,5-2,2 pH között az Al_2O_3 65-70 %-át és a ritkafémek 25-50 %-át nyerik ki.

A visszamaradó vörösiszapban az Fe_2O_3 tartalom 60-70 %-ra dúsul, a TiO_2 5-8 %-ra, mig a V_2O_5 0,3-0,4 %-ra. A kísérletek a megfelelő tisztaságú termékek előállítására, illetve eljárás gazdaságosságának növelésére tovább folynak (53).

6.2.7. A vörösiszap komplex hasznosítása a redukálás után kapott salak kénsavas oldásával és az azt követő extrakcióval (67)

A 30-35 % nedvességtartalmú iszapot a szükséges adalékanyagok hozzákeverése után brikettezik. A briketteket megfelelő mennyiségű dolomit és darakoksz hozzáadásával nagyolvasztóban illetve villamoskemencében redukálják 1800°C hőmérsékleten.

A nyersvas kémiai összetétele (%):

C	Mn	V	Cr	Ti	Ni	Si	S
3,8-4,5	0,3-0,8	0,2-0,3	0,2-0,4	0,1-0,3	0,2-0,25	0,4-3,0	0,012-0,1

A kéntartalom és a többi elem redukálódásának mértéke a salak bázikusságától is függ. Az olvasztásnál keletkezett salak tégla és más építő anyag, valamint cement gyártására is felhasználható.

A kemencéből kifolyó salakot kifolyás közben szemcsézik, saválló reaktorba szállítják, és 30 %-os H_2SO_4 oldattal lúgozzák. A lúgzást a TiO_2hidrolízisének megakadályozása céljából savfelesleggel végzik 80-90°C hőmérsékleten, 30-60 percig. Az oldhatatlanul visszamaradt salak részt szűréssel vagy ülepítéssel választják el,a nyers foszfát liszt hozzáadagolásával szuperfoszfát műtrágya előállítására használják fel. A kénsavas oldatot meghatározott pH értékeknél oldószerrel (5 % Di-2-etilhexil-foszforsavat és etilhexanolt tartalmazó kerozin) extrahálják.

Az első extrahálási szakaszban a titánvegyületeket, és egy sor más elemet (ritkafémet), a második illetve harmadik extrahálási szakaszban pedig vaspigmenteket és alumíniumszulfátot állítanak elő. Az eljárás sémái 20, 21, 22, ábrákon láthatók.

7. A vörösiszap egyéb irányú felhasználási lehetőségei

7.1. A vörösiszap felhasználása téglagyártásra

A vörösiszap tárolási és környezetvédelmi problémái késztették a szakembereket, hogy foglalkozzanak a várösiszapból történő tégla, tetőfedőcserép, vázkerámiák és falburkoló-csempe előállításával. A téglagyártást az NSZK-beli Giulini cég és ausztrál szakemberek megoldották és módszerüket szabadalmaztatták (54). Hazai vonatkozásban az ALUTERV-FKI és a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szilikátipari Tanszéke foglalkozott a kérdés megoldásával eredményesen. Az eljárás lényege, hogy a vörösiszap eredeti 40-50 %-os tapadónedvességét 10-30 %-ra állítják be, majd 20-40 %-ban különböző anyagot, homokot esetleg erőművi pernyét stb. kevernek hozzá, homogenizálják, csigaprésen téglákká alakítják és a hagyományos módon szárítják és égetik. Laboratóriumi kísérletek alapján a szárítási és égetési zsugorodás 5-8 %. A téglák vízfelvevő képessége 30-40 % almásfüzítői meszezett vörösiszapból végzett laboratóriumi kísérletek alapján (55) a vörösiszapban található $CaCO_3$ szemcsék okozhatnak problémát, mivel beoltódva a tégla repedését okozhatják. A téglák szilárdsága felülmúlja a hagyományos nyersanyagokból készült téglákat, azért magasabb házak építésére is alkalmas. Szinte megegyezik a vörösiszap színével. Az Na_2O tartalom a kiégetés során olyan vegyületekké alakul át, mely a tégla nyomószilárdságának növekedéséhez vezet, és az időjárással szemben ellenállóbbá teszi (55). *Összefoglalva:* a laboratóriumi eredmények kedvezőek nagyüzemi kísérletek lefolytatásához. A vörösiszapból történő téglagyártás másik módszere lehet a mésszel történő trassz-kötés kialakítása és téglákká préselése 100-200 atm. nyomáson. A hidraulikus kötőanyagok kialakulnak és égetés így nem szükséges.

A gazdaságos gyártást azonban gátolhatja vörösiszap illetve adalékanyagok beszerzési és szállítási költsége és a téglagyárak ragaszkodása a hagyományos nyersanyagokhoz. A hányókon tárolt vörösiszap potenciálisan nagyobb értéket képvisel a jelenlegi téglagyári anyagoknál.

7.2. A vörösiszap cementipari hasznosíthatósága

Számításba jöhet a vörösiszap mint cementgyártási adalékanyag is (56). Nagy hematit (Fe_2O_3) tartalmánál fogva jó segédanyag a klinker-zsugorításnál. A cementgyártás során a hidraulikus fázisok (klinkerásványok) C_3A és C_4Af képződését szabályozza. Szulfátkorrózióálló cement előállítása esetén az Al_2O_3 modulust a hagyományos 1,2-1,4 értékről 0,6-ra csökkentik le.

Duzzadó cement előállítása esetén a vörösiszapot szállóporral keverve szárítják, granulálják, majd forgódobos kemencében hőkezelik. Az így előkészített anyagból mintegy 450 kp/cm^2-es nyomószilárdságú duzzadó cement állítható elő. A cement időállósága még további vizsgálatokat igényel. A Tatabányai Cementmű és az Almásfüzítői Timföldgyár is foglalkozott a vörösiszap

cementipari hasznosításával. A kísérletek során a vörösiszapot néhány %-nyi mennyiségben adagolták az elegyhez a piritpörk helyettesítésére. A kísérletek mintaanyagát a SZIKKTI minősítette. A nagyüzemi kísérlet és a minták laboratóriumi minősítési vizsgálatai alapján különösebb nehézségeket nem okozott a vörösiszap felhasználása. Az 1-es aluminát modulusú elegyből több célú, 500-as minőségű Portland-cementet sikerült előállítani. A klinkerégetés során az alacsonyabb olvadáspont miatt bekövetkező nagyobb olvadék fázis következtében nagyobb a tapadékképző hajlam a kemencében és a klinker nehezebben őrölhető. Mindezek ellenére nem látunk akadályt a vörösiszap ilyen irányú hasznosításának. A gyakorlati megvalósítást gátolja, hogy a keletkező vörösiszapnak csak részleges felhasználását teszi lehetővé, továbbá a vörösiszap szállítási költsége.

7.3. A vörösiszap felhasználása útépítési célokra

A vörösiszapot jól fellehet használni töltőanyagként az útépítési célokra alkalmas bitumenes masszák előállításánál is (57). A kiégetett vörösiszapot oltott mésszel kezelik, majd egy speciális szárító eljárással aktivizálják. A módszer gazdaságos megoldásnak bizonyult. 1963 óta a VAW-együttműködve az építőanyag iparral és az Építőanyag Kutató Intézettel – útépítési célokra alkalmas vörösiszapot használ fel. A megépített kísérleti utak tapasztalatai alapján a „Vörös tölteléknek" a mészkővel szemben figyelemre méltó előnyei vannak.

Az Asztaltútépítő Vállalat hazánkban is megkezdte a laboratóriumi kísérleteket a vörösiszap útépítési célokra történő felhasználására.

7.4. A vörösiszap felhasználása vízderítési célokra alkalmas ülepítőszer gyártására

Az NSZK-beli Giulini cég a vörösiszapból vízderítési célokra alkalmas ülepítőszert gyárt „ferrifloc" néven (58). Ez az anyag zömében vas és alumíniumszulfátból, pozitív töltésű, nagy molekulájú fémhidroxo-komplex vegyületekből áll, amelyek a negatív töltésű szennyezőanyag molekulákat magukhoz ragadva nagy szemcséket képeznek, s a vízből kiválnak csapdék formájában.

7.5. Gáztisztító-massza és vörösfesték gyártására történő hasznosítás

A Bayer-iszapban levő vasoxidok a viszonylag kis fajlagos felület és ásványtani modifikáció miatt közvetlenül nem alkalmas gázok, pl. H_2S megkötésére.

A szódás illetve szódás-meszes pirometallurgia zsugorított és lúgozott vörösiszapja már jó gázmegkötő tulajdonságokkal rendelkezik. A vörösiszap vasoxidja a pirogénes hőkezelést követő kilúgozáskor nagy felületi aktivitással rendelkező vashidroxiddá alakul át.

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

$$2NaFeO_2 + 4H_2O = 2NaOH + 2Fe(OH)_3$$

Az eljárást a német Löwig testvérek szabadalmaztatták mint lúggyártási eljárást. A gáztisztító massza „Lux massza" néven került forgalomba.

A Fémipari Kutató Intézet (FKI) módszere szerint (65), ha a vörösiszaphoz a szóda-pirogénes hőkezelés előtt adagolunk néhány % NaCl-t és $NaNO_3$-at még hatékonyabb gázmegkötő massza állítható elő.

Módszerük alapján az Óbudai Házgyár huzamos időn keresztül gyártott gáztisztító masszát, mely tökéletesen kielégítette az igényeket.

A vörösiszapból vörösfesték is gyártható, de a benne levő Na_2O miatt erre a célra a bauxitok felhasználása került előtérbe.

7. 6. Füstgázok SO_3 tartalmának megkötése vörösiszap segítségével

A módszer a vörösiszap hasznosításának problémáját összekapcsolja a környezetvédelemmel. Lényege, hogy a vörösiszaphoz kismennyiségű (10 %) oxidáló ágenst, urkuti oxidos mangánércet keverve, habkolonnás lúgozásnál az SO_2 katalitikus oxidációja lejátszódik és az így keletkezett kénsav a vörösiszap alkalitását közömbösíti, és egy részét – elsősorban szodalit tartalmát – oldja, miközben a füstgáz SO_2 tartalmának túlnyomó része szulfátok formájában megkötődik.(19.á)

Igy a vörösiszap Al_2O_3 tartalmának egy része oldatba kerül, s valamilyen formában értékesíthetővé, míg a lúgozási maradék megnövekedett vastartalma és alkalitásának csökkenése révén kohászatilag előnyösebben felhasználható termékké válik.

A laboratóriumi méretű elárasztásos habkolonnával végzett vörösiszap kilúgozási eredményeket a 16. táblázat tartalmazza (66).

16. táblázat

		A	B	C
Habkolonna				
zagyterhelés	ml/h.	250	500	1000
zagysűrűség	g/l	75	57	40
Feladott gázmennyiség	l/h	900	900	900
Belépő SO_2 koncentráció	tf %	0,32	0,38	0,39
lúgzási hőmérséklet	°C	66,2	68,9	69,0
Fe_2O_3 kihozatal	%	91,9	84,3	93,8
Fe_2O_3 tartalom növekedés a lúgzási maradékban	%	21,6	10,1	15,8
Al_2O_3 kioldás	%	60,5	42,1	46,8
Na_2O kioldás	%	99,0	97,9	97,9
lekötött SO_2	%	95	86,3	95
SO_2 feladás	g/Nm^3 gáz	15,55	34,00	37,10

8. A vörösiszap tárolása és környezetvédelmi problémái

8.1. A vörösiszap tárolása és problémái

Mivel a vörösiszap gazdaságos feldolgozása még nincs megoldva, mint hulladékanyagot tárolni szükséges. A vörösiszap tárolása viszonylag nagy mennyisége miatt állandóan fokozódó tehertétele a Bayer-rendszerű timföldgyáraknak.

A tárolás történhet mesterségesen létrehozott 6-8 m magas földgátakkal körülvett tavakban (medencékben), vagy hegyes vidéken völgyzárógát létesítésével. Közvetlen tengerparti timföldgyárakkal rendelkező országos (pl. Görögország) a vörösiszapot a tengerbe engedik, a vízszintje alá nyuló 1-2 km-es hosszúságú csővezetékeken.

Az utóbbi években néhány országban a hatóságok megtiltották a tengerbe illetve folyókba engedést, és a szárazföldön történő tárolásnál is szigorú környezetvédelmi előírásokat adtak ki. A tárolási kapacitás állandó biztosítása-gátakkal ellátott iszapterek építése jelentős többlet költséget jelent a timföldgyártásban.

– 1 m^3 tárolótérfogat jelenleg 30-80 Ft attól függően, kell-e vízzáróréteg vagy alagcsövezés kialakítása a talajszennyezés elkerülése céljából. A talaj és talajvíz szennyezésének megakadályozása miatt egyre inkább az utóbbi drágább megoldások kerülnek előtérbe.
– Jelentés nagyságú mezőgazdaságilag megművelhető területeket köt le. A hazánkban (Ajkán, Almásfüzítőn, Mosonmagyaróváron) tárolt kb. 10 millió t vörösiszap, 5 m-es rétegvastagságot, és 1,5 g/cm^3-es fajsúlyt véve alapul, mintegy 250-300 ha (2,5-3 millió m^2) területet foglal el a mezőgazdaságtól. A rekultivációs kísérleteket talajmechanikai okok nehezítik. Megfelelő vastagságú (20-50 cm) földréteggel történő befedés esetén füvesíthető illetve egyéb mezőgazdasági célra felhasználható.

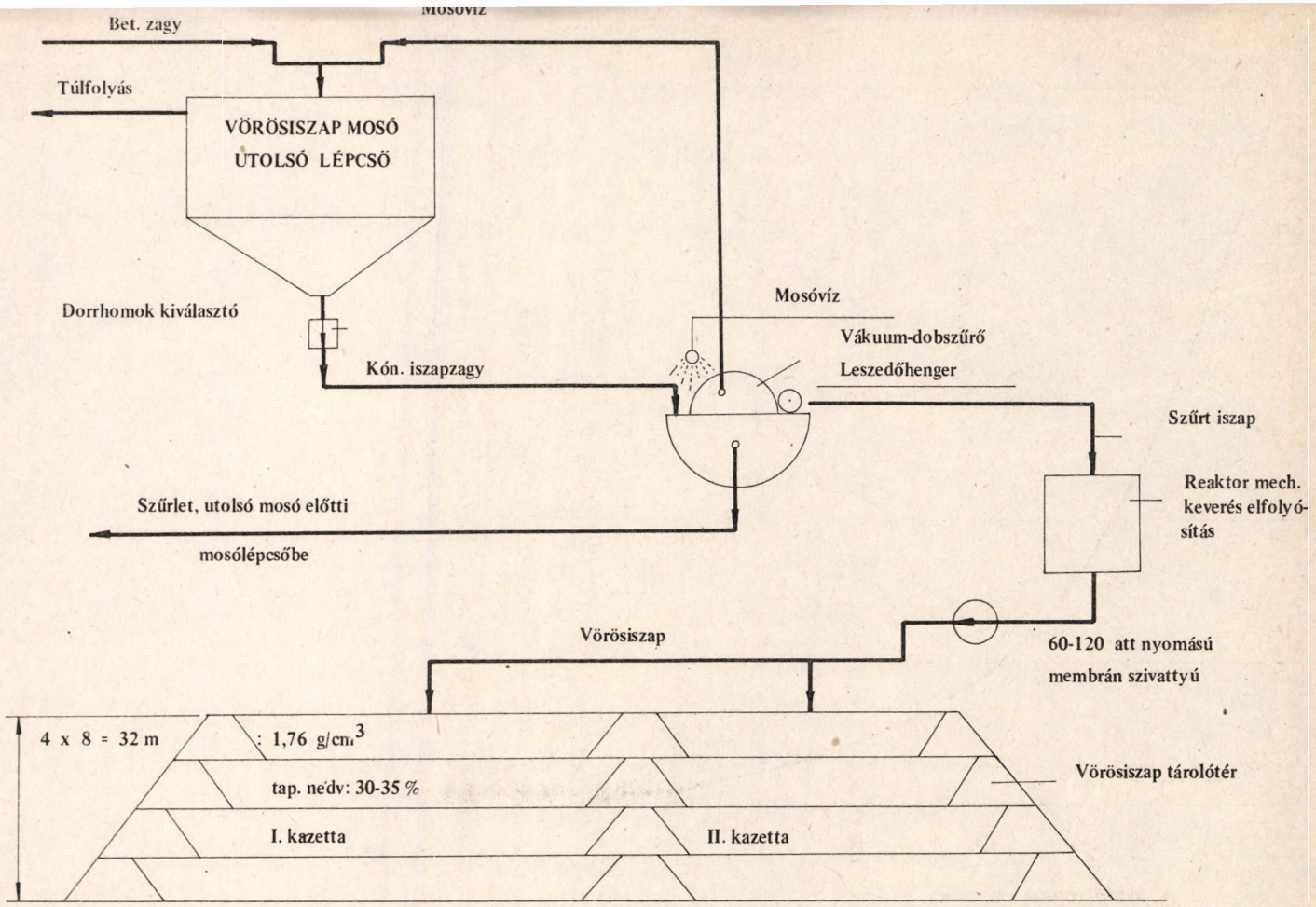
A vörösiszaptároló tavaknak feltöltés után, csak a teteje szárad ki, de alsóbb rétegekben a vörösiszap a földdel jó vízzáró réteget alkot és megőrzi 40-60 %-os tapadó nedvességét. Az Almásfüzítői Timföldgyár tároló tavainak felülete kb. 60 %-ban kiszáradt, a többi returvízzel (6-8 g/l öNa_2O) fedett, és időszakosan kisebb mértékű utántöltésekre még alkalmas (59).

Újszerű vörösiszaptárolási megoldást fejlesztettek ki az NSZK-beli Giulini-KraussMaffei cég szakemberei (18. ábra). módszerük lényege a következő (60):

A cég Ludwigshafen-i üzemében a vörösiszapzagyot a 2-es mosólépcső után 200-250 g/l szilárdanyag tartalom mellett leszedőhengeres, vákuum-dobszűrőkön szűrik.

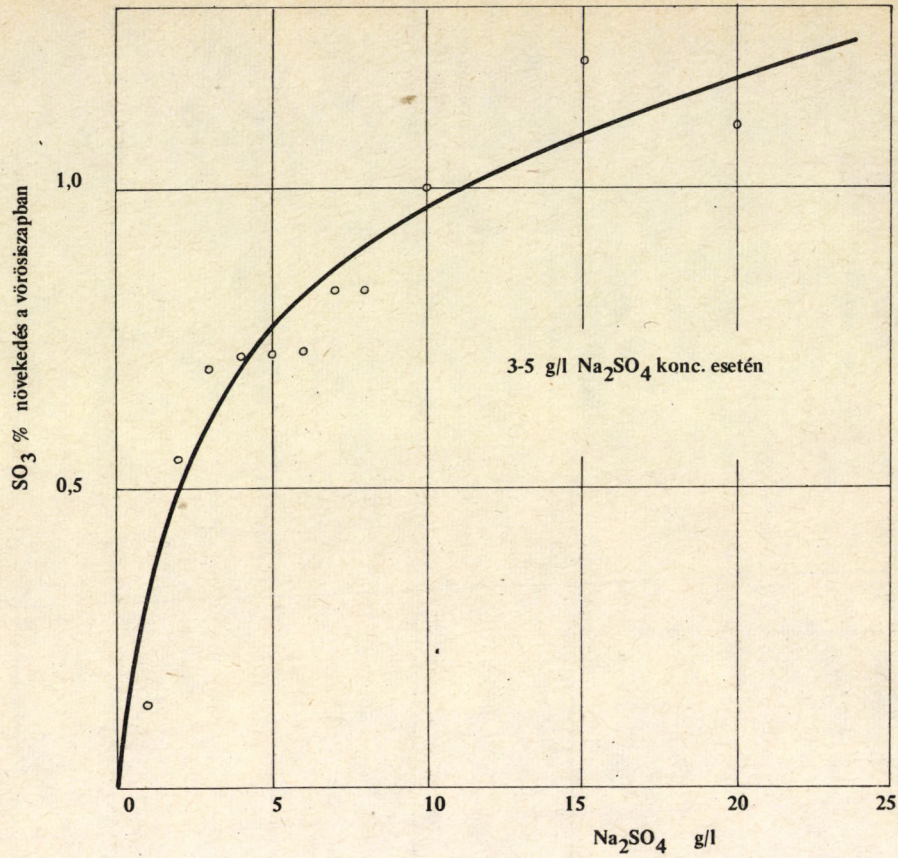
A szűrt, 38-40 % tapadó nedvességű, 0,5 % oldható Na_2O tartalmú iszapot szállító csigával az ún. „reaktorba" továbbítják, ahol mechanikai energia (keverés) segítségével elfolyósítják ill. folyékonyságát megnövelik. A megfelelő viszkozitási tulajdonságokkal rendelkező iszapot a a reaktorból membránszivattyúkkal szakaszosan a hányóra továbbítják. A vörösiszap elfolyósítására 50 kW ó teljesítményű keverő szolgál. Ha a vörösiszapot nagyobb távolságban (3-4 km) kívánják szivattyúzni a szivattyúnyomás csökkentése céljából ún. folyósító anyagot is adagolnak a reaktorba. 1-2 km-re történő szállításnál folyósító anyag adagolására nincs szükség. A szivattyúzási nyomás 1 km esetén 50-60 att. 2 km esetén 100-110 att. Ez meghatározza a folyósítószer alkalmazása nélküli szivattyúzhatóság határát. A szivattyúzási energia csökkentése és dugulások bekövetkezésének megakadályozására célszerű a szűrőüzemet minél közelebb vinni a tárolótérhez. A vörösiszap pasztaszerű konzisztenciája miatt a szilárdanyag a tárolótéren nem szedimentálódik és retúr (hányó) víz keletkezése megszűnik. Az így tárolt vörösiszap 2-3 hét alatt megszilárdul, betömörödik, azon lánctalpas járművek mozoghatnak, és gátépítési célokra is felhasználható. Lépcsőzetes kialakítással 30-40 m magas gátak építhetők és azonos felületeken 4-6 szoros mennyiségű vörösiszap tárolható. Célszerű a tárolóteret több szektorba beosztani és felváltva tölteni az egyes szektorokat, hogy legyen elegendő idő a megszilárdulásra illetve megszáradásra.

A Rajna partján levő Ludwigshafen-i üzemben jelenleg 30 m-es gátmagasságnál tartanak és tárolóban levő beszáradt iszap átlagos tapadó nedvessége 30-35 %. A vörösiszap megszilárdítása vegyianyagok hozzáadásával fokozható gátépítés és vízzáróréteg kialakítása céljából. A módszer



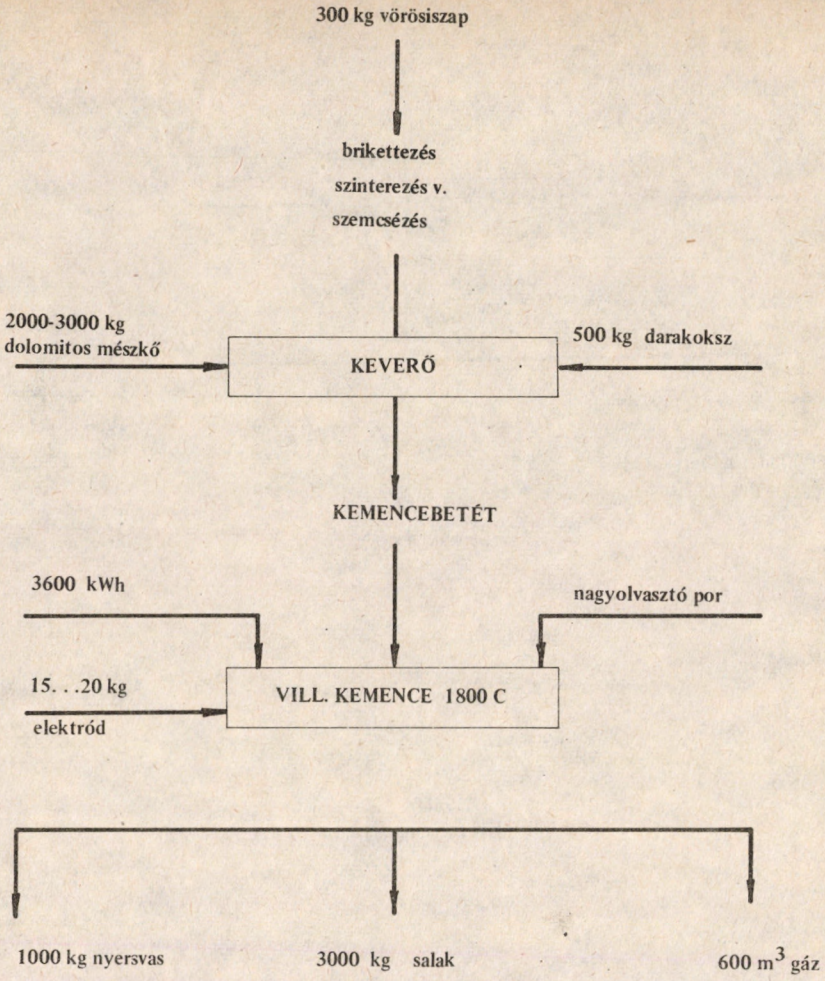
18. ábra

A GIULINI – féle vörösiszap tárolás kötési sémája



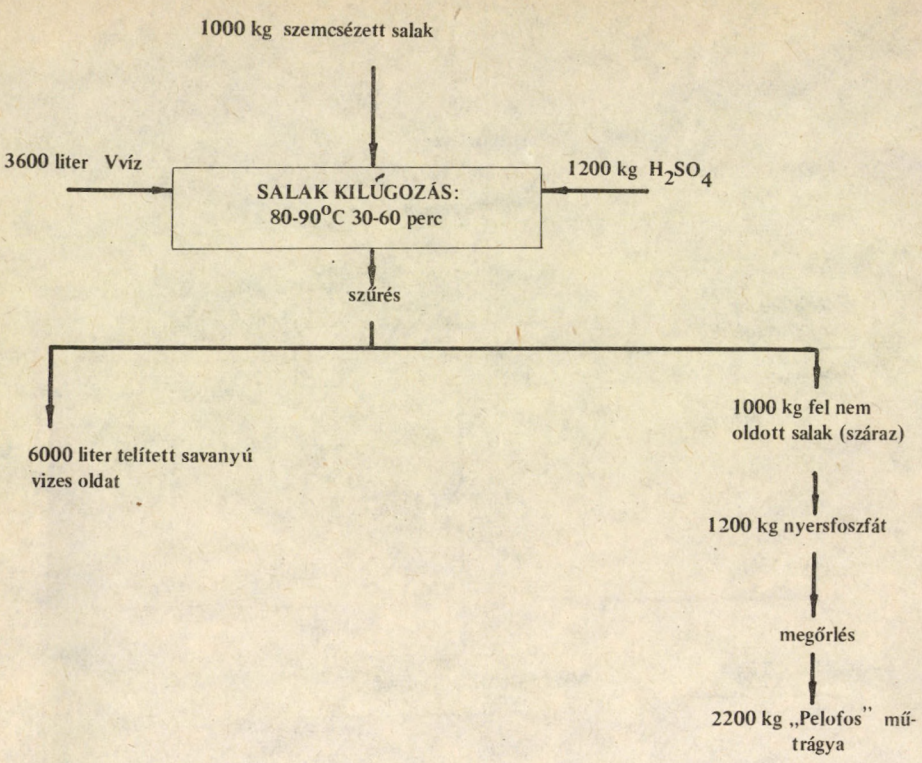
19. ábra

SO_3 tartalom növekedése a vörösiszapban a feltárólúg Na_2SO_4 konc. függvényében

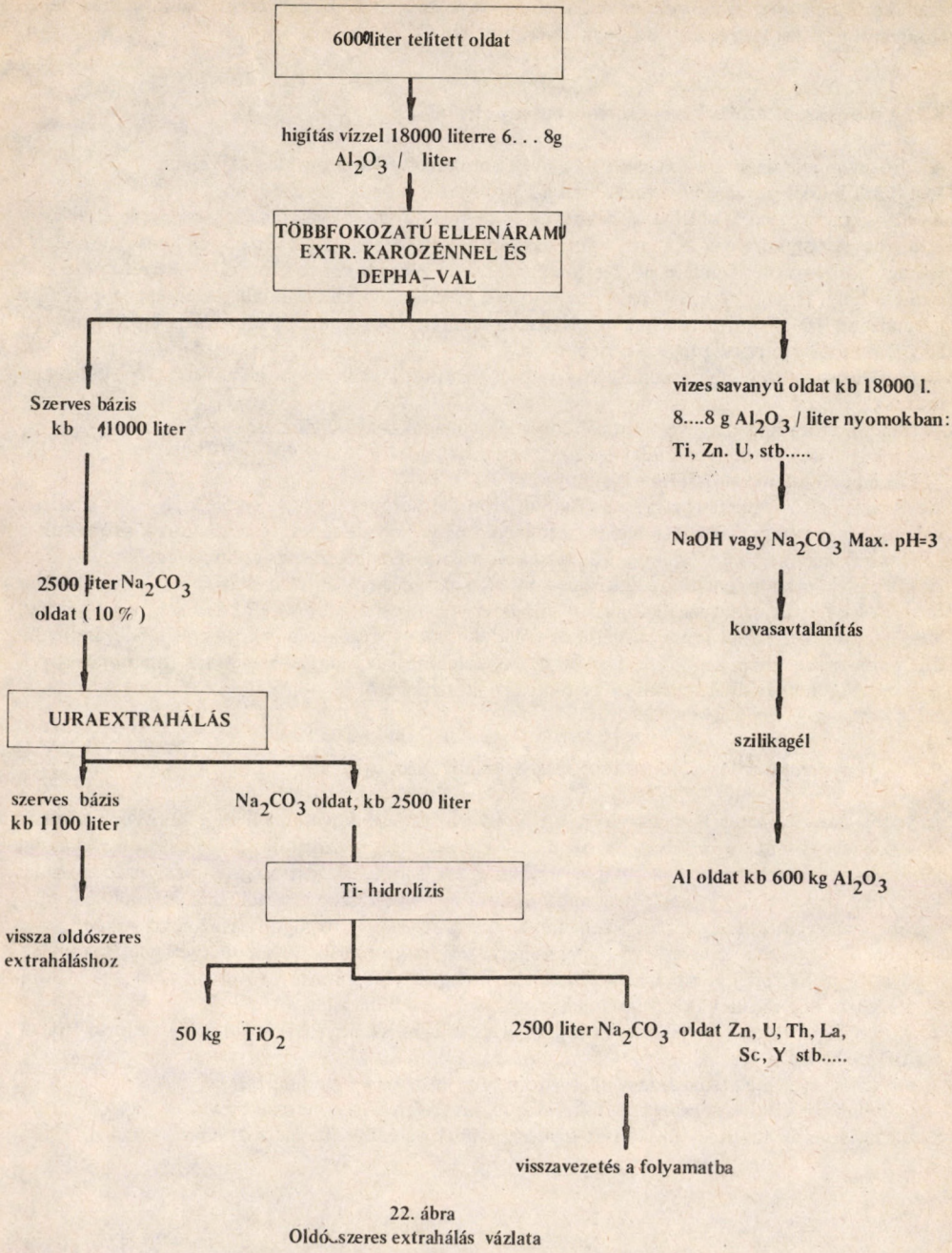


20. ábra

Vázlat a vörösiszap olvasztásához



21. ábra
A kilúgozási folyamat vázlata



22. ábra
Oldószeres extrahálás vázlata

a gyakorlatban még nincs elterjedve. A know-how megvételéről és hazai alkalmazásának lehetőségeiről jelenleg tárgyalások folynak az érintett NSZK cégekkel.

8.2. A vörösiszap tárolás környezetvédelmi problémái

A vörösiszap jelenlegi tárolása során az alábbi környezetvédelmi problémák vannak:
– a tárolófelület porzása következtében a környező légkör szennyeződése,
A vörösiszapzaggyal feltöltött tároló-tavak felületéről a víz fokozatosan elpárolog és elszivárog a talajba. A folyamatnak a nyári meleg és csapadékmentes időjárási viszonyok kedveznek. A kiszáradt vörösiszaptér-felülete porzás forrásává csak szeles időjárás esetén válik. A szél különösen pedig a helyi jellegű ciklonok nagy mennyiségű vörösiszapport ragadnak magukkal és porfelhő formájában 10-15 km távolságra is elviszik a szélirányától függően. Csapadékos időjárás esetén a vörösiszaptároló porszennyezést nem okoz.

A vörösiszapterek porzásának csökkentésére a timföldgyárak az alábbi módszereket alkalmazzák:
– földdel, erőművi pernyével és egyéb hulladék anyagokkal való lefedés,
– a felület vizes permetezése illetve elárasztása,
– különböző talajfixáló szerek alkalmazása.
Az Almásfüzítői Timföldgyárban a földdel, erőművi pernyével és „savgyantával" való lefedést, valamint a vizes permetezést alkalmazzuk eredményesen. Kísérleti parcellákon kipróbáltuk a „Palmasol és Extrasol" talajrögzítő szereket, valamint a bitumenes-szalmás letakarást (61). A kísérletek eredményesek voltak, de a mezőgazdaság igényeit és a költségeket véve alapul a földdel való letakarás a legalkalmasabb módszer. A vörösiszapterek felületén még a legigénytelenebb növények sem tudnak megélni. A földdel borított részeken már füvesítés nélkül is megindul a növények elszaporodása és fejlődése. Megfelelő rétegvastagság esetén takarmánynövények termeszthetők vagy állat legeltetési célokra is felhasználható.

9.3. A vörösiszaptárolásnál jelentkező talaj és talajvíz szennyezés

A vörösiszap tárolóterek lúgos vízének egyrésze infiltráció következtében a környező talajban és talajvízbe kerül. A kiszivárgott lúgos víz mennyiségét a szintkülönbség (2-8 m), valamint a rétegek vízáteresztő képessége határozza meg. A szivárgási veszteség az iszaptér elárasztása kezdetén nagyobb, de a fenék beiszapolódásával és a vörösiszap szigetelő, szivárgásgátló hatásával jó vízzáró réteget képez, így a feltöltés során az elszivárgó víz mennyisége egyre inkább csökken (62). A talajba szivárgó víz nem szennyezett erősen és biológiai mérget nem tartalmaz. Nagyobb problémát jelenthet a tárolótér elszivárgó vize Mosonmagyaróvárott, ahol a vandáiumsó feldolgozás során keletkező hulladék víz arzént is tartalmazhat.

A vörösiszaptárolás során jelentkező talaj és talajvíz szennyezést a timföldgyárak új típusú, költségesebb tároló tavak építésével tudják csökkenteni.
– a vörösiszaptér alagcsövezésével illetve polietilén fóliával történő borítással,
– a Giulini-cég által kidolgozott és alkalmazott tárolási módszer bevezetésével.
Fenti módszerek azonban lényegesen költségesebbek az eddig alkalmazott eljárásoknál.

ÖSSZEFOGLALÁS

A jelen tanulmány célja, hogy áttekintse és összefoglalja a témakörben megjelent irodalmakat és alapvető ismereteket nyújtson a Bayer-rendszerű timföldgyártás során keletkező vörösiszap fontosabb fizikai-kémiai összetételéről, tulajdonságairól, a vörösiszap feldolgozása és komplex hasznosítás terén eddig elért eredményekről s problémákról, továbbá a vörösiszap tárolásáról és annak környezetvédelmi kihatásairól.

A tanulmány a jelenlegi ismeretanyagszintre épült. Az eredmények mellett sok olyan problémát tartalmaz, melynek megoldása a jövő fontos kutatási-műszaki-fejlesztési feladatát képezi.

Tekintettel arra, hogy a három hazai timföldgyárban évente keletkező kb. 1 millió tonna vörösiszap és a tárolt kb. 10 millió tonna vörösiszap potenciálisan nagy népgazdasági értékeket képviselt, szükséges lenne, hogy a témával az eddigieknél intenzívebben foglalkozzunk.

IRODALOMJEGYZÉK

(1). Almásfüzítői Timföldgyár: Labor Jelentés. 1976.

(2). LOVASI,J. J. N. JEVSZEJEV: Ritkafémek kinyerhetősége a bauxit illetve vörösiszap feldolgozásakor. III. Orsz. RF. Konf. 1974.

(10./3) SOLYMÁR K, OSWALD Z: A Na_2O és Al_2O_3 veszteségek bauxitok nagy hőmérsékletű feltárásakor. FKI. Közl. X. 1971.

(4). Almásfüzítői Timföldgyár. Jelentés: „Lerakódások vizsgálata röntgendiffrakciós módszerrel". 1970.

(9./5) SZ.J. KUZNECOV, V. A. GYEREVJANKIN. Bayer-eljárás szerinti timföldgyártás fizikai-kémiája. Budapest. 1967. 256-404.

(6). Almásfüzítői Timföldgyár: Jelentés: „230-235°C. feltárások különböző adalékokkal". 1974.

(7). Almásfüzítői Timföldgyár: Jelentés. Mészadalékos, 240°C -os feltárás üzemi és laboratóriumi kísérletei. 1974.

(8) Almásfüzítői Timföldgyár: Jelentés. Előmeszezéssel kapcsolatos üzemi kísérletek értékelése. 1973.

(11) FKI. Jelentés. A CaO + Na_2SO_4 adalékos feltárási kísérletek értékelése. 1975.

(13.12) FKI. Jelentés. Marónátron veszteségek csökkentése a Bayer-körfolyamatban nátriumsók adagolásával. 1974.

(14) Almásfüzítői Timföldgyár-ALUTERV–FKI: Értékelő jelentés Hidrogránát adalékos üzemi kísérlet az Almásfüzítői Timföldgyárban. 1977.

(15) V.A. MAZELJ: Timföldgyártás. 1953.

(16) 938270. sz. Amerikai szabadalom.

(17) FKI Közleményei. VII. 1964. 47-64. o.

(19) Almásfüzítői Timföldgyár. Labor jelentés. 1972-74. év.

(20) FKI Jelentés. Vörösiszap és alacsony modulusú bauxit baktériumos kilúgzási kísérletek. 1974.

(21) FKI B-II-11. Tématerv-tanulmány. 1975.

(22) Bányászati és Kohászati L: 106 évf. 1973. 9. sz. 415-418. o.

(23) FKI Közleményei. VII. 1964. 135-142. o.

(24) SZÁSZ K.: A Bayer-rendszerű timföldgyártásban keletkező vörösiszap hasznosítása. Koh. Lapok. 96. 301. 1963.

(25) 151998. sz. magyar szabadalom.

(26) FKI Közleményei. VI. 1962. 91-98.

(27) FKI. Közleményei. X. 1971. 73-80. o.

(28) Almásfüzítői Timföldgyár. Jelentés. A vörösiszap trassz-kötésének vizsgálata. 1975.

(29) FKI Közleményei. VII. 1964. 140-141. o.

(30) 146434, 154125. sz. magyar szabadalom.

(31) LEITNER J.: A „C" jelű magyar vörösiszap és az ejpovicei ércelegy redukciós lágyulási tulajdonságai. Kut. Jelentés. Mnisek. 1965.

(32) DOBOS GY, SOLYMÁR K, HORVÁTH GY.: Koh. L. Fémkohászat. 105. 417. 1972.

(33) 162284 sz. magyar szabadalom.

(34) HORVÁTH GY.: Konplexnol iszpolzovanie bokszitov. Budapest. 1972. 65. o.

(35) BŰCSIN A. J., KUDINOV B. Z.: Cvet. Met. 36. N^{O}. 2.49.1963.

(36) KUDINOV, B.Z.: Cvet.Met. 40 N^{O} 5.63.1967.

(37) EREMIN, N.J.: Paper Preseinted ad the II. nd. ICSOBA-Conf. Budapest. 1969. oct. 6-10.

(38) GRZIMEK J.: Process Engineering. febr. 43. 1974.

(39) HORVÁTH GY, SZTRÓKAY K: Koh. L. 105. 471. 1972.

(40) 162162. sz. magyar szabadalom.

(41) 164166. sz. magyar szabadalom.

(42) HORVÁTH GY.: Félüzemi vörösiszap kohósítási kísérletek I.-II. FKI. Jelentés. Budapest. 1972.

(43) HORVÁTH GY, ILLYÉS I.: Koh. L. 108.203. 1975.

(44) HORVÁTH GY, ILLYÉS I.: Koh. L. 108.203. 1975.

(45) HORVÁTH GY, ILLYÉS I.: Koh. L. 108-204-205. 1975.

(46) Mason B.: Principles of Geochemistry. Wiley And Sons New York. 1952. 410.

(47) FKI. Közleményei I. 409. 1956.

(48) 2830892. sz. USA szabadalom.

(49) Chem. Ing. Techn.: 42.20.1970.

(50) LOVASI J, LP.NYI, JU.N. JEVZSEJEV: Ritkafémek kinyerhetősége a bauxit illetve vörösiszap feldolgozásakor. III. Orsz. RF. Konf. 1974. 9-13.o.

(51) SZŰCS Z.,BOGNÁR T.: Laboratóriumi kutatások a bauxitok vanádium és titán tartalmának klórozó illósítására. III. Orsz. RF. Konf. 1974.

(52) LAKATOS T.: Az urán, valamint a ritka és szórványfémek baktériumos lúgozásának néhány kérdése. Bányászati és Koh. L. 110. év. 3-4-. sz. 1977. 184-185. o.

(53) HORVÁTH GY.: A vörösiszap környezetszennyező hatásának megszüntetése. B. Koh. L. 109.10.1976.

(54) HAERTER M.: Előadás az ICSOBA. Nemzetközi Kll.

(55) Tata III. Téglagyár: Jelentés a vörösiszap téglagyári hasznosításáról. Tata. 1976.

(56) WARGALLA G.: Umweltschutz in der metallhütten-industrie. GDMB. 1973. 40.o.

(57) THOME, R.: ICSOBA. 3. Congres International. Nice. 1973.621.o.

(58) BANSKA BYOTRICA, CSSZSZR.

(59) Tatabányai Szénbányák Műszaki-Közgazdasági Közleményei

(60) SCHEPERS B, HAERTER M.: Eine neue rotschlamm-deponil methode. ICSOBA. Int. Koll. CSSZSZR. Banka Bystricn. 1972. jun. 6-8.

(61) Almásfüzítői Timföldgyár: Jelentés. A vörösiszap tárolótér „Extrasol és Palmaxol" talaj stabilizátorokkal kezelt gyepesítési kísérletei. 1974.

(62) 2-3. 1974.

(63) 150471 sz. magyar szabadalom.

(64) FKI. Közleményei. VII. Budapest. 1964. 29-45. o.

(65) DUNAY S.: Timföldgyári hulladékok feldolgozása. MTI. 1954. 38-39. o.

(66) Bányászati és Kohászati Lapok. 1975. dec. 159-163. o.

(67) V.G. LOGOMERAE: Komplex Varbeitung des Rotschlammus. Neue Hütte. 145-148. 20.3. 1975.

(68) ORBÁNNÉ KELEMEN MÁRIA: Kandidátusi értekezés. Budapest. 1975.

(69) LAKATOS, T és mtársai: AU-363. sz. szabadalmi kijelentés (1976).

(70) A. KOUZO, S.S. – JEN: Keikinzoku (Light metals), 16, 3 (1976) 150-163.

II. FEJEZET

NÁTRIUMKARBONÁT LEVÁLASZTÁSA A TIMFÖLDGYÁRI KÖRFOLYAMATBÓL

(Irodalmi összefoglalás)

Kalocsai Ferenc

BEVEZETÉS

A Bayer technológiával történő timföldgyártás során a bauxit feltárásakor a feldolgozásra kerülő ércből az alumíniumoxid mellett, azzal párhuzamosan beoldódnak a járulékos alkotó elemek is. A járulékos alkotórészek közül különös jelentősége van a bauxit kalcit és dolomit tartalmának, mivel az ezekből keletkező nátriumkarbonát a körfolyamatban lévő aluminátlugban feldúsulva hátrányosan befolyásolja a timföldgyártási eljárást.

A káros hatások kiküszöbölése érdekében a Bayer technológia kezdeti kialakulásától kezdve alkalmaztak valamilyen nátriumkarbonát eltávolítási technológiát. Kezdetben a Bayer technológia kialakulásakor a feldolgozásra kerülő bauxit kalcit és dolomit tartalma olyan alacsony volt, hogy a beoldódás következtében keletkező nátriumkarbonát öntisztulás révén eltávozott a rendszerből.

A továbbiakban, amikor a bauxit kalcit és dolomit tartalma emelkedni kezdett, a nátriumkarbonát eltávolítására kidolgozott technológiák a nátriumkarbonátot együtt távolították el az egyéb szennyeződésekkel.

Később, amikor a feldolgozásra kerülő bauxit kalcit és dolomit tartalma lényegesen megemelkedett, a nátriumkarbonát eltávolításáról majd ezt követő regenerálásáról már egyéb szennyező anyagoktól különválasztva kellett gondoskodni.

A nátriumkarbonát eltávolítási technológia, ennek berendezései, valamint az eltávolítás és regenerálás elmélete együtt fejlődött a Bayer technológiával.

A következőkben ezt a fejlődést, illetve a fejlődés egyes állomásait mutatjuk be úgy, hogy először áttekintjük a szóda eltávolítás elméleti alapjait, majd ezt követően ismertetjük a gyakorlatban megvalósult technológiákat.

1. Nátriumkarbonát képződése és egyensúlyi viszonyai

1.1. Nátriumkarbonát beoldódása

A bauxit Bayer-féle eljárás szerint történő feltárása alkalmával, a timföld előállítása közben a különböző alumíniumtartalmú vegyületek oldódásával egyidejüleg az érc különböző járulékos alkatrészei is kioldódnak és nátriumsók formájában az aluminátlúgba kerülnek.

A feltáráshoz felhasznált alumíniumlúg folytonos körforgásban van, ennek következtében a kisérő só-alkatrészek a rendszerben feldúsulnak.

A járulékos sóképző folyamatok közül a legnagyobb volumenű a nátriumkarbonát képződés. A világon előforduló bauxitok általában jelentős mennyiségű kalciumkarbonátot tartalmaznak, amelyek a körfolyamatban lévő aluminátlúg nátriumhidroxid tartalmával a feltárás körülményei között reakcióba lépnek és nátriumkarbonátot képeznek. Ezeket a folyamatokat az alábbi reakcióegyenletekkel jellemezhetjük:

$$CaCO_3 + 2\ NaOH = Na_2CO_3 + Ca(OH)_2$$
$$MgCO_3 + 2\ NaOH = Mg_2CO_3 + Mg(OH)_2$$

Ezen kémiai reakciók által termelt nátriumkarbonát mennyisége nagymértékben a feldogozásra kerülő érc kalcium és magnéziumoxid tartalmától függ.

A világ bauxitelőfordulásai közül igen sok bauxit mésztartalmú kőzetekből származik. Kalciumoxid tartalmuk rendszerint 0,4 % alatt marad, bár időnként 1-2 %-os értéket is találunk a kereskedelmi minőségű ércekben.

A világ néhány fontosabb bauxitelőfordulásának kalciumoxid és magnéziumoxid tartalmát T.G.Pearson (27) nyomán az a alábbi táblázatban közöljük.

	CaO %	MgO %	CaO + MgO %
Aranypart	0,35	0,22	0,57
Brazília	0,42	0,20	0,67
Irország	0,80	0,43	1,23
Franciaország	0,20	0,15	0,35
Jugoszlávia	0,30	-	0,30
Ausztrália	0,27	0,25	0,52
Magyarország (Halimba III.)	1,02	0,31	1,33

Ha ezeket az érceket kalciumoxid és magnéziumoxid tartalom szempontjából összehasonlítjuk a Halimba III. hazai bauxitelőfordulás 1,0-2,5 % CaO + MgO tartalmával, akkor látható, hogy hazai timföldiparunknak az egyik legmagasabb kalciumoxid és magnéziumoxid tartalmú ércet kell feldolgoznia.

A bauxitban előforduló $CaC0_3$ és $MgC0_3$ nátriumkarbonátképző hatásán kívül a körfolyamatba kerül nátriumkarbonát a frisslúgpótlásra használt lúgból, a keverésre használt levegő CO_2 tartalmából, valamint a szervesanyag lebomlásából. Ezen tényezők által termelt nátriumkarbonát mennyisége azonban lényegesen kevesebb, mint ami a bauxitból elsődlegesen a körfolyamatba kerül. A Fémipari Kutató Intézetben végzett kutatások szerint (43) 210 °C-os feltárási hőmérséklet mellett a kalcit 70 %-a a dolomit 92 %-a oldódik be. Ugyanakkor 240 °C-os feltárási hőmérséklet esetén beoldódik a kalcit 75 %-a és a dolomit 95 %-a.

1.2. Nátriumkarbonát oldhatósági viszonyai szintetikus aluminátlúgokban.

A bauxit kalciumkarbonát és magnéziumkarbonát tartalmától függően a feltárási folyamat során a nátriumkarbonát beoldódása addig fog tartani, ameddig a feltárási körülmények között az egyensúlyi viszonyok megengedik. A nátriumkarbonát oldhatósága az aluminátlúgokban függ a kausztikus nátriumoxid koncentrációtól, a hőmérséklettől és az oldat mólviszonyától.

A nátriumkarbonát egyensúlyi oldhatósági viszonyaira szintetikus aluminátlúgokban Eremintől találhatunk adatokat. (22, 23)

Eremin által közölt adatokat az 1-es, 2-es és 3. sz. ábrán mutatjuk be.

Szóda oldhatósága nátrium-aluminát oldatokban, azok koncentrációjának és kausztikus mólviszonyának (α_k) függvényében, k95°-on. (28)

1. Táblázat

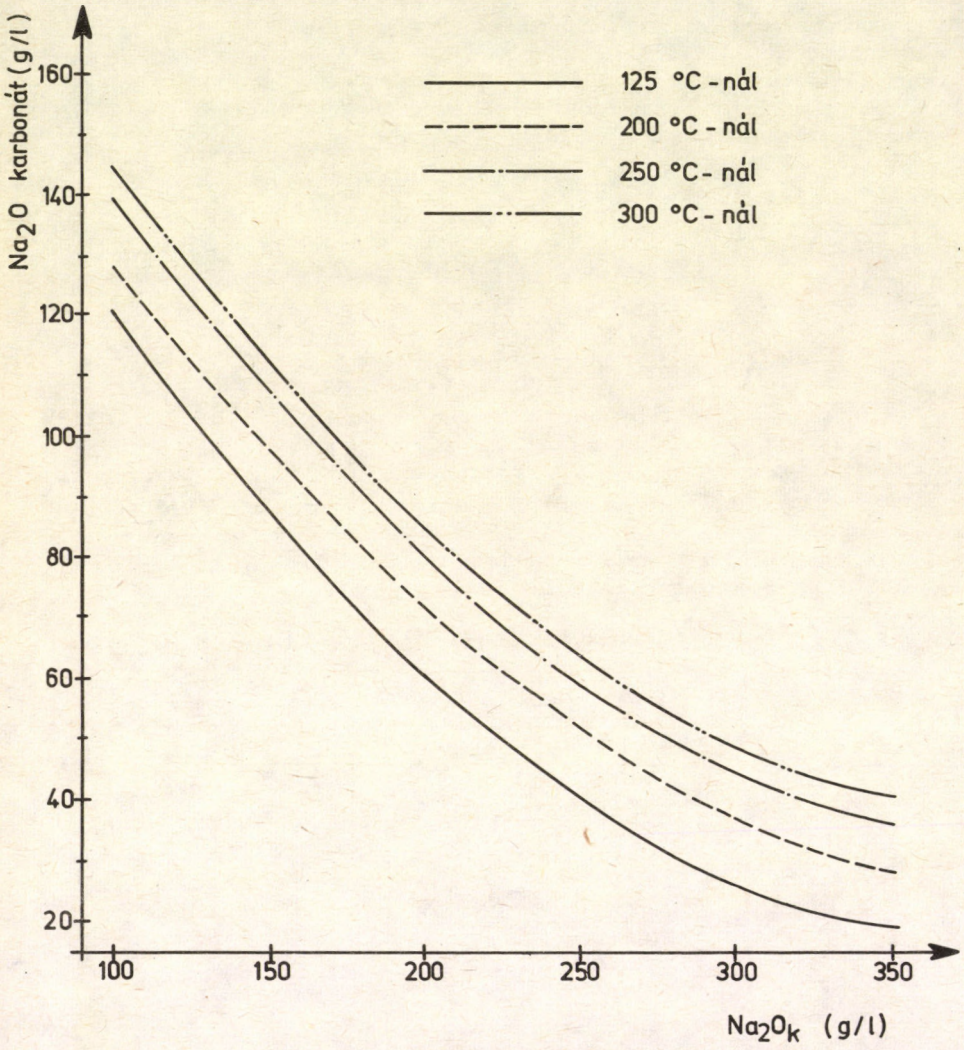
Na_2O_k		Na_2O_y		Al_2O_3		
%	g/l	%	g/l	%	g/l	α_k
0,36	4,85	16,80	226,0	0,47	6,32	1,26
3,30	41,40	11,40	143,0	2,65	33,30	2,05
6,65	83,50	6,06	77,30	15,80	79,60	1,73
14,50	206,20	3,72	53,00	19,20	225,00	1,51
16,30	242,50	2,84	42,40	21,10	286,20	1,39
17,40	268,00	1,46	22,45	23,70	325,00	1,36
18,00	278,00	1,28	19,75	23,70	266,00	1,25

Szóda oldhatósága nátrium-aluminát oldatokban, azok koncentrációjának és kausztikus szódájának (α_k) függvényében, 250 és 300 °C-on. (29)

2. táblázat

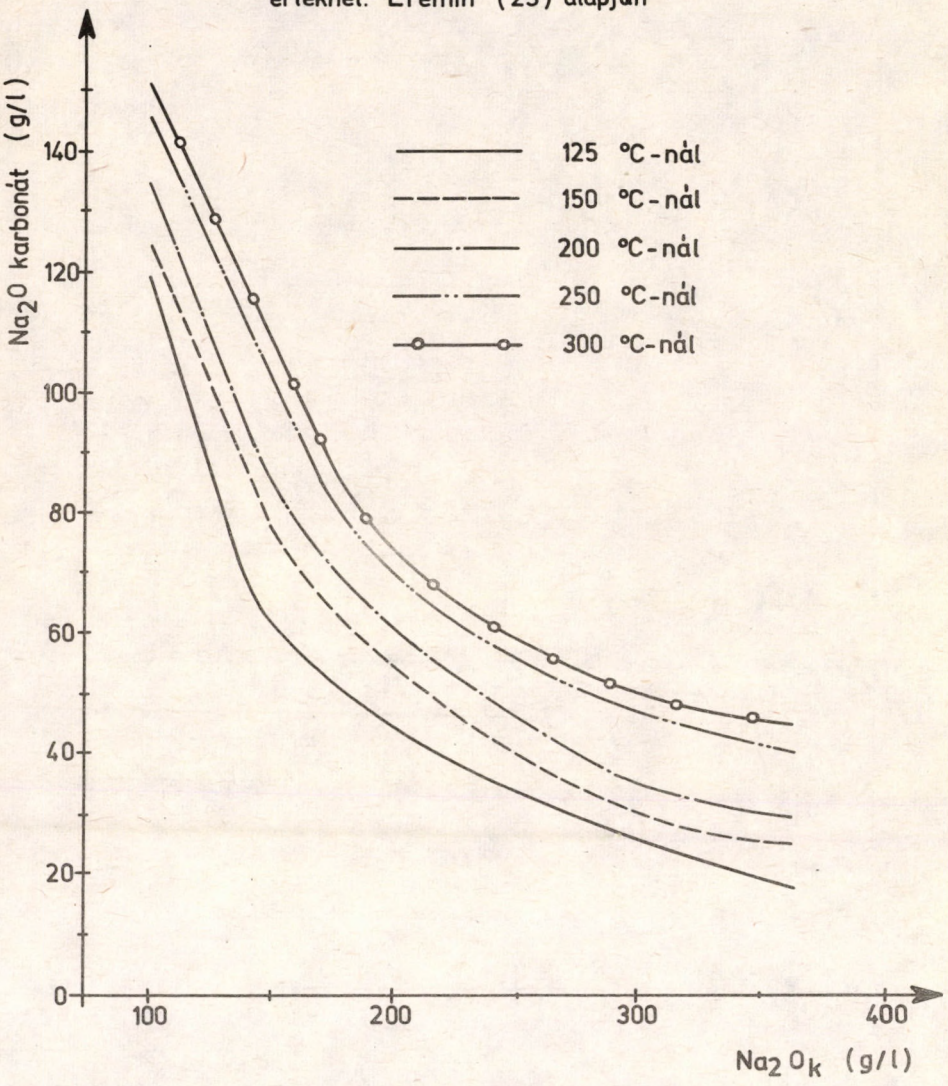
Na_2O_k koncentráció %	Egyensúlyi Na_2O_y koncentráció %		
	α_k = 1,47 - 1,51	α_k = 3,29 - 3,30	α_k = 3,28 - 3,30
10,0	7,15	7,80	7,95
11,0	6,25	6,90	7,10
12,0	5,45	6,10	6,35
13,0	4,75	5,35	5,55
14,0	4,15	4,65	4,30
15,0	3,75	4,15	4,45
16,0	3,40	3,85	4,10
17,0	3,10	3,55	3,80
18,0	2,85	3,25	3,45
19,0	2,65	2,95	3,20
20,0	2,45	2,70	2,90
21,0	-	2,45	2,65
22,0	-	-	-
23,0	-	-	-
24,0	-	-	-

Na_2CO_3 egyensúlyi oldhatósági izotermái aluminát lúgokban a kausztikus Na_2O koncentráció és a hőmérséklet függvényében 1,7 mólviszonyértéknél. Eremin (22) alapján



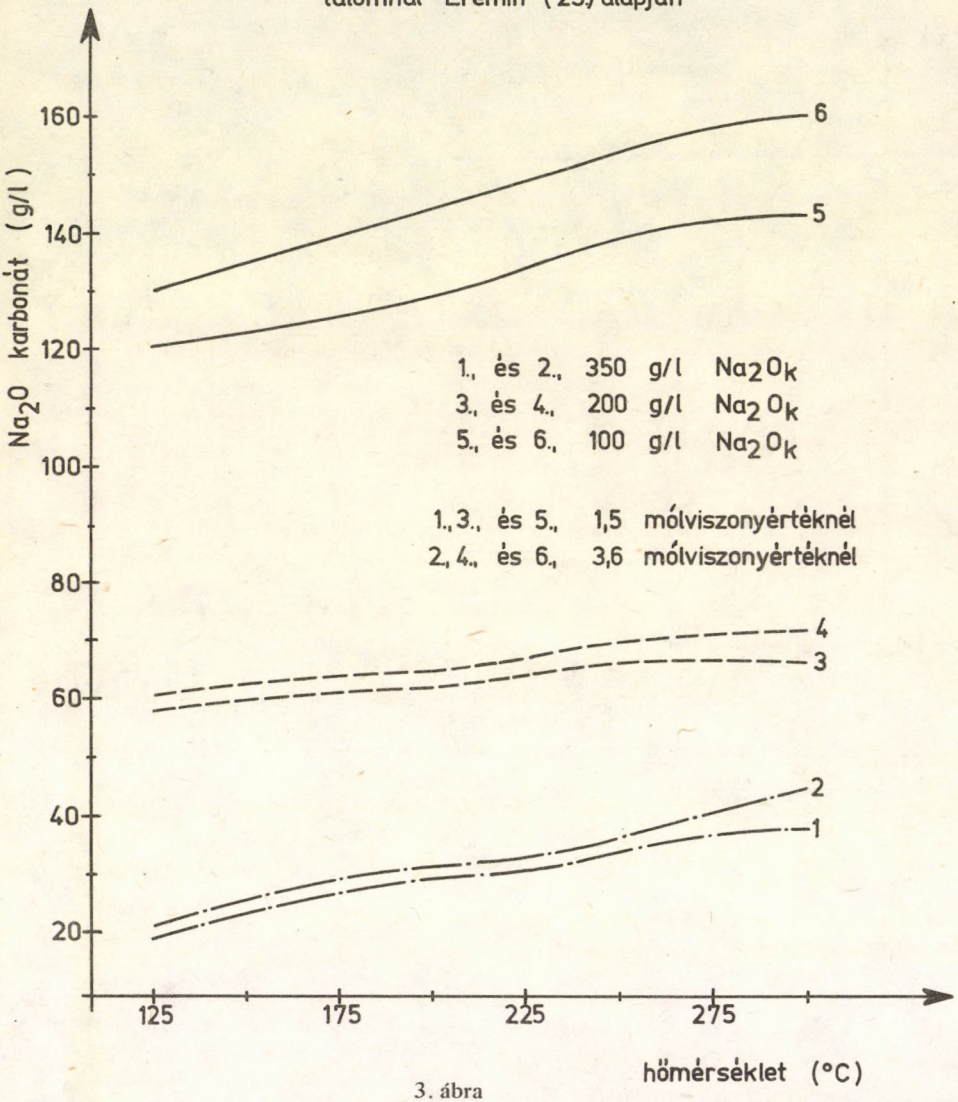
1. ábra

Na_2CO_3 egyensúlyi izotermái a kausztikus nátron koncentráció és a hőmérséklet függvényében 3,6 mólviszony értéknél. Eremin (23) alapján



2. ábra

Na_2CO_3 egyensúlyi oldhatósága aluminátlúgokban a hőmérséklet függvényében. Különböző kausztikus nátrium-oxid tartalomnál Eremin (23.) alapján



3. ábra

A szóda nátriumtartalmát oldatokban való oldhatóságára vonatkozó táblázatos adatokat találhatunk Mazel (28) és Bernstejn 29. közleményeiben.
Ezeket az adatokat az 1. és 2. sz. táblázatban közöljük.

1.3. Nátriumkarbonát oldhatósági viszonyai üzemi aluminátlúgokban

1.3.1. Szervesanyag beoldódása

A bauxitok lúgos feltárása folyamán az alumíniumoxidon kívül az oldatban kerülnek a bauxitban található egyéb alkatrészek.
A szervesanyag tartalom bauxitfajtánként, ill. lelőhelyek szerint más-más minőségű lehet és mennyisége is erősen változó. A magyarországi bauxitokban kiemelkedően nagy a szervesanyag tartalom. Hogy ez a szervesanyag tartalom mennyire magas, arra vonatkozóan Pearsonnál (27) találunk adatokat, amelyek szerint a különböző lelőhelyekről származó bauxitokból nátriumhidroxid oldattal kivonható szervesanyag tartalmak az alábbiak.

Származási hely	Kivonható szervesanyag viszonylagos mennyiségek
Franciaország	1
Aranypart	2
Indonézia	2
Jugoszlávia	4
Magyarország	8
Jamaika	12

Látható, hogy a külföldi ércek közül csak a jamaikai ércben található magasabb szervesanyag tartalom, mint hazánkban.

Hazai timföldiparunk abban a szerencsésnek nem mondható helyzetben van, hogy magas $CaC0_3$ és $MgC0_3$ tartalommal együtt jelentkező magas szervesanyag tartalmú bauxitokat kell feldolgoznia.

A szakirodalom, mely a bauxitérc többi szennyező anyagának oldásával, azok hatásával bővebben foglalkozik, a szerves szennyeződéseket éppen csak érinti.
Találunk ugyan utalásokat a lúgban oldott szerves alkotók káros hatásáról, melyek a vörösiszap ülepítését gátolják, a kikeverés hatásfokát befolyásolják, a lúgbepárlást nehézzé teszik, megnehezítik a szennyező sók eltávolítását stb., de ezen hatások számszerű céltudatos kimérésével nagyon ritkán találkozhatunk.

A Bayer-folyamat lúgjainak legjelentősebb szervesanyag forrása a bauxit.
Emellett a növényi hulladékok és a flokkulánsként adagolt liszt jelentős szervesanyagot juttat a körfolyamatba.

Az Almásfüzítői Timföldgyár Kutatólaboratóriumában végzett vizsgálatok szerint a bauxitok szervesanyag tartalmának 30-35 %-a oldódik lúgban (30). Az oldott szervesanyag valószínűleg lignin, humuszsav, ill. a kettő közötti átmenet állapotában lévő anyag. Fulda és Ginsberg (1) a timföldgyártásról írt könyvükben a bauxitok szervesanyag tartalmát humuszsavként említik. A növényi cellulózrostokat összekötő lignin a növény pusztulása után könnyen a bauxitba kerülhet. A lignin és a humuszsav között pedig igen nagy a rokonság, sőt a genetikai kapcsolat is. (31. 32) A bauxitok szervesanyagának lignin illetve humuszsav jellegét több más vizsgálat adata is alátámasztja. (33, 34, 35, 36, 37)

Buzágh A. (38) és munkatársainak ultramikroszkópos, diffúziós és ultraszűréses vizsgálatai bizonyítják, hogy a lignin és humuszsav az eukolloidok közé tartozik. Az általuk készített és az irodalomba mások által felvett lignin és humuszsav peptizációs görbék maximum görbék, amelyek lefele futó ága megfelelő magasságban vízszintes ágba fut ki.
Ilyen típusú görbékhez akkor jutunk, amikor a peptizátor és a gél között első lépésben kémiai kölcsönhatás lép fel és oldható kolloid képződik. A tulajdonképpeni peptizációt a továbbiakban az első lépcsőben képződött oldható eukolloid kemoszorbció útján végzi. Ez a peptizáció típus átmenetet képez az adszorbció és a diszolulciós peptizálás között. (39)

Nátriumhidroxiddal végzett lignin vagy humuszsav peptizáláskor először a lignin vagy humuszsav nátriumsója képződik, ami az oldhatatlan gélrészecskéket a továbbiakban peptizálja.
Az Almásfüzítői Timföldgyár Kutatólaboratóriumában (16) hasonló peptizációs vizsgálatoknak vetették alá a bauxitból származó szervesanyagot és a peptizációs görbék lefutása teljesen megegyeztett a fent leírt görbékkel. Annak igazolására, hogy a tulajdonképpeni peptizációt az előző lépcsőben keletkezett nátriumsó hozza létre, vizsgálatokat végeztek úgy is, hogy a szervesanyagból előzőleg nátriumsót készítettek és ennek vizes oldatát használták fel peptizátorként.

E vizsgálatokból megállapították, hogy a ligninnel a humuszsavval teljesen egyező módon a bauxitok szervesanyag tartalmának peptizációját is az előzőleg képződött nátriumsó okozta.

1.3.2. Szervesanyag lebomlása

A bauxitok szervesanyag tartalma, amely ligninből és humuszsavból áll, a nátriumhidroxiddal reakcióba lépve nem csak oldódik, hanem több Bayer-ciklus alatt fokozatosan lebomlik és ennek következtében a timfölgyári körfolyamat lúgjában különböző szénatomszámú szerves vegyületek találhatók.

Az Almásfüzítői Timföldgyár körfolyamatában lévő lúg szervesanyag elemzése a következőket eredményezte: (40)

Összes szervesanyag tartalom C	g/l	6,16
Fulvosav	C g/l	2,45
Huminsav	C "	0,33
Aromás savak	C "	0,165
Oxálsav	C "	0,172
Propionsav	C "	0,136
Ecetsav	C "	1,90
Hangyasav	C "	0,75

A szervesanyag tartalom és ennek lebomlásából származó különböző szénatomszám szerves vegyületek hatását a timföldgyártási folyamatra és ezen belül a szódaleválasztásra részletesen Orbánné és munkatársai vizsgálták. (16, 26)

A sóelválasztáshoz szükséges koncentráció emeléskor, szervesanyag jelenlétében végezve a bepárlást, egy bizonyos koncentráció elérésekor hirtelen nagy viszkozitásos kocsonyás kolloid oldat képződik. Az a nátriumhidroxid koncentráció, amelyen a gélesedés bekövetkezik, a szervesanyag mennyiségtől függ. A kritikus koncentráció, ill. a gélképződés fennállásának igazolására az alábbi kísérletet végezték el.
(16)

Egy üzemi bepárlókészüléket úgy tartottak üzemben, hogy kis sűrűségű bepárolt lúgból indulva a sűrűség fokozatosan emelkedik. Az így kapott minták viszkozitását Ostwald-féle viszkoziméterrel mérve 50°C-on a következő eredményeket kapták:

Be°	Viszkozitás cst (50°C)
36	3,64
37	3,62
38	3,80
39	4,49
40	50,05
41	5,30
42	24,49
42	31,30
44	46,70

A fenti adatokból látható, hogy a viszkozitás egy bizonyos koncentráció elérése után hirtelen megnő, jelezve, hogy az oldatban szerves kolloid halmazók jöttek létre.

A szervesanyag tartalom növekedésével a lúgban lévő sók, elsősorban az Na_2CO_3 oldhatósága erősen megnő.

Ennek következtében a lúg oldott sótartalma jelentősen megemelkedik.

Ezt az üzemi gyakorlatból ismert tényt az alábbi rövid laboratóriumi vizsgálat is alátámasztja.

Tiszta 266 g/l Na_2O oldatot készítettek. Ennek egy részletéhez literenként 10 gramm üzemi lúgból preparált és tisztított szervesanyagot adtak. A tiszta, valamint a szervesanyaggal szennyezett lúghoz is egyaránt literenként 80 g nátriumkarbonátot adagoltak és az oldatokat a 25°C -on a telítés eléréséig keverték. (16)

Az oldatokat megszűrve és az oldott nátriumkarbonát tartalmukat megelemezve kapták azt az eredményt, hogy a tiszta lúgban 26,7 g/l, szervesanyaggal szennyezett lúgban pedig 54,0 g/l nátriumkarbonát oldódott fel.

Annak bizonyítására, hogy a koncentráció emelkedés folyamán fellépő nagy viszkozitás, valamint a nátriumkarbonát oldékonyságának növekedése valóban a szervesanyag tartalmától függ, elvégezték a következő kísérletet. A koncentráció emelést bepárlással olyan üzemi lúggal végezték, amely üzemben bepárolva nem mutatott kocsonyásodást. Ezzel párhuzamosan bepárolták ennek a lúgnak a másik részletét is, amelynek a szervesanyag tartalmát 4,0 g/l- C-nek megfelelő mennyiséggel megnövelték.

A koncentráció emeléskor azonnal szembetűnő különbség volt tapasztalható. Míg az üzemi lúgból a bepárlás folyamán jelentős sókiválás volt megállapítható, addig a megnövekedett szervesanyag tartalmú oldatból sókiválás nem volt.

A bepárolt lúgok kausztikus Na_2O tartalmát, 70°C -on kiszűrhető sótartalmát, és 50°C -on mért viszkozitását az alábbi táblázat tartalmazza.

Üzemi lúg			Üzemi lúg +4,0 g/l C		
Na_2O g/l	Só 70°C g/l	cst 50°C	Na_2O g/l	Só 70°C g/l	cst 50°C
254,0	47,0	9,74	248,0	30,0	7,69
260,4	70,0	10,70	266,0	55,0	27,20
297,6	146,0	15,40	285,3	93,0	120,00
255,0	65,0	6,66	260,5	36,0	8,20
268,0	100,0	10,26	274,0	73,0	38,50

A lúgkoncentráció növekedése, a kiszűrhetű só mennyisége, valamint a viszkozitás közötti összefüggést a 4-es és 5-ös számú ábra tartalmazza.

Ezek a kísérletek egyértelműen igazolják, a nagy viszkozitású kocsonyás kolloid oldat képződését, valamint a szervesanyagnak a nátriumkarbonát egyensúlyi viszonyaira gyakorolt, számunkra kedvezőtlen hatását.

1.3.3. Szervesanyag és bomlási frakcióinak hatása a nátriumkarbonát oldhatóságára

A bauxitból beoldódó és fokozatosan lebomló szervesanyag a nátriumkarbonát színtetikus aluminátlugban az 1., 2., 3. sz. ábrákon feltűntetett egyensúlyi viszonyait annyire megváltoztatja, hogy azokat a nátriumkarbonát beoldódása és eltávolítása szempontjából nem tudjuk üzemi viszonyok között használni.

Egy gyakorlati viszonyok között is használható egyensúlyi összefüggést a 6. sz. ábrán láthatunk.

Ezt az összefüggést ajkai üzemi lúg felhasználásával 65 °C-on üzemben kiválasztott nátriumkarbonát beoldódásával mérték ki. (26)

A nátriumkarbonát leválasztásának üzemi megvalósításához szükséges egyensúlyi viszonyok meghatározásakor nehezíti a technológiai tervezés feladatát az a tény, hogy az egyensúlyi viszonyok nem csak a szervesanyag karbonegyenértékétől függenek, hanem amint azt a Fémipari Kutató Intézetben végzett mérések alapján (26) kiderült attól is, hogy a lignin és humuszsavak beoldódás után milyen mértékben bomlottak le alacsonyabb szénatomszámú szerves vegyületekké. A különböző szervesanyag frakciók nátriumkarbonát egyensúlyi oldhatóságára gyakorolt hatásának vizsgálatakor meghatározták egy üzemi aluminátlúgban a szóda egyensúlyi görbéjét – 65 °C-on.

Majd a továbbiakban ehhez az üzemi lúghoz:

nátriumformiát
nátriumacetát
nátriumoxalát
huminsav + fulvósav

vegyületeket adagoltak és ugyancsak meghatározták az így adalékolt üzemi lúgokban a nátriumkarbonát egyensúlyi oldhatósági viszonyait.

Ezen mérések eredményeit a 7., 8., 9., 10. sz. ábrán láthatjuk.

Adott szervesanyag szintű üzemi aluminátlúghoz adagolt szerves frakciók hatása eltérő. Az Na-formiát, acetát és oxalát csökkentette a szóda egyensúlyi koncentrációt, míg a fulvó és huminsav frakció emelte.

Ezek a vizsgálatok bizonyítják, hogy a szódasó kiválasztás szempontjából a legkárosabb hatást a fulvó és huminsavak fejtik ki.

Siebert R. (4)) és munkatársai feltételezik, hogy az oxálsav, ecetsav és aromás savak a humin- és fulvósav átmeneti lebontási termékei, ezért a szervesanyag lignin és humuszsav alkotóinak lebontása a szódaelválasztás szempontjából különös jelentőséggel bír.

A szervesanyag lebontására, elroncsolására Siebert R. és munkatársai végeztek vizsgálatokat (40). Vizsgálataik alapján megállapították, hogy a szervesanyag megfelelő oxidálószer segítségével teljes egészében széndioxiddá oxidálható.

A magas hőmérséklet, valamint az igen hosszú reakcióidő miatt üzemi alkalmazása napjainkban nem kerülhet szóba.

A szervesanyag hőkezeléses roncsolódása során sajnos az eredeti szervesanyag tartalomnak csupán egy nagyon kis része roncsolható. Siebert vizsgálatainak eredményeit a 11. sz. ábrán láthatjuk. Látható, hogy hőkezelés hatására az aluminátlúg szervesanyag tartalmának csak egészen kis része alakul át széndioxiddá.

Azonban a sóleválasztás szempontjából ártalmas fulvó és huminsavak részleges lebontása jelentős lehet. Mivel a hőkezeléses technológia könnyen megvalósítható, gazdaságos technológia, ezért a fulvó és huminsavak részleges lebomlásának igen nagy jelentősége lehet.

A Bayer-rendszerű timföldgyártásban körfolyamatban lévő nátriumaluminát oldat nátriumkarbonát tartalmának nagyságát az alábbi tényezők befolyásolják:

– A feldolgozásra kerülő bauxit kémiai és fázis összetétele.
– Feldolgozás technológiája, annak paraméterei és az alkalmazott gépi berendezések.
– A körfolyamatban lévő szóda kiválasztásának módszerétől és hatékonyságától.

Ezen tényezők hatásának eredőjeként és ezekkel összhangban kialakul a rendszert adott időben jellemző egyensúlyi szódakoncentráció, amely nem szükségképpen azonos az elméleti egyensúlyi koncentrációval és nem tekinthető egy konstans értéknek sem.

Az aluminátlúgokban a szóda egyensúlyi koncentrációt több paraméter befolyásolhatja, pozitív és negatív értelemben egyaránt.

A szervesanyag és a szóda tartalom kölcsönhatásban vannak egymással, így pl.: a nátriumaluminát oldat szervesanyag tartalmának növekedése a szóda egyensúlyi koncentrációt növeli.

Ennek következtében, adott sóleválasztási technológia mellett a leválasztható szódasó mennyisége csökken és mód nyílik a nátriumaluminát oldat nátriumsó tartalmának jelentős megnövekedésére.

Ha mindez együtt jár a feldolgozott bauxit egyéb szennyező (pl.: kalcit, dolomit) tartalmának növekedésével, akkor a körfolyamatban lévő nátriumaluminát oldat szódaszintjének viszonylag gyors és jelentős mértékű megemelkedésével kell számolnunk.

2. Nátriumkarbonát hatása a timföldgyártás fontosabb műveleteire

A timföldgyári körfolyamatban lévő lúg nátriumkarbonát tartalma károsan befolyásolja a gyártási folyamatot. A nátriumkarbonát káros hatását a technológiai folyamatokra rendkívül nehéz értékelni, mivel karbonátmentes lúggal Bayer rendszerű timföldgyárak általában nem dolgoznak. Figyelembe véve a hazai timföldgyárak munkáját, valamint egyes kutatók ide vonatkozó megállapításait. (7, 12, 16, 26, 41, 42) a nátriumkarbonát káros hatása minden egyes technológiai műveletnél megtalálható.

A nátriumkarbonát és a szervesanyag tartalom együtt jelentkezik az aluminátlúgban, mégpedig úgy, hogy magasabb szervesanyag tartalommal magasabb nátriumkarbonát tartalom párosul és megfordítva. E két szennyező anyag hatása egymástól elválaszthatatlan és ezért indokolt az együttes hatás vizsgálata.

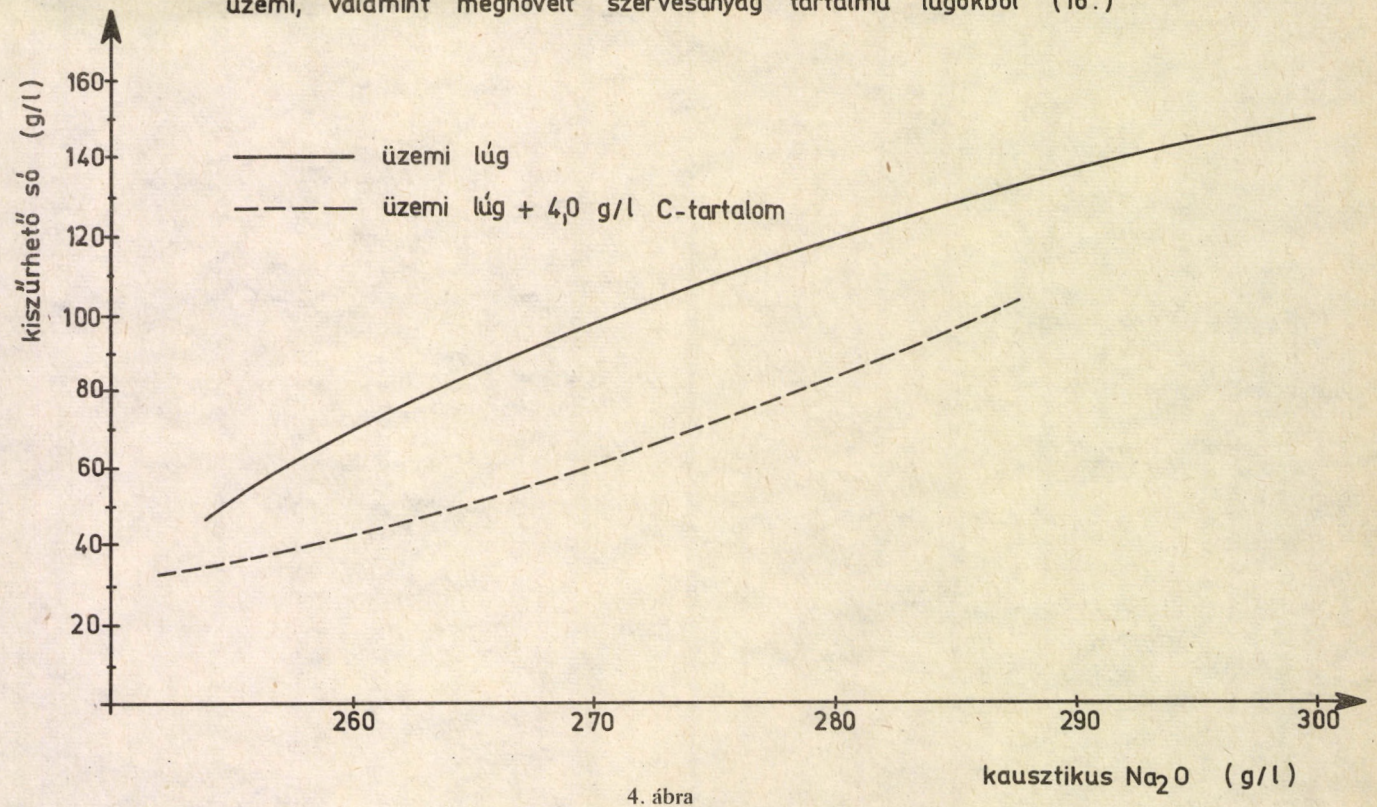
Az ide vonatkozó számszerűsíthető vizsgálatok eredményeit az alábbiakban foglalhatjuk össze. (26)

2.1. A nátriumkarbonát és szervesanyag tartalom hatása a feltárási kihozatal értékeire

2.1.1. Nátriumkarbonát és szervesanyag tartalom hatása a feltárási mólviszony és a feltárási kihozatal értékeire, szintetikus aluminátlúgok esetén

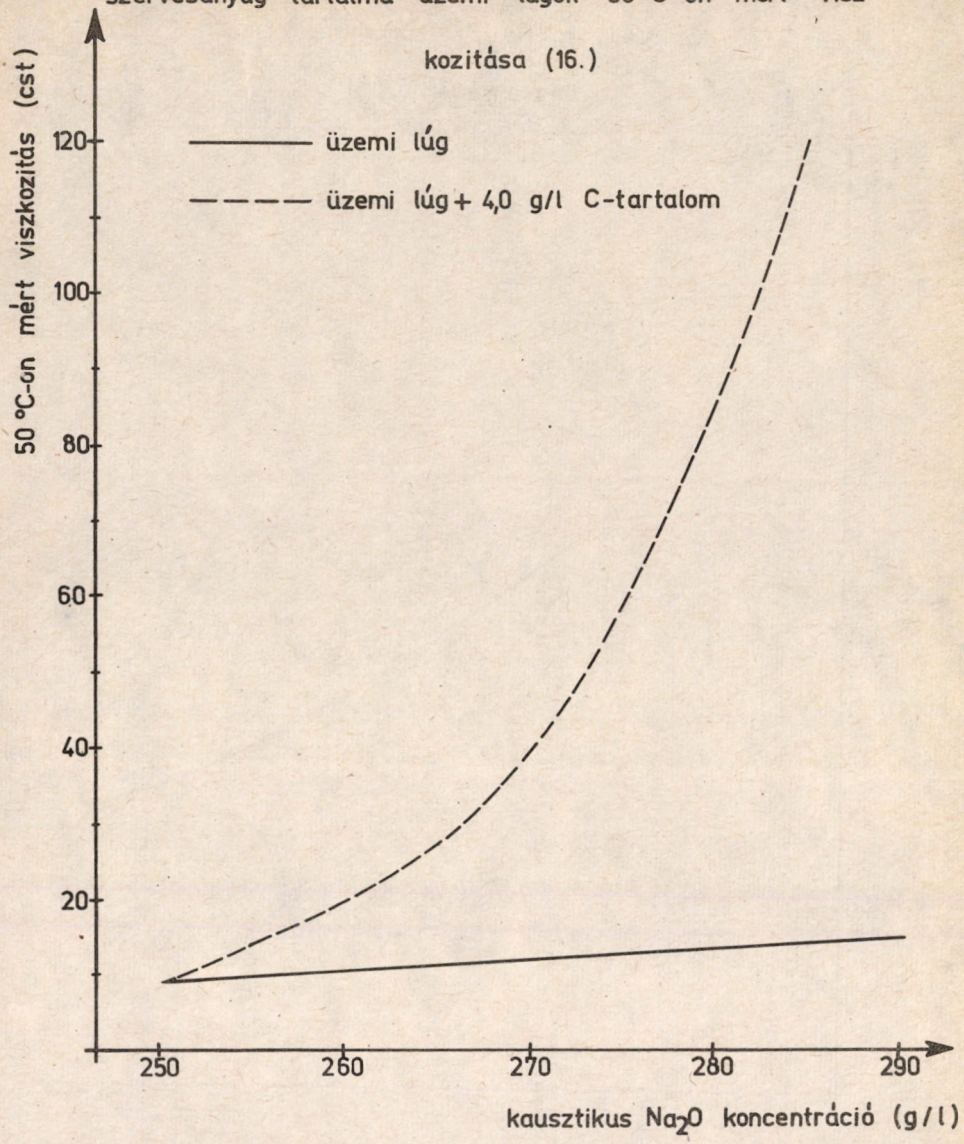
A bauxit feltáráshoz használt szintetikus aluminátlúgot úgy készítették el, hogy a nátriumkarbonát változása mellett a szervesanyag tartalmat is különböző koncentrációra állították be.

70 °C hőmérsékleten különböző nátriumoxidkoncentráció mellett kiszűrhető só mennyisége üzemi, valamint megnövelt szervesanyag tartalmú lúgokból (16.)



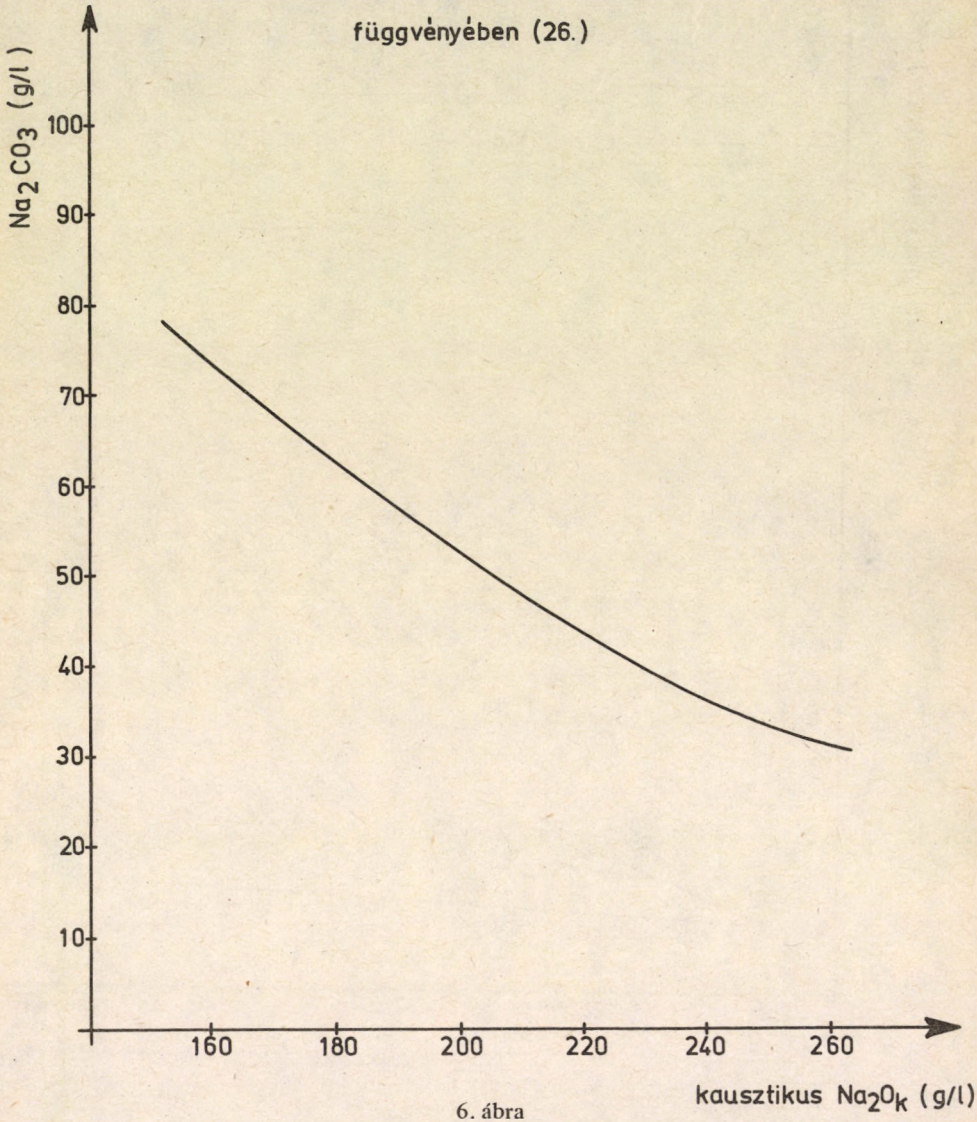
4. ábra

Különböző Na_2O_k koncentrációjú üzemi, valamint megnövelt szervesanyag tartalmú üzemi lúgok 50 °C-on mért viszkozitása (16.)



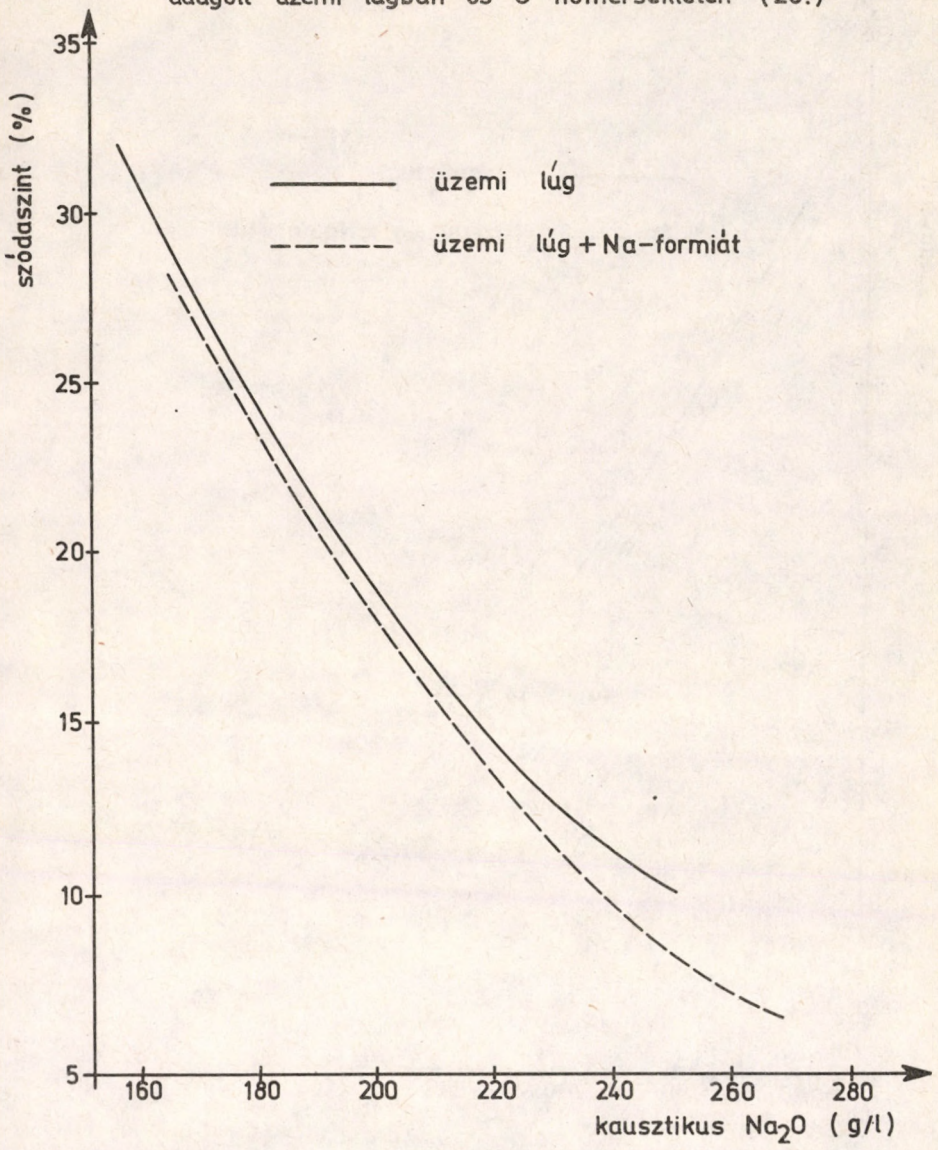
5. ábra

Az egyensúlyi sószint változása ajkai üzemi lúgban 65 °C-on a Na_2O_k koncentráció függvényében (26.)



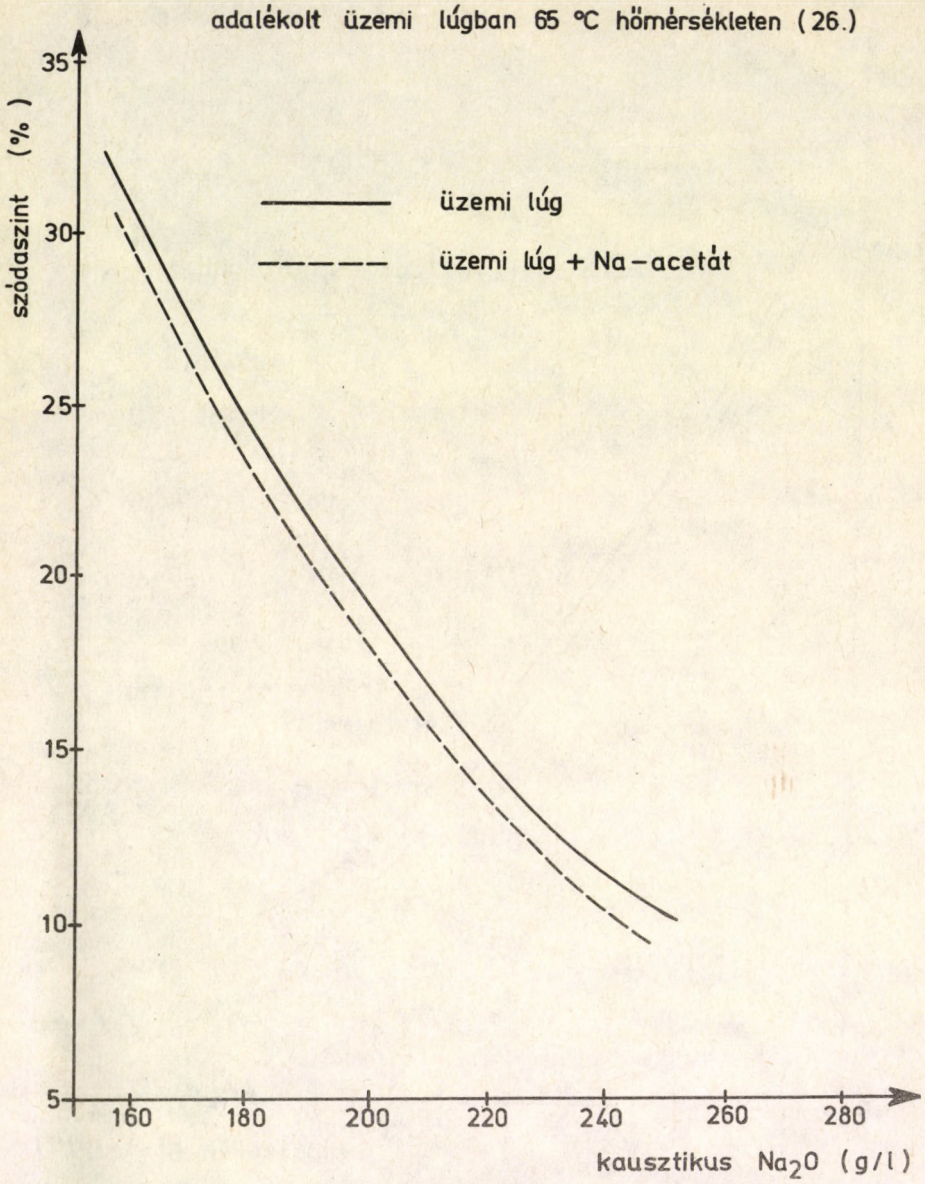
6. ábra

Na_2CO_3 egyensúlyi oldhatósága üzemi lúgban és Na-formiáttal adagolt üzemi lúgban 65 °C hőmérsékleten (26.)

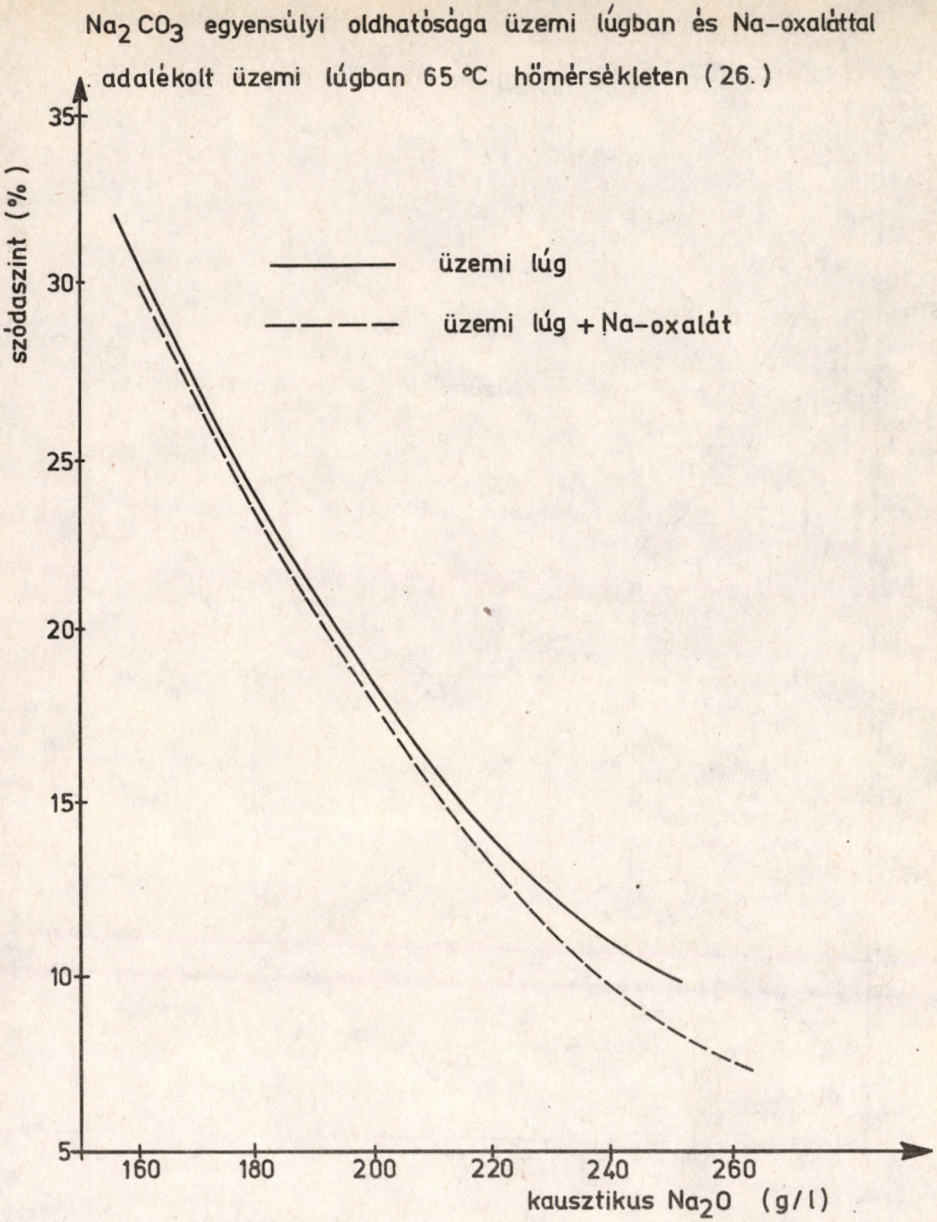


7. ábra

Na_2CO_3 egyensúlyi oldhatósága üzemi lúgban és Na-acetáttal adalékolt üzemi lúgban 65 °C hőmérsékleten (26.)

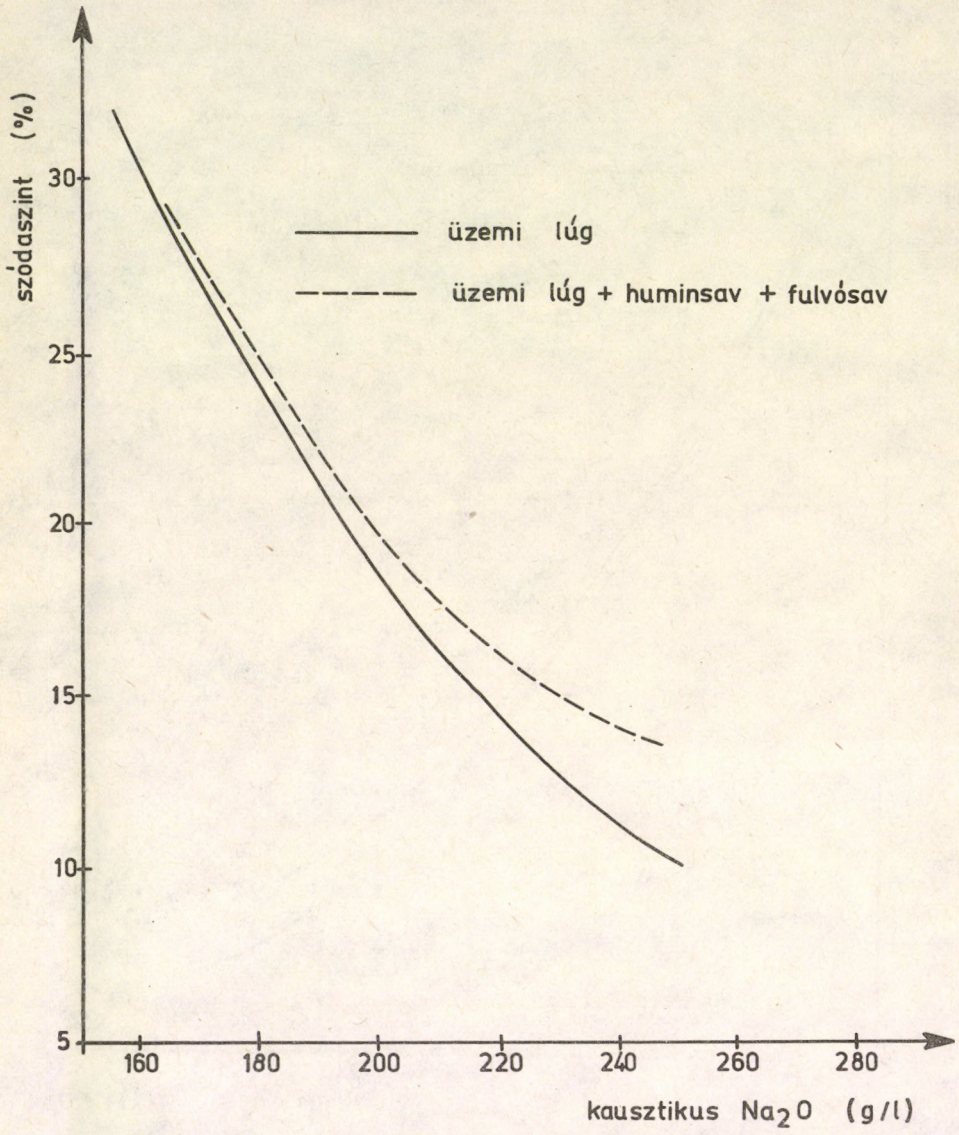


8. ábra


Na_2CO_3 egyensúlyi oldhatósága üzemi lúgban és Na-oxaláttal adalékolt üzemi lúgban 65 °C hőmérsékleten (26.)
szódaszint (%)
35
30
25
20
15
10
5
üzemi lúg
üzemi lúg + Na-oxalát
160
180
200
220
240
260
kausztikus Na_2O (g/l)

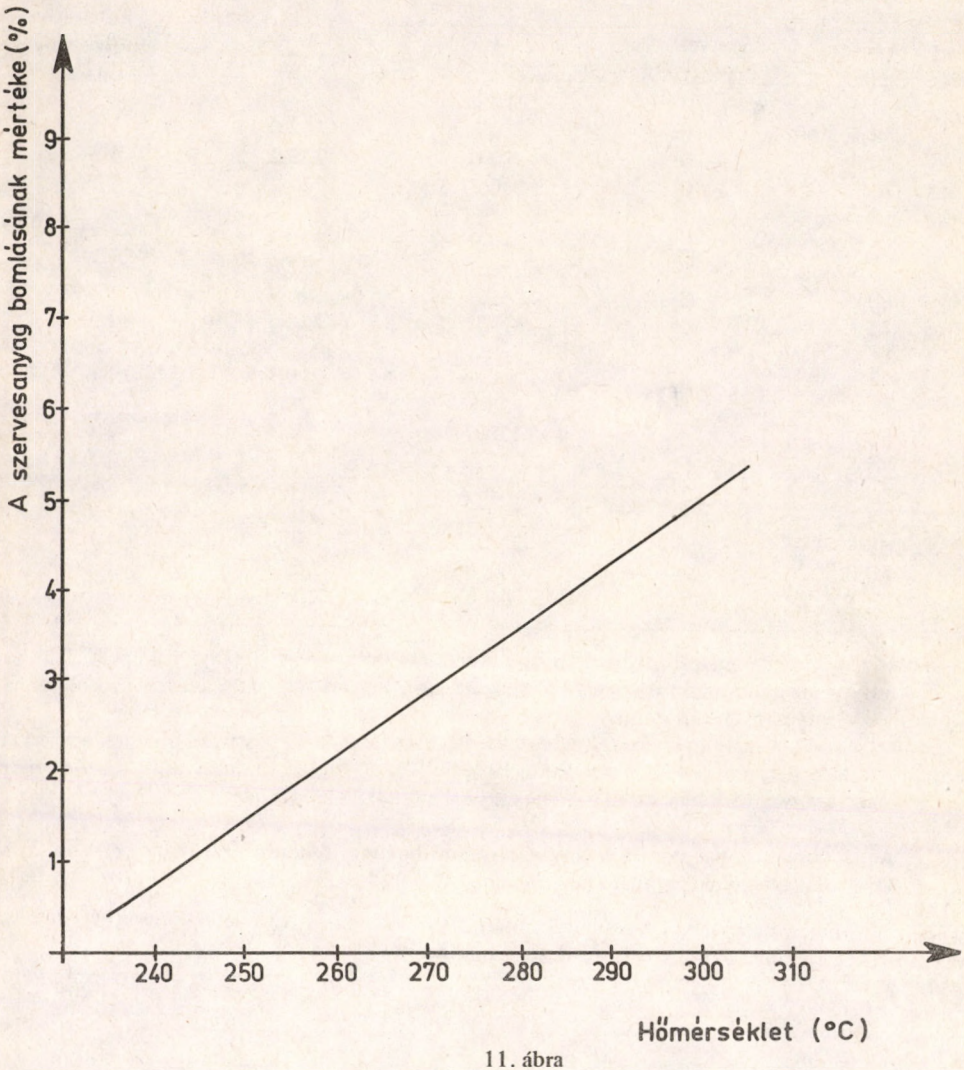
9. ábra

Na_2CO_3 egyensúlyi oldhatósága üzemi lúgban és huminsav + fulvósavval adalékolt lugban 65 °C hőmérsékleten (26.)



10. ábra

A szervesanyag bomlásának mértéke a hőmérséklet függvényében oxidálószer távollétében (40.)



11. ábra

Így a szervesanyag tartalom okozta hatást mindjárt különböző szódaszinteken kapták meg. Különböző nátriumkarbonát és szervesanyag tartalmú szintetikus lúgokkal végzett feltárási vizsgálatok eredményeként elért feltárási mólviszony értékeket az alábbi táblázatban foglaljuk össze.

Feltáró lúg				Feltárási mólviszony
Na_2CO_3 g/l	Szervesanyag C egyenértékben g/l	Na_2O_k g/l	Al_2O_3 g/l	M
4,5	0	212,4	224,0	1,56
38,5	0	210,8	222,0	1,56
60,0	0	210,0	223,2	1,55
75,5	0	210,8	223,2	1,55
4,5	2	213,9	226,9	1,58
38,5	2	226,3	232,6	1,57
60,0	2	213,9	226,9	1,59
75,5	2	217,0	228,5	1,58
4,5	4	210,8	219,3	1,62
38,5	4	223,2	226,9	1,61
60,0	4	220,0	224,4	1,63
75,5	4	220,1	221,3	1,63
4,5	6	213,9	218,3	1,64
38,5	6	223,2	220,3	1,65
60,0	6	271,0	215,3	1,66
75,5	6	217,0	220,3	1,67

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a feltárás utáni végeredményt jelképező feltárási mólviszony a szódatartalomtól független, viszont nem független a szódával szoros kölcsönhatásban lévő szervesanyag tartalomtól.

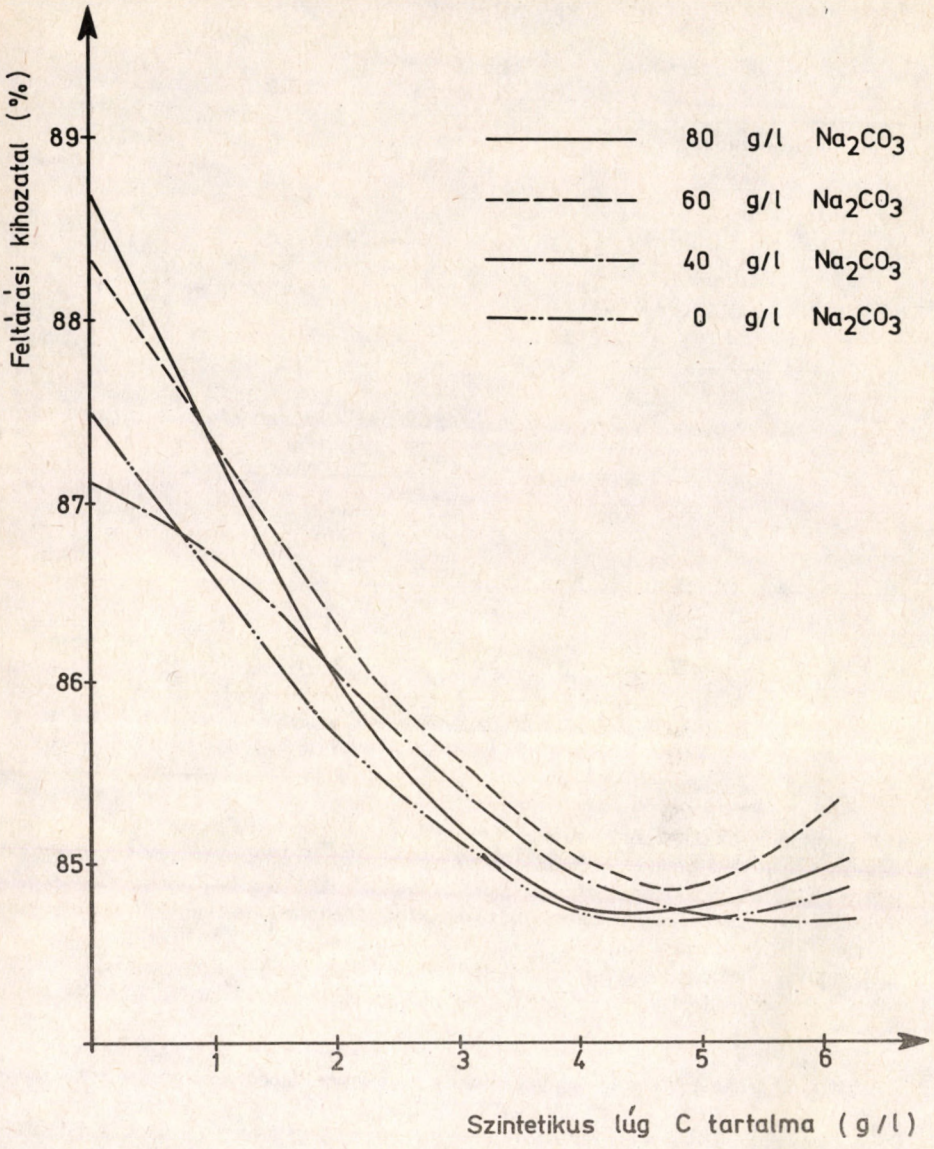
Szintetikus aluminátlúgokban elérhető feltárási kihozatalt a nátriumkarbonát és a szervesanyag tartalom függvényében a12. sz. ábrán láthatjuk. Megállapítható, hogy mint a szóda mint pedig a szervesanyag tartalom káros hatást gyakorol a feltárási kihozatalra.

2.1.2. A nátriumkarbonát és szervesanyag tartalom hatása a feltárási mólviszony és a feltárási kihozatal értékeire üzemi aluminátlúgok esetén

Ajkai, mosonmagyaróvári és almásfüzítői feltáró lúgokkal végzett kísérletek hasonló eredményre vezettek, a feltáráshozz használt lúgok összetétele a következő volt.

Összetevő		1.	2.	3.	4.
k . Na_2O	g/l	260,40	260,40	260,40	260,40
Al_2O_3	g/l	109,90	109,90	190,90	109,90
Na_2CO_3	g/l	25,00	45,80	71,50	84,10
C	g/l	2,58	3,11	3,55	3,90
V_2O_5	g/l	2,25	2,35	2,48	2,67
P_2O_5	g/l	1,87	1,92	2,00	2,30
SO	g/l	0,53	0,88	1,14	1,44
F	g/l	4,20	4,50	5,00	5,90

Feltárási kihozatal változás a szintetikus lúg szervesanyag és nátriumkarbonát tartalmának függvényében (26.)



12. ábra

Ezen összetételű lúgok szervesanyag tartalmát egyöntetűen 6 g/l szénegyenértékre emelték, majd ezekkel a lúgokkal feltárási kísérleteket végeztek.
A feltárási kísérletek eredményeit az alábbi táblázatokban foglaljuk össze:

6 g/l C tartalmú lúggal végzett feltárás aluminátlúgjai: (16)

Kiinduló lúg Na_2C0_3	Na_20 g/l	Al_20_3 g/l	Mv.
25,0	217,2	226,4	1,58
45,8	217,3	226,4	1,58
71,5	217,0	229,0	1,57
84,1	217,0	229,0	1,57

6 g/l C tartalmú lúgggal végzett feltárással elérhető feltárási kihozatal. (16)

Kiinduló lúg Na_2C0_3 g/l	Feltárási hatásfok %
25,0	81,0
45,8	78,9
71,5	81,2
84,1	77,6

Üzemi aluminátlúgokkal végzett feltárási kísérletekből látható, hogy a szódatartalom a feltárási mólviszonyt nem, de a feltárási hatásfokot lényegesen befolyásolja.
A feltárási hatásfok csökkenés a szódatartalomtól függően elérheti a 3-4 %-ot is.
A feltárási hatásfok csökkenés ellensúlyozására azonos feltárási eredményhez magasabb feltárási hőmérséklet és hosszabb idő kell.

Ezeken kívül a ballaszt sók hőfogyasztók, felmelegítésük többlet gőzfogyasztással jár. Továbbá a szódatartalom a fűtőfelületen lerakódik és ezáltal csökkenti az autokláv kapacitását.

2.2. A nátriumkarbonát és a szervesanyag hatása a vörösiszap ülepedésére

Szintetikus aluminátlúgokkal feltárások után ülepedési vizsgálatokat végeztek. A feltáró bombákból kivett sűrű zagyat desztillált vízzel egyformán 28 Be-re higították, majd ülepítőcsövekbe helyezve 100°C -os vízfürdőben ülepedni hagyták őket.
A tiszta réteg magasságának leolvasása 1 órán keresztül 5-10 perces időközökben történt. A 30 perc alatt előállított tisztazóna magasságát a szervesanyag és a nátriumkarbonát tartalom függvényében a 13. sz. ábra tartalmazza.

2.3. Nátriumkarbonát és szervesanyag hatása a kikeverésre

A Fémipari Kutató Intézetben (16) kikeverési kísérleteket végeztek szintetikus aluminátlúgokkal. A kísérletekhez tiszta NaOH-ból és $Al(OH)_3$-ból készítettek különböző összetételű aluminátlúgokat úgy, hogy azok mólviszonya 1,80 értékű volt. Nátriumkarbonát tartalmukat pedig 3, 24,5 és 35,7 g/l-ra állították be. Ezen kívül még három aluminátlúgot készítettek, amelyek a fentiekből abban különböznek, hogy szervesanyag tartalmukat üzemi lúgból származó szervesanyaggal 2,0 g/l karbonegyenértékre emelték. A kikeverést ezzel a hat oldattal párhuzamosan végezték és 120 órás kikeverés után a következő eredményeket kapták:

Különböző szóda és szervesanyag tartalmú szintetikus lúgok kikeverési hatásfokai (16)

Na_2CO_3 g/l	C g/l	Kikeverési hatásfok %
3,0	0	51,9
3,0	2	51,4
24,5	0	51,6
24,5	2	49,0
37,5	0	49,2
35,7	2	48,5

A kísérletek eredményeiből az a következtetés vonható le, hogy a kikeverés hatásfoka mind az Na_2CO_3, mind pedig a szervesanyag tartalom növelésével csökken.

Az azonos szervesanyag szinten a szódatartalom kikeverést gátló hatása jól látható. A nátriumkarbonát tartalomtól függő hatásfok csökkenés elérheti a 2,5-3,0 %-ot is.

Az előbbiekhez hasonlóan eljárva üzemi aluminátlúgokkal is végeztek kikeverési kísérleteket. A kikeveréshez felhasznált üzemi lúgok összetétele az alábbi volt:

Minta jele	k.Na_2O g/l	Mv	Na_2CO_3 g/l	C
1	130,0	1,83	7,4	1,36
2	130,0	1,83	7,4	3,36
3	130,0	1,83	23,5	1,62
4	130,0	1,83	23,5	3,62
5	130,0	1,83	35,0	1,85
6	130,0	1,83	35,0	3,83

120 órás kikeverés után kapott kikeverési hatásfok értékek a következő táblázatban láthatók.

Különböző szóda és szervesanyag tartalmú üzemi lúgok kikeverési hatásfokai:

Na_2CO_3 g/l	C	Kikeverési hatásfok %
7,4	1,36	51,7
7,4	3,36	50,8
24,5	1,62	51,3
24,5	3,62	50,1
35,0	1,85	51,1
35,0	3,85	49,0

Az üzemi aluminátlúgokkal végzett kísérletek esetében is ugyanúgy, mint ahogyan a szintetikus aluminátlúgoknál láttuk, a nátriumkarbonát tartalom emelkedésének függvényében kikeverési hatásfokromlás tapasztalható.

Ezen túlmenően a sótartalom csökkenéssel a termelt timföld minősége javul. A szennyeződések csökkenésével csökkenthető a hidrátmosóvíz mennyisége is, ami gázmegtakarítást jelent.

A kikeverő tartályokban képződő lerakódások kötőanyaga elsősorban a szóda, így feltehető, hogy a szódatartalom csökkenésével a lerakódások mennyisége is csökken.

2.4. Nátriumkarbonát és szervesanyag tartalom hatása a bepárlásra

A körfolyamatban lévő aluminátlúg karbonáttartalma a bepárlási művelet során a legveszélyesebb, mivel ennél a műveletnél töményedés következik be és ennek következtében szükségszerűen kristályosodó szóda a bepárlókészülékek csöveit eltömi, ezáltal a gyártási eljárás további fenntartását lehetetlenné teszi. Hogy ez ne következhessen be, állandóan a szódakiválás egyensúlyi koncentrációja alatt kell üzemeltetnünk a bepárlókészüléket, így nem mindig tudjuk biztosítani a gyártási folyamat számára optimális aluminátlúg koncentrációt.

2.5. Optimális karbonátszint a timföldgyári körfolyamatban

A timföldgyári körfolyamat optimális sószintjének meghatározásával Orbánné és munkatársai (26) foglalkoztak.

Vizsgálataik szerint az egyensúlyi viszonyok alapján a timföldgyártás egészét tekintve az optimálisnak tekinthető szódaszint 10-13 %. Az optimális értéktől lefelé, vagy felfelé való eltérés káros, mert az alacsony szódaszint a hidroxidszodalit képződését segíti elő marónátronveszteségeket okozva, a magasabb szódaszint pedig a technológiai folyamat egyes pontjainál (bepárlás expanziós edények, higítás) nagymérvű lerakódás képződéséhez és ezáltal üzemzavarhoz vezet.

3. Különböző nátriumkarbonát eltávolítási technológiák ismertetése

Amennyiben a körfolyamat számára optimális 13-14 %-os sószint a kitűzött cél, akkor nyilvánvalóan állandó és egyenletes jeleggel annyi nátriumkarbonátot kell eltávolítanunk, amennyi beoldódik.

Olyan nagyhatású biztos technológiát, amelyikkel az a cél teljes egészében elérhető lenne, végeredményben csak napjainkra sikerült kifejleszteni.

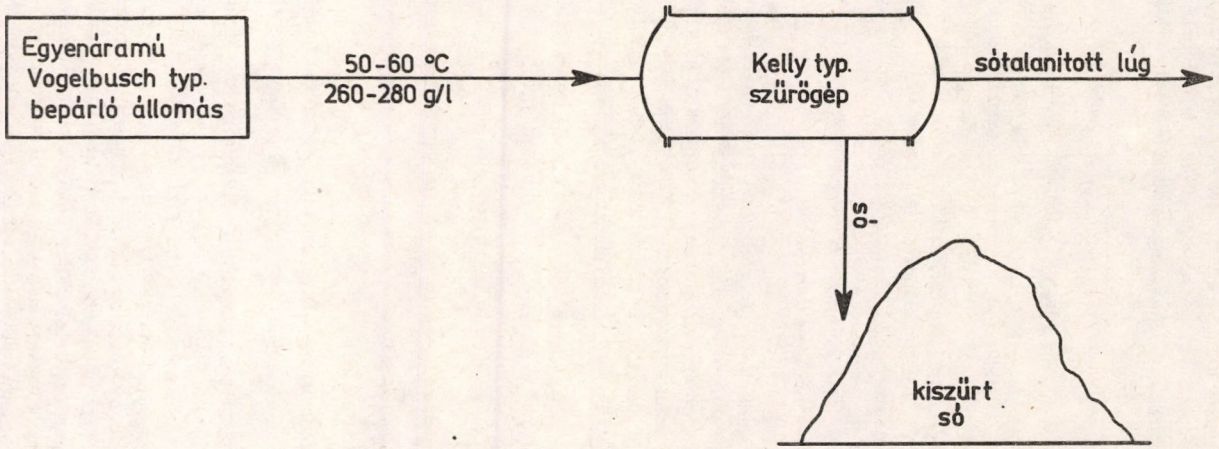
Ezt a karbonáteltávolítási technológiát természetesen a különböző technológiai módosítások sorozatán keresztül érték el, amelyek állomásai a következők voltak.

3.1. Hűtéssel megvalósított technológia

Első sóleválasztásként az 1948-50-es években a sűrűlúg csörgedeztető hűtés és az azt követő szakaszos szűrőcentrifugán történő sóleválasztás valósult meg.

3.2. Bepárolt lúg közvetlen szűrésével megvalósított technológia

Később az üzem áttért a bepárolt sűrűlúg Kelly szűrőn való szűrésére.
Ez a technológia megkövetelte azt, hogy a Vogelbusch rendszerű bepárlóállomások 260-280 g/l kausztikus nátriumoxid koncentrációjú lúgot állítsanak elő, emiatt a bepárlóállomások igen nagy megterhelésnek voltak alávetve, amely csökkentette kapacitásukat és növelte karbantartási igényüket. (14. sz. ábra)


Egyenáramú
Vogelbusch typ.
bepárló állomás
50-60 °C
260-280 g/l
Kelly typ.
szürögép
sótalanitott lúg
só
kiszürt
só

14. ábra

3.3. Bepárolt lúg hőkezelésével megvalósított technológia

A Vogelbusch rendszerű bepárlóállomások normális üzemeltetési feltételeinek biztosítása érdekében a későbbiek folyamán ezt a technológiát módosítani kellett. A koncentrációt 240-260 g/l értékre csökkentették és bevezették a lúg 95-105°C -on való hőkezelését. A bepárló állomásokról lejövő 140-260 g/l koncentrációjú lúgot úszófejes előmelegítővel melegítették fel 95-105 °C hőmérsékletre, majd Kelly szűrőn szűrték. Az előmelegítő fűtése a bepárlóállomásról megcsapolt gőzzel történt.
(15. sz. ábra)

3.4. Bepárolt lúg hőkezelésével és pihentetésével megvalósított technológia

A későbbiek során az így kialakult technológiát pihentetéssel egészítették ki. Ekkor a technológiai folyamat a következőképpen alakult. A bepárlóállomást elhagyó 240-260 g/l koncentrációjú lúgot hőcserélőn 95-105°C hőmérsékletre fűtötték. Az előmelegítő fűtése a bepárló állomás megcsapolt gőzével történt. Ezt a hőkezelt lúgot ezt követően 300 m^3 térfogatú tartályban 4-5 órás pihentetés után Kelly típusú szűrőgépeken szűrték.
(16. sz. ábra)

3.5. A 3.1.-3.4. alatt ismeretett technológiák értékelése

Ezekkel a technológiákkal az aluminátlúg sótartalmának túlzott mértékű feldúsulását meg lehetett akadályozni, de a körfolyamatban lévő lúg sószintjét az aktív nátriumoxid és az inaktív sótartalom viszonyát a fenti műveletekkel hatásosan megváltoztatni nem lehetett. Ezekre a technológiákra jellemző volt a lúg teljes keresztmetszetű kezelése és az a tény, hogy a sóleválasztás csupán a körfolyamat megfelelő sószintjének a biztosítása érdekében történ.

Ezekkel az eljárásokkal az alábbi összetételű sót lehetett kiválasztani.

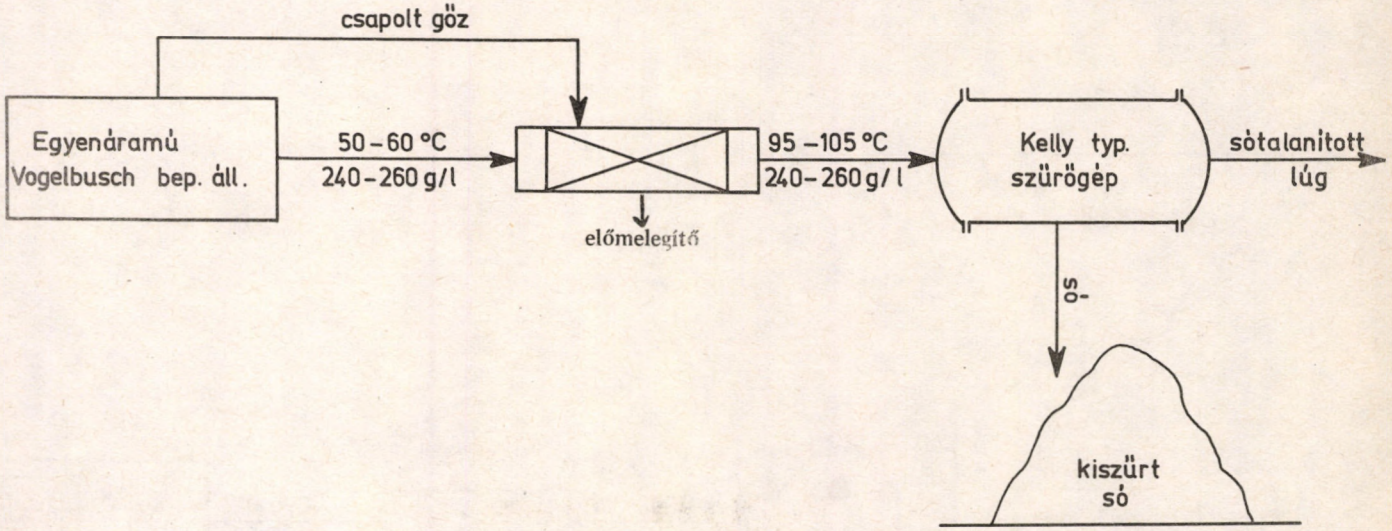
Tap. nedv.	42,02 %
V_2O_5	12,03
P_2O_5	27,75
NaF	16,60
Na_2CO_3	10,50
szabad Na_2O	7,75
Izz.veszt.	25,10

Ezt a sót az összetételtől és az igényektől függően mint vanádiumsót vagy mint fluorsót értékesítettük.

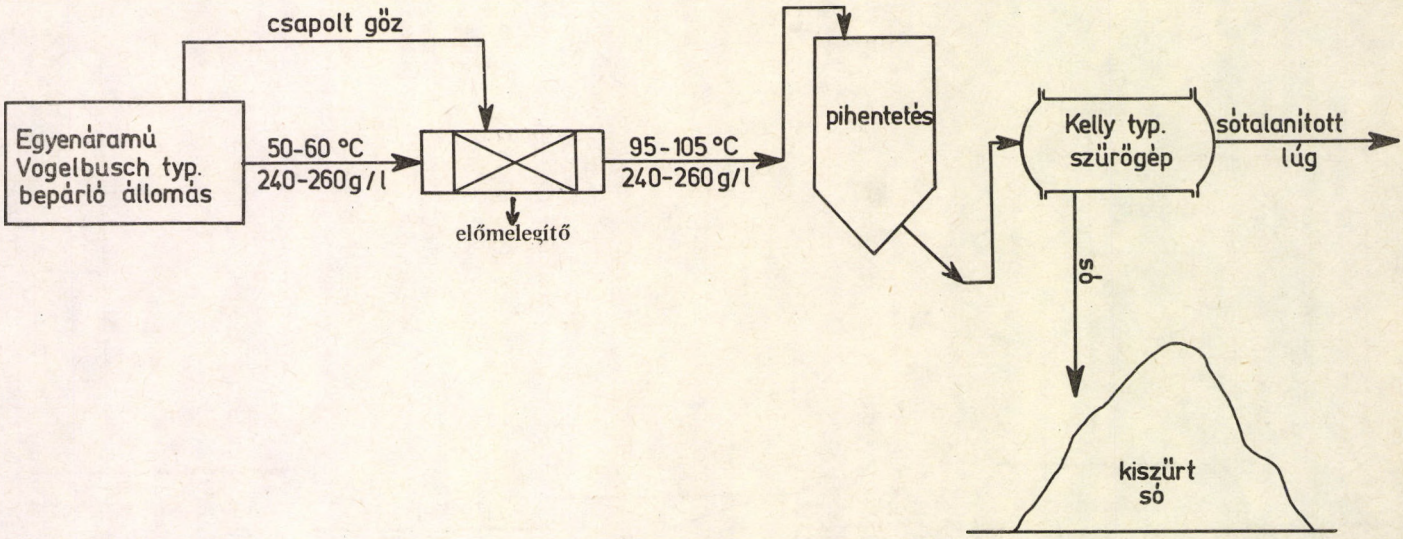
3.6. Szilárd marónátron felhasználásával kialakított szódaelválasztási technológia

Az aluminátlúgokban oldott káros szennyezéseknek az eddigninél nagyobb mértékban való kiválasztására irányuló kísérleteik során Magyarosy és Bartók (5) abból az ismert elvből indultak ki, hogy egy oldat nátriumsószennyezéseinek oldhatósága adott hőfokon az oldatban lévő Na-ionok összkoncentrációjától is függ, mégpedig úgy, hogy az összes nátriumion koncentráció növekedésével a szennyező nátriumvegyületek oldhatósága csökken. Az összes Na-koncentráció növelése a legegyszerűbben valamely Na-vegyület adagolásával érhető el.

E célra elvben minden olyan nátriumvegyület alkalmas, amelyek oldhatósága az adott körülmények között jobb, mind a leválasztani széndékolt szennyező vegyületeké és amelyek jelenléte nem káros a körfolyamat szempontjából. Aluminátlúgról lévén szó a nátrium ionok összkoncentrációjának növelése a legegyszerűbben nátriumhidroxid oldat, vagy szilárd marónátron adagolásával látszott keresztülvehetőnek.


csapolt gőz
Egyenáramú
Vogelbusch bep. áll.
50 – 60 °C
240 – 260 g/l
előmelegítő
95 – 105 °C
240 – 260 g/l
Kelly typ.
szürögép
sótalanitott
lúg
sós
kiszürt
só

15. ábra


csapolt gőz
Egyenáramú
Vogelbusch typ.
bepárló állomás
50-60 °C
240-260 g/l
előmelegítő
95-105 °C
240-260 g/l
pihentetés
Kelly typ.
szürögép
sótalanított
lúg
gs
kiszürt
só

16. ábra

Az ezen elvek alapján kidolgozott eljárás lényege az, hogy a sűrűlúgot szilárd nátriumhidroxiddal hozták össze, mégpedig oly módon, hogy az 50-110 °C hőmérsékletű sűrűlúgot 2,5-3 atmoszféra nyomás alatt sugáralakban, vagy permet alakjában minél finomabb cseppekké diszpergálva szilárd nátriumhidroxidra vezették. Nyílásával lefelé fordított marónátronos hordóban a szilárd nátriumhidroxid a sűrűlúg nátriumionkoncentrációját lokálisan, olyan más módon el nem érhető mértékben megnövelte, hogy az oldott nátriumszennyeződések egy része az oldatból kivált. Ez a sókiválás gyakorlatilag irreverzibilis, tehát a só fő tömege akkor sem oldódik vissza, amikor már a lokálisan kialakult extrém nagy nátriumionkoncentráció a sűrűlúg egész tömegére érvényes értékre csökken. A szilárd lúgoldás után 280-290 g/l koncentrációjú lúgból pihentetés után kivált só kristályos, ami a só szűrését nagymértékben megkönnyítette. (17. sz. ábra)

Ennél a technológiánál a felhasználható szilárd lúg mennyiségét a timföldgyártási eljárás során fellépő marónátronveszteség nagysága határozta meg. Ez a mennyiség nem tette lehetővé azt, hogy a körfolyamatban lévő lúg koncentrációját teljes keresztmetszetben 280-290 g/l értékre emeljék, ezért a sóleválasztásra kerülő sűrűlúgot két részre osztották és az egyik ágban történt a koncentrációemelés, majd a sószűrés és az így sótalanított sűrűlúg került egyesítésre a másik ág lúgáramával. A két ág arányát mindenkor a marónátronveszteségek pótlására felhasznált marónátron mennyisége határozta meg.

A későbbiek folyamán iparágunk rendelkezésére bocsájtott marónátron mennyiségében fokozatosan előtérbe került a folyékony marónátron felhasználás és amivel a folyékony marónátron nem biztosítja a sóleválasztás technológiájánál ugyanazokat az előnyöket, mind a szilárd marónátron, ezért ezt a technológiát módosítani kellett.

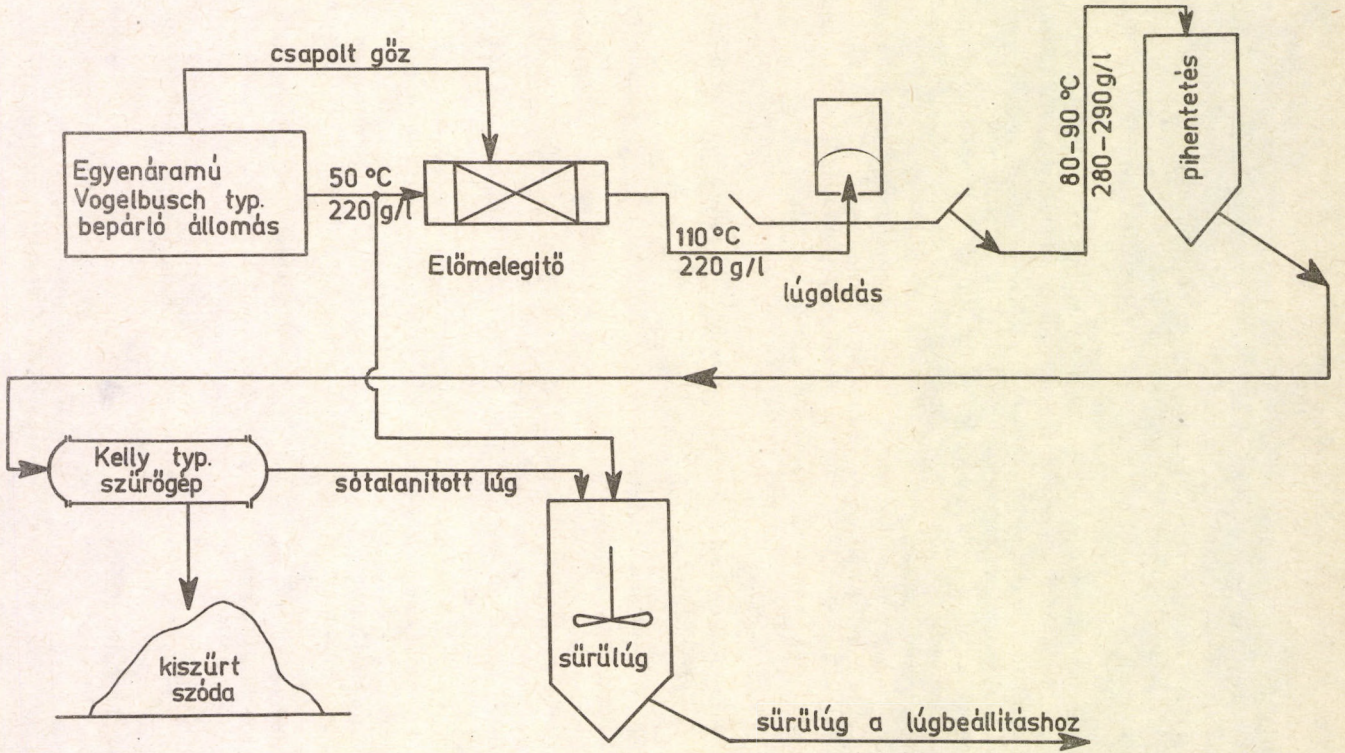
3.7. Folyékony marónátron felhasználásával és a leválasztott szódasó kausztifikálásával megvalósított technológia

A fentebb felsorolt eljárásoknál a sóelválasztással szorosan összefüggő bepárlási művelet egyenáramú készülékben történt, amelynek működését az jellemezte, hogy a tömény oldat a legalacsonyabb hőmérsékletű készülékből lépett ki 50-60 °C hőmérsékleten. Ennél az egyenáramú készüléktípusnál a kilépő oldat koncentrációját mindig olyan értéken kellett tartani, hogy a készülék csöveiben lerakódás, nátriumkarbonát kiválása miatt ne következzen be. Ez a bepárlási eljárás az elérhető koncentrációemelést a sóelválasztás szempontjából kedvezőtlenül alacsony értéken tette lehetővé, ezért új bepárlási eljárás alkalmazása vált szükségessé.

Ezt az új eljárást a Kestner francia cégtől vásárolt ellenáramú bepárlókészülék alkalmazása biztosította. Ebben a készülékben, amelynek fő célja a fűtőcsövekben a nátriumkarbonát kiválás elkerülése, a bepárlandó oldat egy része az utolsó, a másik része pedig az utolsó előtti készülékbe, tehát a leghidegebb fokozatokban lép be és fokozatról-fokozatra halad előre, miközben koncentrációja emelkedik egészen az első bepárlófokozatig, amelynek fűtése friss gőzzel történik.

Ezen friss gőzzel fűtött bepárlótestből az aluminátlúg kigőzölő expanziós edények sorozatán megy keresztül, amelyben részben kigőzölög és lehűl. Közben természetesen koncentrációja emelkedik olyan mértékig, hogy az expanziós edényekben megjelenik a szilárd fázisban kikristályosodó nátriumkarbonát. Az expanziós sorral kiegészített bepárlóállomást magas koncentrációjú a nátriumkarbonát nagy részét kristályos állapotban tartalmazó aluminátlúg hagyja el.

Ezek a nátriumkarbonát kristályok, amelyek a klasszikus bepárló berendezésekben is uralkodó, hőmérsékleti és koncentráció viszonyok között kristályosodtak ki, meglepően más módon viselkednek. Spontán növekedésük nem következik be. Ezért a kristály növekedéséhez szükséges pihentetési művelet előtt folyékony marónátronoldat adagolásával, vagy szilárd lúg-


csapolt gőz
Egyenáramú
Vogelbusch typ.
bepárló állomás
50 °C
220 g/l
Előmelegitő
110 °C
220 g/l
lúgoldás
80–90 °C
280–290g/l
pihentetés
Kelly typ.
szürőgép
sótalanitott lúg
kiszűrt
szóda
sürülúg
sürülúg a lúgbeállitáshoz

17. ábra

oldással a marónátron oldat összes nátriumoxid koncentrációját 350 g/l értékkel kell emelni.

Természetesen ennél az eljárásnál is csak olyan mennyiségű folyékony lúgot vagy szilárd marónátront lehet koncentrációemelésre felhasználni, amilyen mennyiségű lúgfelhasználást a marónátronveszteségek lehetővé tesznek, ezért ennél a technológiánál is csak a sűrűlúg egy részének sómentesítését sikerült megoldanunk. Ezzel a technológiával sikerült olyan sóelválasztási eljárást kialakítani, amely lehetővé tette a folyékony lúg hatékony felhasználását.

A későbbiek folyamán a felhasználásra kerülő bauxit kalciumoxid és magnéziumoxid tartalma és ennek következtében az eltávolítandó nátriumkarbonát mennyisége annyira megnövekedett, hogy a körfolyamat optimális karbonát szintje a kezelhető sűrűlúg nem kielégítő hányada miatt nem volt biztosítható.

Ennek következtében további technológiai változtatásokat kellett végrehajtani. Ezen változtatások célja természetesen az elérhető legmagasabb koncentráció biztosítása és lehetőleg a teljes keresztmetszetű sűrűlúgkezelés elérése. Ezeknél a változtatásoknál is a koncentrációemelés eszköze az expanziós bepárlás maradt, vagyis az az eljárás, amely során az aluminátlúgot megfelelő nyomás alatt felfűtjük, majd erre alkalmas berendezésben az un. expanziós edényben expandáltatjuk, az expanzió következtében felszabaduló gőz nem csak lehűti, hanem töményíti is az oldatot. A koncentráció emelés mértéke attól függ, hogy mekkora hőmérsékletre tudjuk feltüntetni, majd ezt követően milyen hőmérsékletre hűtjük le ezt a felmelegített aluminátlúgot. Az aluminátlúg felfűtésére alapvetően két eljárást ill. berendezést fejlesztettünk ki.

Ezek a következők:

a/ A sűrűlúg felfűtése cső- a csőben típusú előmelegítővel.

b/ A sűrűlúg felfűtése nyomástartó edényben, például autoklávban.

Mindkét esetben a felfűtési műveletet megfelelően kiképzett berendezésben expanzió követte. Mindezek után az így kialakított technológia a következőképpen alakult.

(18. sz. ábra)

Az ellenáramú bepárlóállomás expanziós edényeiből eltávozó sűrűlúg hőkezelés után expanziós edényben tovább töményedett, majd folyékony lúgadagolás, esetleg szilárd lúgoldás után pihentetésre került, ahol a kristálynövekedés bekövetkezett.

A pihentetés utáni sóelválasztásra az idők folyamán több berendezést próbáltunk ki, mint pl.: a centrifugákat, a Kelly szűrőket és a szovjet gyártmányú LVAZS típusú szűrőket. Ezek közül a legjobban a LVAZS típusú szűrők váltak be.

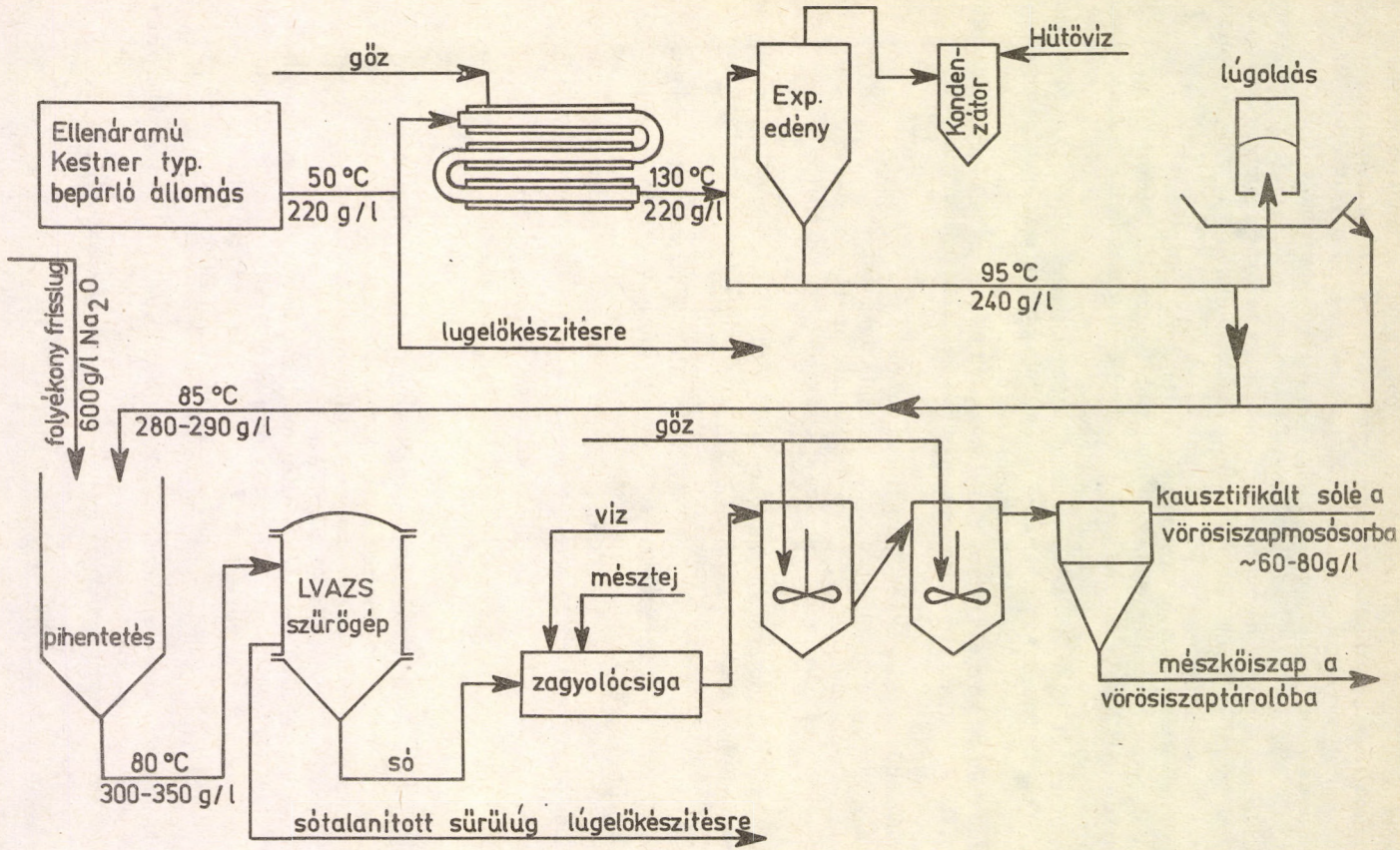
A nagymennyiségű nátriumkarbonátot mésztejjel történő kausztifikálással lehet a timföldgyártás szempontjából felhasználható marónátronná alakítani, az alábbi reakcióegyenlet szerint:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaCO_3$$

E kémiai reakció megvalósítására alkalmas technológiai folyamat a következő volt. A szűrőgépekről, vagy centrifugákról lekerülő nátriumkarbonátot vízzel és mésztejjel keverőcsigákban összekeverték, olyan mennyiségben, hogy a kausztifikálás után az oldat koncentrációja kausztikus nátriumoxidban kifejezve 60-80 g/l értékű legyen.

A keverőcsigát elhagyó mésztej- víz- nátriumkarbonát keverék 80 °C hőmérsékleten tartott két darab tartályból álló kausztifikáló tartálysorba került, ahol mintegy 8 óra tartózkodási idő alatt lejátszódott a fenti kémiai reakció. A tartályok fűtése direkt gőzbefúvatással történt. A kausztifikáló tartálysort elhagyó elegyből a kalciumkarbonát eltávolítása kónuszos ülepítő tartályban való ülepítéssel történt.

A kémiai reakció során keletkezett mészkőiszap, az ülepítőtartály kónuszából szivattyú segítségével a vörösiszaptároló térre került. Az ülepítő tartály túlfolyásán távozó kausztifikált sólé pedig a vörösiszapmosósor megfelelő koncentrációjú készülékében került felhasználásra.


gőz
Ellenáramú
Kestner typ.
bepárló állomás
50 °C
220 g/l
130 °C
220 g/l
Exp.
edény
Kondenzátor
Hütöviz
lúgoldás
95 °C
240 g/l
lugelökészitésre
folyékony frisslug
600 g/l Na2O
85 °C
280-290 g/l
gőz
kausztifikált sólé a
vörösiszapmosósorba
~60-80g/l
viz
mésztej
LVAZS
szürögép
pihentetés
zagyolócsiga
mészkőiszap a
vörösiszaptárolóba
80 °C
300-350 g/l
só
sótalanitott sürülúg lúgelökészitésre

18. ábra

A beoldódott nátriumkarbonát mennyiségi növekedését azonban ez a technológia sem tudta nyomon követni, ezért további szódamentesítési eljárásokat kellett bevezetnünk.

3.8. Vörösiszapmosósori kausztifikálással megvalósított szódaszintcsökkentési technológia

Irodalmi közlemények szerint (7) minden olyan esetben, amikor bármely oknál fogva nem lehetséges a megfelelő mennyiségű nátriumkarbonát leválasztása, akkor előnyösen alkalmazható a lúgsó kausztifikálása magában a körfolyamatban. Más közleményekben (43) pedig utalást találhatunk arra, hogy a magas szódaszint radikális csökkentésének egyik eszköze a körfolyamatban való kausztifikálás.

A Dorr-sori szódakausztifikálás optimális körülményeink tisztázására a Fémipari Kutató Intézetben 1974. évben végeztek vizsgálatokat.(43)

Vizsgálataiknál különös figyelmet fordítottak a kalciumaluminát képződés miatti aluminiumveszteség mértékének alakulására. Vizsgálták a mészmennyiség, a lúgkoncentráció, a reakcióidő és a hőmérséklet hatását a kausztifikálási hatásfok ill. az alumíniumveszteség alakulására.

3.8.1. Vörösiszapmosósori kausztifikálás elméleti alapjai

3.8.1.1. A kausztifikáláshoz legkedvezőbb Dorr-sori koncentráció.

Az $Na_2O - CaO - CO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ rendszer egyensúlyi diagrammjából (19. sz. ábra) látható, hogy minél kisebb a lúgkoncentráció, annál teljesebb a lúg szódatartalmának kalciumkarbonát képződés közben történő kausztifikálódása. Üzemi szempontból viszont alacsony lúgkoncentráció nem a legmegfelelőbb a Dorr-sori kausztifikáláshoz, mivel alacsony koncentrációnál csak kis szódamennyiség regenerálható. 10-80 g/l koncentráció tartományban végezve a kísérleteket, keresték, tehát azt a legmagasabb lúgkoncentrációt, amelynél még elfogadható Al_2O_3 veszteség mellett a jelenlévő nátriumkarbonát jó hatásfokkal kausztifikálható.
(20. sz. ábra)

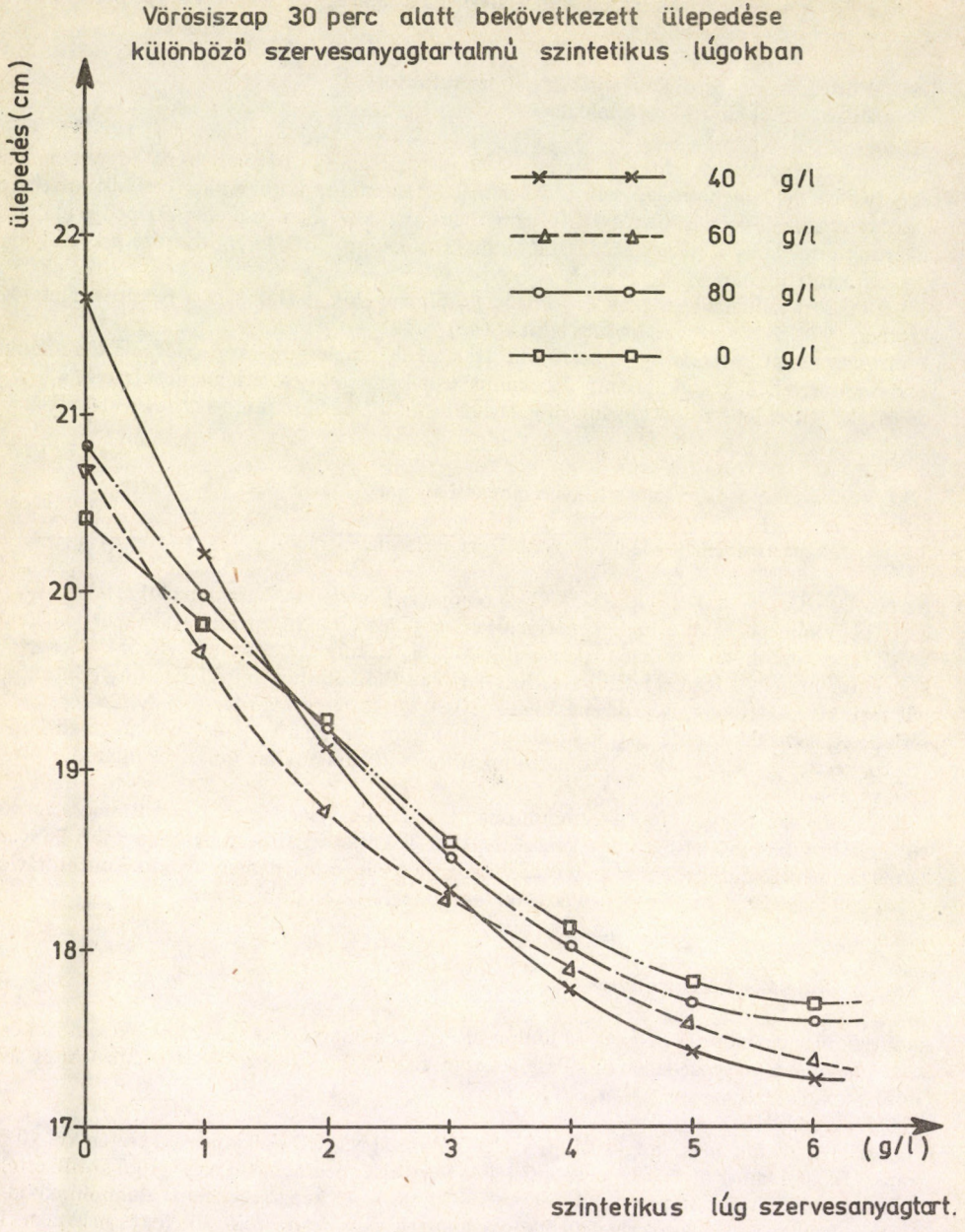
Úgy találták, hogy a fenti szempontokat figyelembe véve .40 g/l koncentrációjú mosósori túlfolyásban célszerű elvégezni a kausztifikálást. Tekintettel arra, hogy a mosósori koncentráció üzemmenettől függően változhat, nem egy mosólépcsőt, hanem a fenti koncentráció értéket kell megjelölni a mosósori kausztifikálás legmegfelelőbb pontjaként.

3.8.1.2. Optimális mészmennyiség

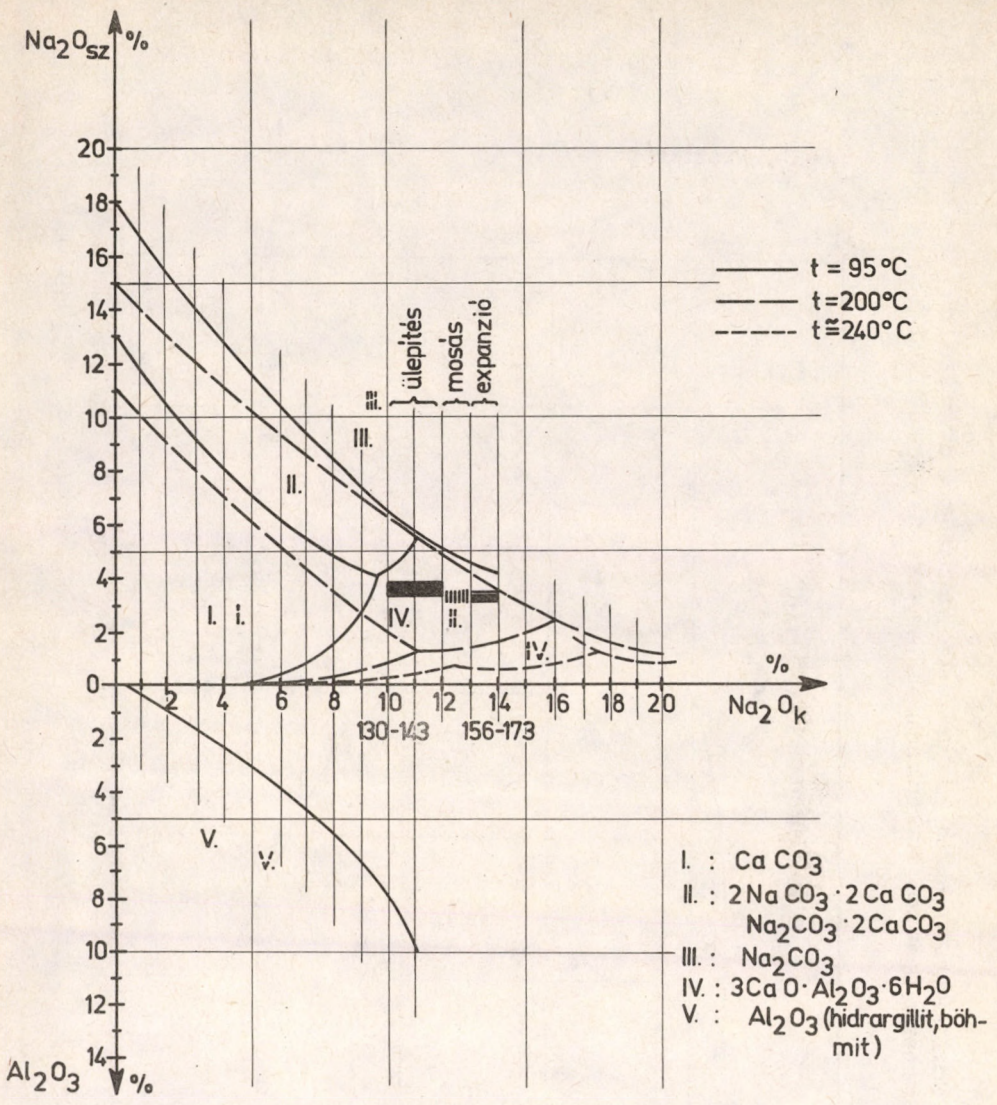
Adott koncentrációjú (k. Na_2O 44 g/l)lúggal 90 °C hőmérsékleten 2-órás reakcióidővel és változó mészmennyiséggel kausztifikálást végezve vizsgálták a kausztifikálási hatásfok és az aluminiumoxid veszteség alakulását.
(21. sz. ábra)

Azt állapították meg, hogy 0,5 mól $Ca(OH)_2$ mól Na_2CO_3 alkalmazása esetén kb. 40 %-os kausztifikálási hatásfok érhető el és az Al_2O_3 veszteség még nem túl nagy (1 g/l körüli érték). A mész mennyiségét növelve a 3 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$ képződés miatti alumíniumoxid veszteség rohamosan növekszik, ugyanakkor a kausztifikálási hatásfok növekedés már nem jelentős.

A fentiek alapján a 40-45 g/l körüli k Na_2O koncentráció mellett végezve a Dorr-sori kausztifikálást a jelenlévő szódára vonatkoztatva 0,5 mól $Ca(OH)_2$ adagolást találtak optimálisnak.


Vörösiszap 30 perc alatt bekövetkezett ülepedése
különböző szervesanyagtartalmú szintetikus lúgokban
ülepedés (cm)
22
21
20
19
18
17
0
1
2
3
4
5
6
(g/l)
40 g/l
60 g/l
80 g/l
0 g/l
szintetikus lúg szervesanyagtart.

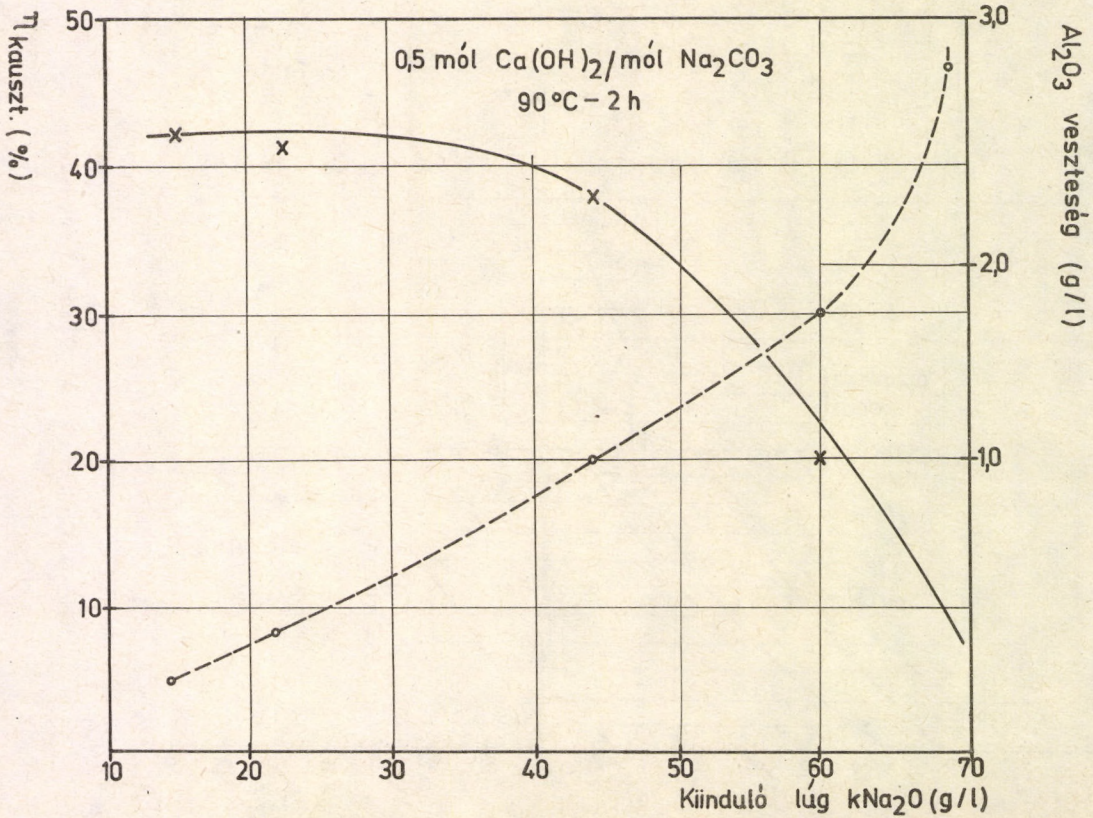
13. ábra



$Na_2O - CaO - CO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ rendszer

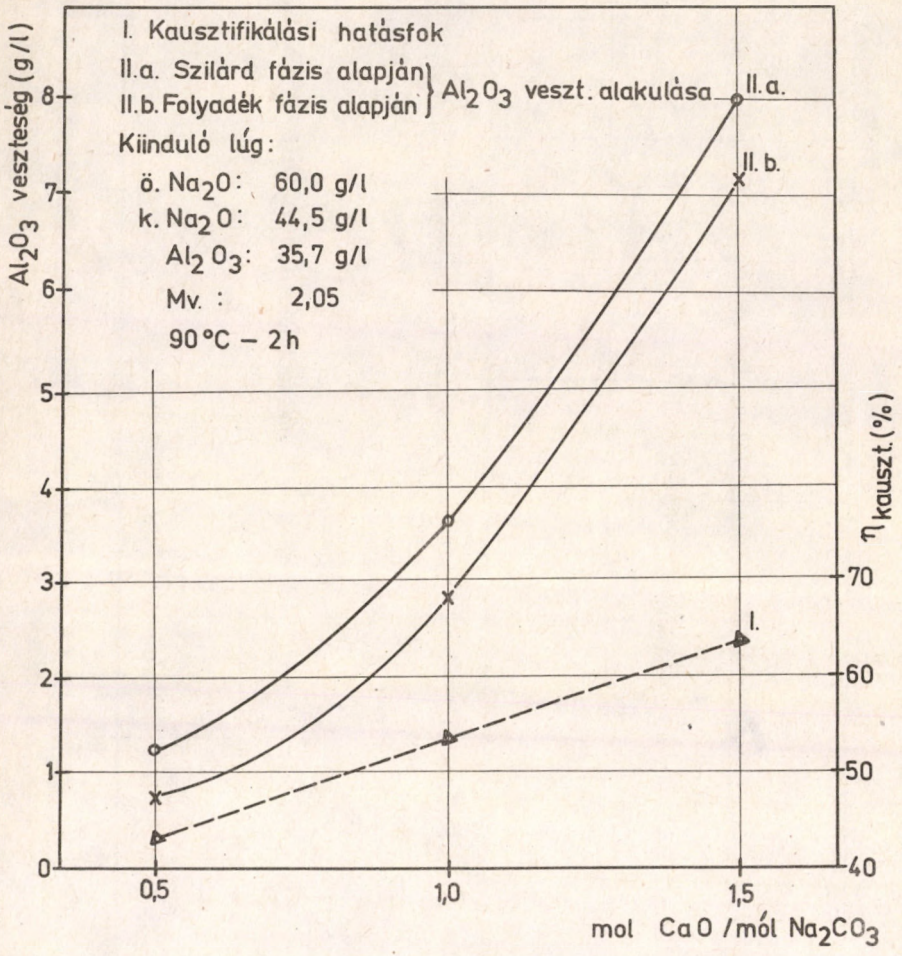
19. sz. ábra

A kausztifikálási hatásfok I. és az Al_2O_3 veszteség II. alakulása a különböző Dorr-sori koncentrációknál végezve a kausztifikálást. (43.)



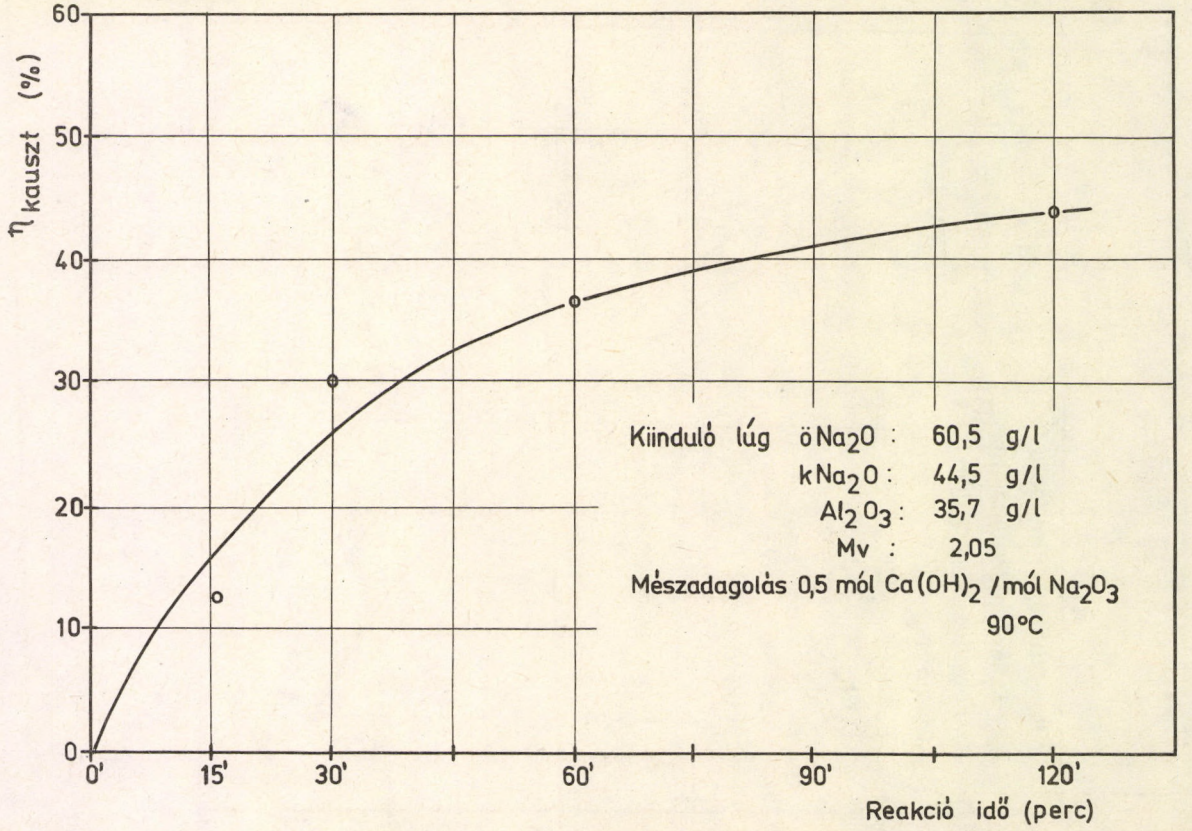
20. ábra.

A kausztifikálási hatásfok és az Al_2O_3 veszteség alakulása növekvő mészmennyiséggel történő kausztifikálás esetén (43.)



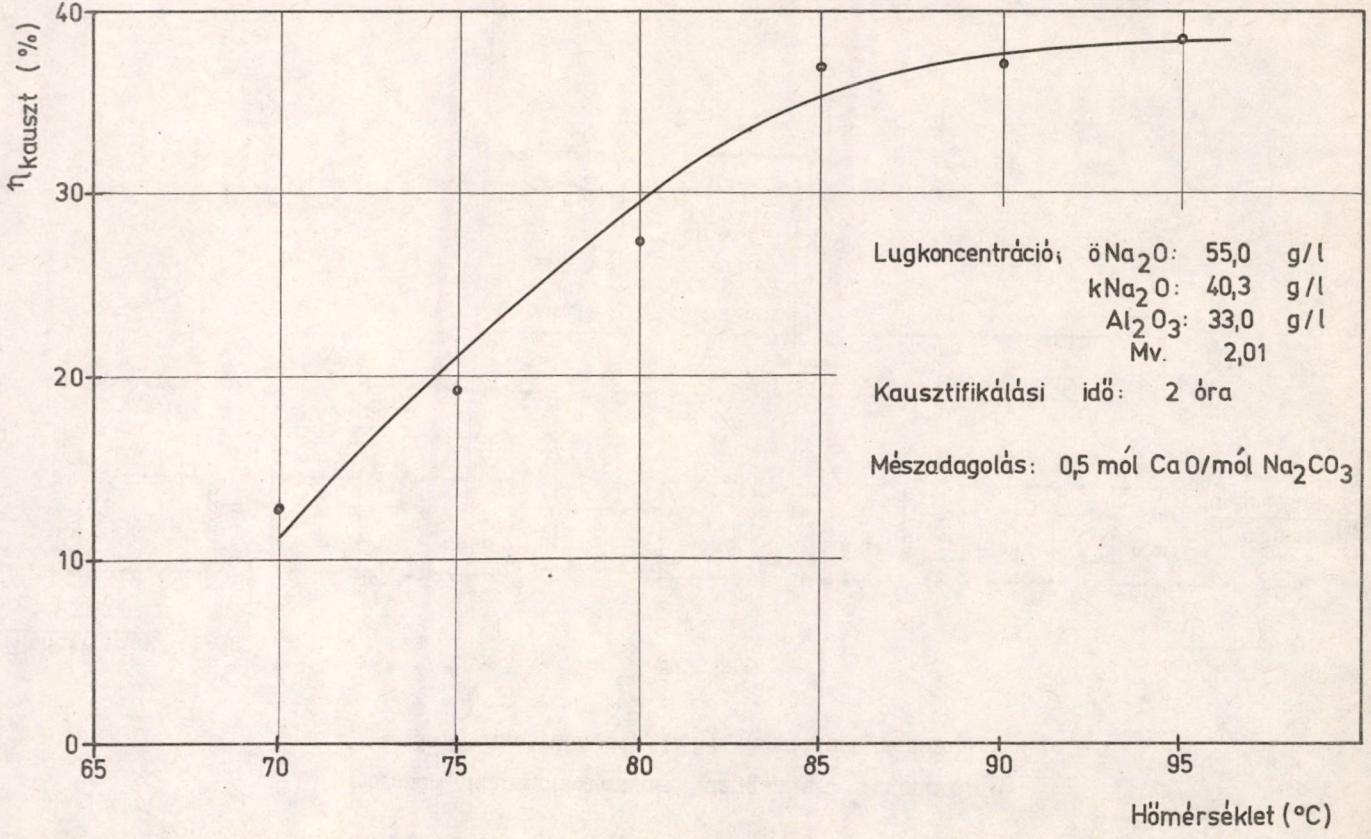
21. ábra

Kausztifikálási hatásfok változása a reakcióidővel (43)



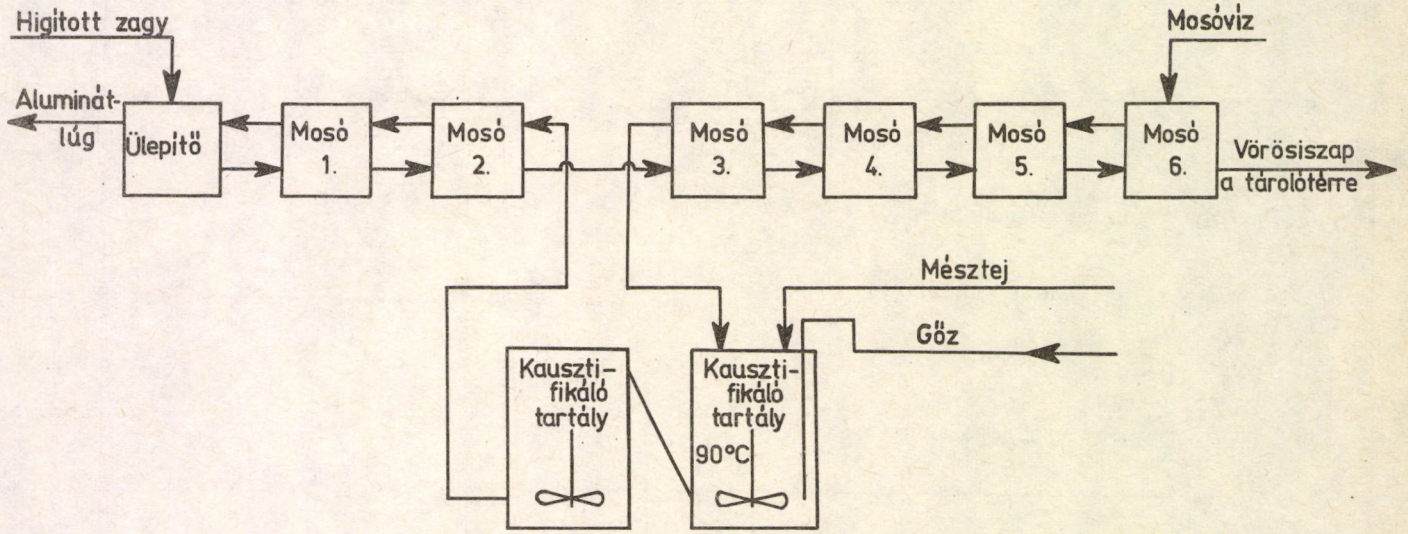
22. ábra

A kausztifikálási hatásfok változása a hőmérséklet függvényében (43)

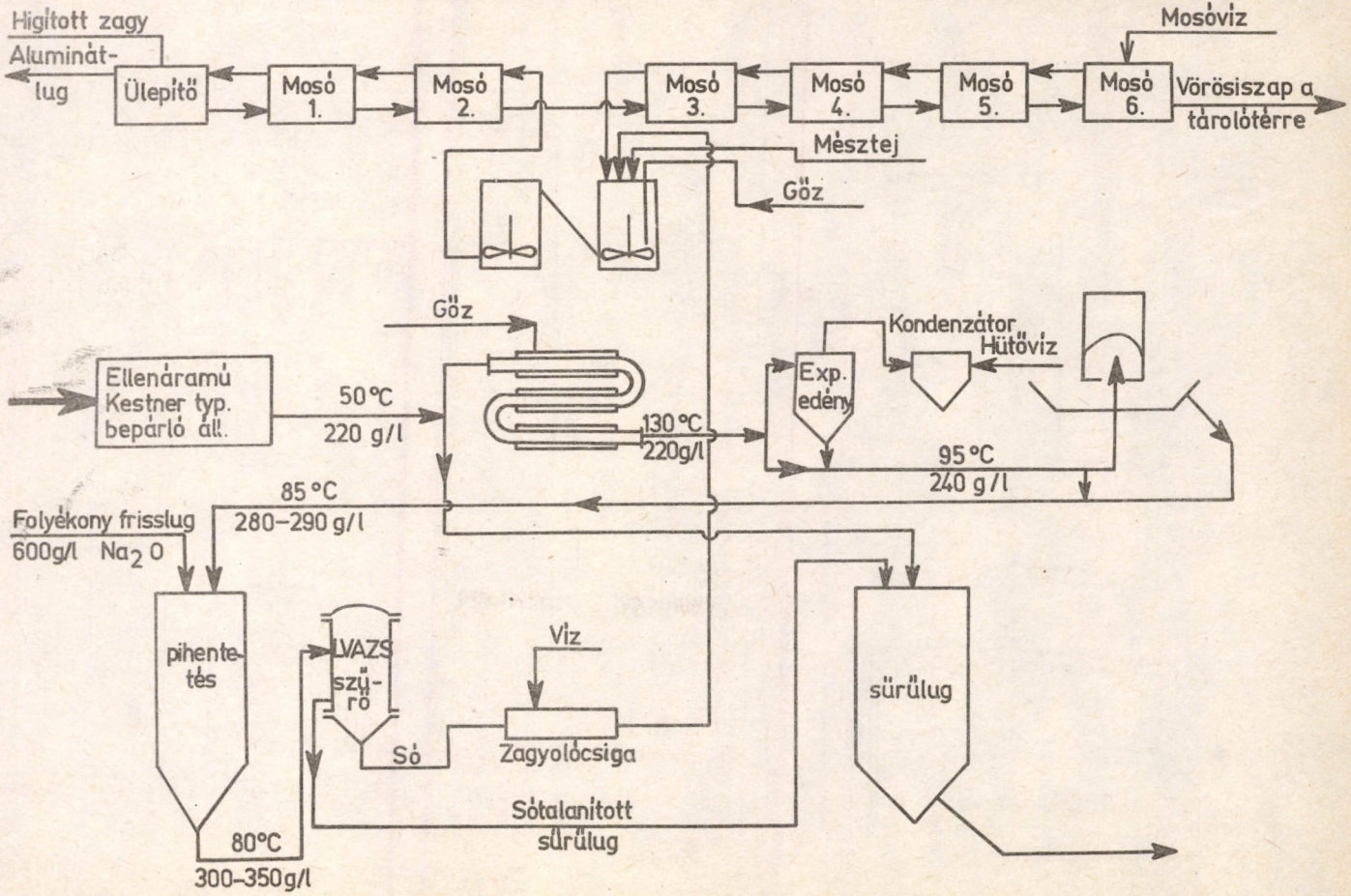


23. ábra

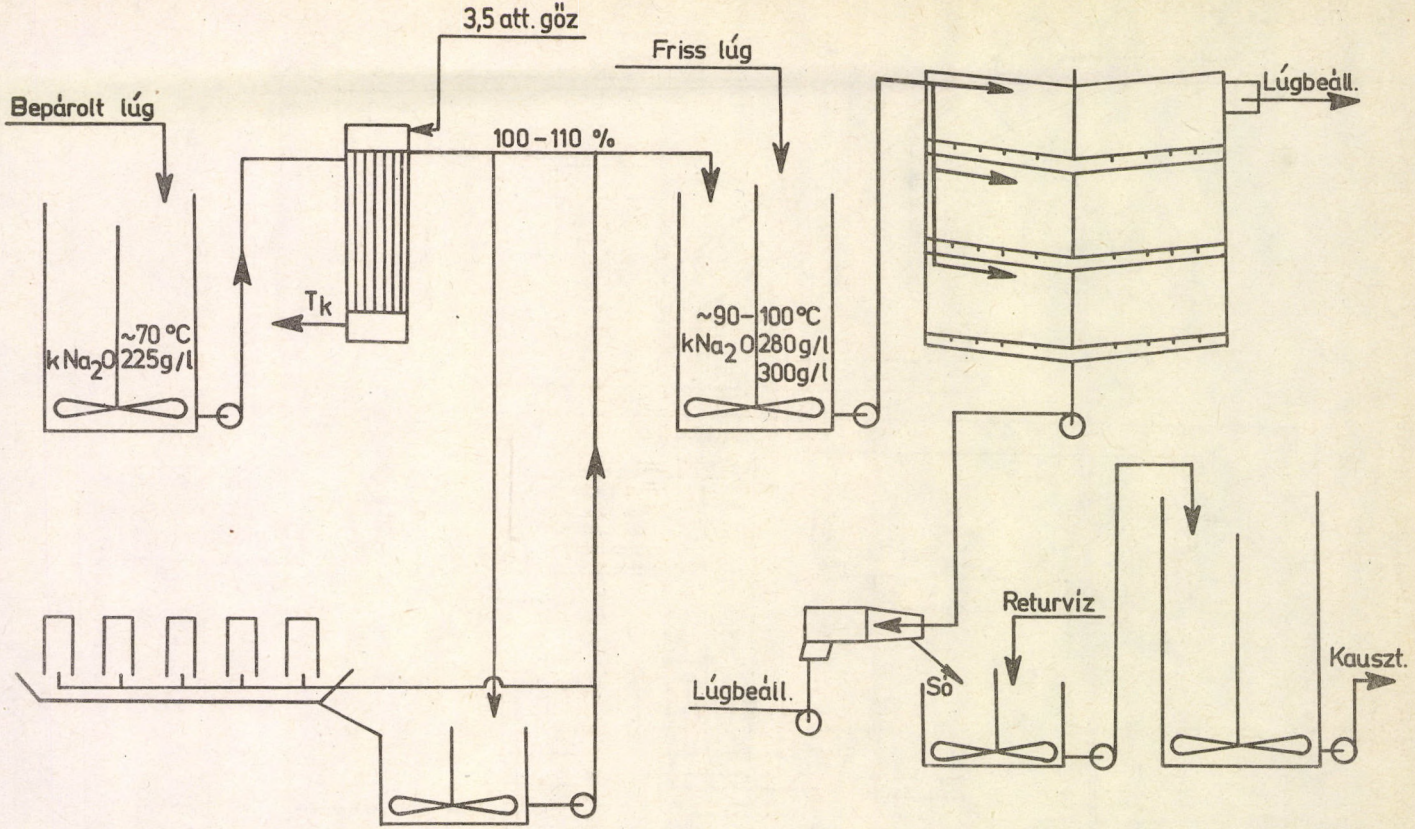
Mosósori kausztifikálással kiegészített ellenáramú vörösiszap mosósor. (Elvi kapcsolási vázlat)



24. ábra


Higított zagy
Aluminát-
lug
Ülepítő
Mosó
1.
Mosó
2.
Mosó
3.
Mosó
4.
Mosó
5.
Mosó
6.
Mosóvíz
Vörösiszap a
tárolótérre
Mésztej
Gőz
Gőz
Ellenáramú
Kestner typ.
bepárló áll.
50 °C
220 g/l
130 °C
220g/l
Exp.
edény
Kondenzátor
Hütővíz
95 °C
240 g/l
85 °C
280–290 g/l
Folyékony frisslug
600g/l Na2O
pihentetés
LVAZS
szűrő
Víz
Só
Zagyolócsiga
sürűlug
Sótalanított
sürűlug
80°C
300–350g/l

25. ábra


3,5 att. gőz
Friss lúg
Bepárolt lúg
100 – 110 %
Lúgbeáll.
Tk
~70 °C
kNa2O 225g/l
~90 – 100 °C
kNa2O 280g/l
300g/l
Returvíz
Só
Lúgbeáll.
Kauszt.

26. ábra

3.8.1.3. Kausztifikálási hatásfok változása a reakcióidővel

Adott összetételű lúgot 90°C-on 0,5 mól mésszel kausztifikálva vizsgálták a reakcióidő-kausztifikálási hatásfok összefüggést. A vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy jó hatásfokú kausztifikáláshoz minimálisan 2-óra reakcióidő biztosítása szükséges.
(22. sz. ábra)

3.8.1.4. Kausztifikálási hatásfok-kausztifikálási hőmérséklet összefüggés

A fentiekkel azonos összetételű 44 g/l koncentrációjú lúgot változó hőmérsékleten kausztifikálva (60-95°C -on) 0,5 mól mésszel azt találták, hogy minimálisan 9o C hőmérséklet szükséges a megfelelő hatásfok eléréséhez.
(23. sz. ábra)

3.8.1.5. Egyéb technológiai összefüggések

A kausztifikálásnál keletkezett mészíszapot vörösiszaphoz adagolva megállapítható, hogy a vörösiszap üllepedésében nem okozott romlást. Amennyiben a kausztifikáláshoz használt mész 2,5-5,0 % MgO-val szennyezett az ülepedésnél zavaros túlfolyás keletkezik. Emiatt a Dorr-sori kausztifikálásnál a legkisebb MgO tartalmú mész felhasználására kell törekedni.

A Dorr-sori kausztifikálás hatással van a lúgkörfolyamat egyéb szennyezőire is. Mészadagolás hatására az egyéb lúgszennyezők az alábbiak szerint alakultak.

		Kausztifikálás előtt	Kausztifikálás után
P_2O_5	g/l	0,20	0,05
F	g/l	0,88	0,76
V_2O_5	g/l	0,45	0,43

A mészadagolás tehát elsősorban a foszforpentoxid kiválását vonja maga után. A foszforpentaxid kiválása után a fluór-vanádium kettős só oldhatósága lényegesen nagyobb lesz, így a vanádiumsó termelésnek lényeges csökkenésével kell számolni.

3.8.1.6. A vörösiszap mosósori kausztifikálás optimális paraméterei

A vörösiszapmosósori kausztifikálás optimális paraméterei a fentebb ismertetett vizsgálatok alapján az alábbi:

Koncentráció	k. Na_2O kb. 40 g/l
Mészadagolás	0,5 mól $(Ca(OH)_2$ mól Na_2CO_3
Hőmérséklet	90 °C
Kausztifikálási idő	2 óra

Al_2O_3 veszteség a fenti paraméterek mellett 6-8 kg/t timföld.

3.8.2. A gyakorlatban megvalósított mosósori technológia

Az ezen paraméterek mellett megvalósított vörösiszapmosósori kausztifikálás elvi kapcsolási vázlatát a 24. sz. ábra tartalmazza. Amint az ábrán láthatjuk a 3. sz. vörösiszapmosó készülékből távozó túlfolyás teljes keresztmetszetben a 2 db. sorbakötött tartályból álló kausztifikáló tartálysorba kerül, ahová mésztejet adagolunk. Az otpimális 90°C. hőmérséklet tartását direkt gőzfűtés biztosítja. A tartálysort elhagyó rakcióelegy a 2. sz. mosókészülékbe kerül betáplálásra.

3.9. Vörösiszapmosósori kausztifikálással kiegészített, szilárd és folyékony lúg felhasználásával kialakított technológia

A vörösiszapmosósori kausztifikálás megvalósítása után szinte magától értetődően adódott az az ötlet, hogy a szódasó kausztifikálást meg kell szüntetni és a vízben feloldott nátriumkarbonátot a mosósori kausztifikáló tartályokba kell továbbítani és ott kell lekausztifikálni. Így alakult ki az Ajkai Timföldgyár és Alumíniumkohóban jelenleg alkalmazott technológia, amelyet a 25 sz. ábrán láthatunk.

Az ellenáramú Kestner készüléket elhagyó 50°C 220 g/l koncentrációjú lúg egy része előmelegítővel kialakított expanziós bepárlásra majd szilárd lúg oldásra kerül.

A szilárd lúgoldás után a sűrűlúg koncentrációja 280-290 g/l. hőmérséklete 85°C . Ennek a lúgnak a koncentrációját folyékony frisslúg adagolása 300-350 g/l értékre emeli. Ez a megemelt koncentrációjú lúg pihentetésre, majd sószűrésre kerül.

A sómentesített lúg ezt követően összekeverésre kerül a Kestner készüléket elhagyó lúg másik sóelválasztás szempontjából kezeletlen részével.

A LVAZS típusú szűrőgépekről lekerülő nátriumkarbonátot vizes oldás után a vörösiszapmosósor kausztifikáló tartályaiba kell továbbítani.

Az így kialakult technológiával kellő biztonsággal lehet tartani a timföldgyári körfolyamat számára optimális sószintet, de a sóleválasztáshoz kielégítően magas bepárlási koncentráció előállítása érdekében ezt a technológiát tovább kell fejleszteni.

A közeljövőben az előmelegítőkből és expanziós edényből álló berendezéseket utóbepárló berendezésekkel fogjuk kiegészíteni, amelyeknek feladata bepárló állomásokat elhagyó sűrűlúg további koncentráció emelése, vagy más szóval utóbepárlása, speciálisan erre a célra kifejlesztett utóbepárló berendezéssel lehetőséget ad az egyensúlyi koncentrációnál magasabb koncentrációjú lúg előállítására. Erre azért van lehetőség, mert bepárlóállomásban szilárd fázisban megjelenő kristályos nátrium-karbonát a csövekben nem okoz lerakódásokat, speciális kiképzése következtében.

3.10. Az Almásfüzítői Timföldgyárban megvalósított technológia

A fentiekkel hasonló technológiai fejlesztési lépcsőkön keresztül alakult ki a többi hazai Timföldgyárainkban alkalmazott sóleválasztási technológia is.

Az Almásfüzítői Timföldgyárban jelenleg alkalmazott sóleválasztási technológia a 26 sz. ábrán látható.

A bepárló állomásról eltávozó 220-230 g/l 70 °C hőmérsékletű sűrűlúg előmelegítőn keresztül, ahol hőmérséklete 100-110 °C-ra emelkedik szilárd lúgoldás és folyékony marónátronadagolás után 280-300 g/l koncentráción és 95-100 °C hőmérsékleten kerül a 3 kamrás ülepítő berendezésbe. Ez a berendezés térfogatánál fogva kellő kristályosodási és kristálynövekedési időt biztosít továbbá lehetővé teszi azt, hogy a legapróbb kristályok is kiülepedjenek a túlfolyást elhagyó lúgból, ezáltal azok a kristályok is elválaszthatók, amelyek az egyébként „hagyományos" szűrőgépeken bent maradtak a sótalanított lúgban. A 3 kamrás ülepítőberendezés konuszelvételéből centrifugálással történik a só elválasztása. A centrifugákat elhagyó lúg a 3 kamrás ülepítőberendezés túlfolyásával kerül egyesítésre. A retourvízzel felhígított só pedig kausztifikálásra kerül.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az elméleti alapok rövid áttekintése során foglalkoztunk a nátriumkarbonát képződésével, ennek egyensúlyi viszonyaival, valamint az egyensúlyi viszonyokat üzemi körülmények között módosító tényezőkkel.

Ezt követően bemutattuk azt a technológiai fejlődést, amely a hazai timföldgyártásban a nágriumkarbonát leválasztása és hasznosítása során végbement. Ezt a technológiai fejlődést egyrészt a timföldgyártó berendezések és eljárások általános fejlődése, másrészt pedig a feldolgozásra kerülő bauxit kalcit és dolomit tartalmának állandó emelkedése váltotta ki.

IRODALOMJEGYZÉK

(1) FULDA,W.,GINSBERG,H.:
Tonerde und Aluminium, I. Teile.
Die Tonerde. P. 94. Berlin 1951.

(2). MAZEL,J. V.A.:
Timföldgyártás p. 145-153. NIM.
Bb. 1953.

(3) MÁRIÁSSY,M.:
Timföldgyári sóelválasztó rendszerek összehasonlító vizsgálata Kohászati lapok 1957. 3. sz. p. 126-129

(4) MAGYAROSSY,T. PERCZEL Á.:
Ujabb módszerek az aluminátlúgok káros sótartalmának csökkentésére a Bayer rendszerű timföldgyártásban. Fémipari Kutató Intézet közleményei, III. k. p. 29-40. 1959.

(5) MAGYAROSSY-BARTÓK 144.
152. sz. magyar szabadalom.

(6) 146. 023. sz. magyar szabadalom.

(7) JUHÁSZ,Á.:A ballasztsók eltávolításáról a Bayer rendszerű timföldgyártásban.
Kohászati lapok 1958. április
p 161-168.

(8) DR. TÓTH,B., OSVALD Z.,
DR. ZÁMBÓ, SKUTECHKY,E.:
Vizsgálatok a Bayer körfolyamat ballasztsóinak eltávolítási lehetőségeire.
Fémipari Kutató Intézet közleményei. V.K. 1961. p. 53-62.

(9) 2. 981.600 számú USA szabadalom.

(10) T 3586. számú magyar szabadalmi bejelentés.

(11) Sókiválasztással kapcsolatos kísérletek vizsgálata.
Fémipari Kutató Intézet zárójelentés 1961.

(12) DR. TÓTH,B., DR. SOMOSI,I.:
Aluminátlúgok sószennyezőinek vizsgálata.
Ajkai Timföldgyár és Alumíniumkohó Laboratóriumának Kutatási jelentése. 1962.

(13) BOGÁRDI,E.:
Timföldgyári aluminátlúgok szennyezései és azok eltávolítása.
Mérnöki Továbbképző Intézet 3217 számú kiadványa.

(14) GINSBERG, WRIGGE.:
Die Tonerde. Berlin, W 35, 1964. p. 64.

(15) Eljárás ipari nátriumaluminátlúgok tisztítására 1.523.304 számú francia szabadalom.

(16) MÁTYÁSI,J., ORBÁN,F–NÉ.: Aluminátlúgok szervesanyag tartalmának hatása a Bayer timföldgyártó eljárásra. Kohászati lapok 1962. 8. sz. p. 343-347.

(17) Tanulmány a timföldgyári körfolyamat sószennyezőinek kiválasztásáról. Almásfüzítői Timföldgyár Kutatási jelentése. KUT. 767. 1971.

(18) 874.342. számú Kanadai szabadalom.

(19) 1.226.812. sz. angol szabadalom.

(20) 3. 508.844. sz. USA szabadalom.

(21) BAJMOKOV. JU. V., KONTOROVICS JA.E.: Timföldgyártás I. rész.

(22) ERIMIN N. I., KUCSERZSINSZKAJA. V.F.: A nátriumsók oldhatóságáról aluminátlúgokban. Valamint az egyensúlyi szilárd fázisok összetételéről. Izvesztija VUZ–Cvetnaja Metallurgija. 1975. 3. sz. p. 51-56.

(23) EREMIN,N.I.,KOCSERZSINSZ–KAJA. V.F., TIMOSENKÓ A. I.: A nátriumkarbonát és a nátriumszulfát oldhatósága aliminát oldatokban. Cvetnue Matallü 1975. nov. p. 41-42.

(24) BOLOTOV,A.A., FOMIN, E.SZ.: Timföldgyári oldatok bepárlásának tökéletesítése. Cvetnüe Metallü, 1975. 5. sz. p. 36-37.

(25) RANDALL, H.K.: Uj módszer a nátriumkarbonát leválasztására nátriumaluminát oldatokból. Paper from „Light Metals 1975" Vol. 2. Metallurgical Society of AIMF. New York. 1976. p. 89-98.

(26) ORBÁN,F–NÉ., KÁLMÁN,T.: Különböző szervesanyagfrakciók hatása az Na_2CO_3 egyensúlyi koncentrációjára. „Bauxitok feldolgozása Bayer eljárással" című szakértői értekezlet anyaga. ALUTERV–FKI. 1976.

(27) T.G. PEARSON: The Chemical Backround of the aluminium industry. London 1955. 8. o. Ajkai Timföldgyár és Alumíniumkohó Műszaki Könyvtára. Dok. 1152.

(28) MAZELJ,V.A.:Proizvondsztvó glinozema. Metallurgizdat 1955.

(29) BERNSTEJN,V.A., MACENOK, E.A. ZS. P. H.:1965. t. XXXVIII. sz. 1966-1968.

(30) Almásfüzítői timföldgyár Kutató Laboratóriumának 1959/20-as jelentése. (Kézirat).

(31) SEDLETZKY, J., BRUNOVSZKY.: B. Der. Aufbau der Huminsäure und ihre Beziehung zum Lignin und zu Kohlen. Koll. Z. 73. 1935. 90. p.

(32) HIBBERT, J. J.:amer. chem. Soc. 1939. 61. 725. p.

(33) BECKMANN, E., LIESCHE,O., – LEHMANN,F.,Z.:angew Chem. 1921. 34. 285. p.

(34) WILLSTÄTTER, R., ZECHMEISTER,L.:Ber. 1929. 62. 722. p.

(35) NEHRING,K., SCHIEMANN,R.: Untersuchungen zum Humusproblem. I. 2. Teil. Z. für Pfanzenernährung. Düngung. Bodenkunde 1952. 57. 193. p.

(36) SCHEFFER,F., WELTE,E., HEMPER,G.: Über oxidimetrisch Eingenscheften von Huminsaüre. Z. für flanzenernánhrung. Düngunkg. Bodenkunde, 1950. 58. 68. p.

(37) PALLMANN,H.: Dispersoidchemishe Propleme in der Humusforschung. Koll. Z. 1941. 101. 72. p.

(38) BUZÁGH,A.: Kolloidika Akadémia Kiadó 1952. 279. p.

(39) BUZÁGH,Á., TAR,ILDIKÓ: A lignin peptizációjáról Magyar Kém. Folyóirat. 1957. 63. 132. p.

(40) DR. PERL,M–NÉ, SIEBERT, R., DR. FEHÉR I.: Az FNE-ben végzett szervesanyag roncsolási kísérletek eredményeinek előzetes értékelése. Bauxitok feldolgozása Bayer eljárással című szakértői értekezlet anyaga. ALUTERV–FKI. 1976.

(41) SZEKERES,L., MÁRIÁSSY, M.: Lúgban oldott szóda szerepe a bauxitfeltárásnál. Alumínium 1949. 6. sz.

(42) MÁRIÁSSY, M. : Magyarországi bauxitok tulajdonságai a timföldgyártás szempontjából. Kohászati lapok 1952. 10. sz.

(43) Kalcitos és dolomitos bauxitok gazdaságos feldolgozása című kutatási jelentés . Fémkut. (1974.)

(44) SHLÉGEL MIKLÓS: Bayer timföldgyártás sószennyezőinek intenzívebb kiválasztása. Almásfüzítői Timföldgyár 1977.

III. FEJEZET

A BAUXIT VANÁDIUM – TARTALMÁNAK HASZNOSÍTÁSA

(Irodalmi összefoglalás)
Marquetant Árpád
Winkler Péter
Szalai Tibor

BEVEZETÉS

A Bayer-rendszerű timföldgyártási technológiában a nyomás alatti NaOH lúgos feltáráskor a bauxit Al_2O_3 tartalmának nagy része a feltárólúgba kerül.

A bauxit fő tömegét adó Al_2O_3 mellett nátriumvegyületek formájában a járulékos elemek többsége is oldódik a lúgban.

A lúgban oldódó járulékos elemek – jelentősebbek a V, F, P, As, CO_2, SO_3, szervesanyag – a timföldgyártás szempontjából káros hatásúak, egyrészt azért, mert a timföldgyártás végtermékeit szennyezik, másrészt a körfolyamatban bizonyos koncentráció elérése után csővezetékek és készülékek falára kiválva lerakódásokat, dúgulásokat okozhatnak.

A lúgszennyezők hőátadó felületekre történő kiválásakor pedig jelentős hőátadás csökkenéssel számolhatunk.

A timföld megfelelő minőségének biztosítása és egyéb káros hatások megelőzése megköveteli tehát a lúgfázisba beoldódott káros sók rendszeres eltávolításával a körfolyamat optimális sószintjének beállítását.

Ismeretes, hogy hazánk nem bővelkedik nyersanyagforrásokban. A primér vanádiumhordozók közül is csak a bauxitot lehet nagyipari méretű vanádiumsó termelésre alkalmas vanádiumhordozó nyersanyagnak tekinteni. Ezt figyelembevéve népgazdasági szinten is nagy jelentőségű ezen érc vanádium-tartalmának megfelelő hasznosítása.

A lúgszennyezők, ezen belül a vanádium körfolyamatból való kiválasztásának szükségessége ezen a ponton találkozik a nyersanyagok komplex feldolgozásának igényével.

A timföldgyártás gazdaságosságának növelése, az energiafelhasználás csökkentése és a gyártás hatásfokának javítása mellett egyre nagyobb figyelmet kell fordítani a timföldgyártás melléktermékeinek hasznosítására is.

A vanádiumsó kiválasztás gazdaságosan azonban csak a sókiválasztás és körfolyamat-tisztítás komplex technológiájába illesztve oldható meg.

Kívánatos, hogy a körfolyamatból kiválasztott vanádiumsót a további feldolgozásra legalkalmasabb formában nyerjük.

Egyes iparágak egyre növekvő mennyiségi és minőségi igényeinek kielégítése szükségessé teszi a bauxit vanádium-tartalmának mind teljesebb hasznosítását és a vanádium-termékek minőségének javítását.

Ehhez kívánunk segítséget nyújtani irodalmi összefoglalónkkkal, melyben a bauxit vanádium-tartalmának beoldódásával, aluminátlúgban való viselkedésével, a vanádiumsó kiválasztási lehetőségeivel és a körfolyamatból kiválasztott só feldolgozásával kapcsolatos, elsősorban hazai közlemények feldolgozására vállalkoztunk.

1. A vanádium tulajdonságai és előfordulása

1.1. A vanádium kémiai tulajdonságai

A vanádium a periódusos rendszer 5. oszlopába tartozó amfoter jellegű fém. Vegyületeiben 2, 3, 4, 5, ritkábban 7 vegyértékű állapotban lehet jelen.
A sok oxidációs fokú állapot bonyolultabbá teszi kémiáját. A vanádiumra jellemző, hogy komplex vegyületek képzésére rendkívül hajlamos.
Savakkal sokféle sót képez, de vannak sav típusú vegyületei, melyek lúgokkal képeznek sókat.

Kifejezetten ionos karakterű vegyületeket még a kétvegyértékű vanádium sem képez, így oxidja (VO), szulfidja (VS) és halogenidjei (VCl_2, VBr_2, VF_2) is óriásmolekulák.

Ugyancsak óriásmolekulákat képez a hármas oxidációs fokú alak oxidja (V_2O_3), szulfidja (V_2S_3), hidroxidja ($V/OH/_3$), halogenidje (VF_3) és oxohalogenidje (VOCl).
Ismeretesek oktaéderes komplexei is mint pl.:

$$K_3[VF_6], \qquad K_3[V(CN)_6] \quad \text{és} \quad [V(H_2O)_6] \quad Cl_3$$

A négyes oxidációs fokú alak is képez óriásmolekulákat oxid (VO_2), halogenid (VCl_4) és vanadil vegyületeiben ($VOSO_4$, $VOCl_2$, $VO(CN)_2$, $VO(NO_3)_2$).
Léteznek trigonális bipiramisos komplexei is, pl. ($K_2[VOF_4]$).
Az ötértékű fém oxidja (V_2O_5) és oxohalogenidje ($VOCl_3$) tetraéderes, pentahalogenidje (VF_5) trigonális bipiramisos elrendezésű.
Hétértékű formában van jelen a peroxi vegyületekben, de ezek a vegyületek nem nagyon ismerterk.

A természetben előforduló vegyületeiben többnyire ötértékű formában van jelen.
Az ötértékű vanádium kimondottan savas jellegű.
A négyvegyértékű vanádium amfoter tulajdonságú, bár bázikus jellege határozottabb. Három és ennél alacsonyabb oxidációs fokú alakban a vanádium bázikus tulajdonságokat mutat.
A fém amfóra jellege mutatkozik oxidjaiban is. Legalacsonyabb értékű oxidja a bázikus monoxid (VO). A belőle származó sók erős redukáló hatású anyagok. Háromértékű oxidja a trioxid (V_2O_3), amely fekete színű, sói legnagyobbrészt timsó típusúak. A vanádiumtetroxid (V_2O_4) a vanádium négyértékű oxidja. Színe kék. A vanadil-vegyületeknek nevezett oxisói szintén kék színűek. A hipovanádiumoxid (VO_2) színe barna, vagy szűrke. Bázikus tulajdonságú, s mint ilyen a legtöbb szerves vagy szervetlen sóval vegyületet képez.
A vanaditek vagy hipovanadátok könnyen vanadátokká oxidálhatók. Az ötértékű vanádiumoxid a narancssárga vagy téglavörös színű vanádiumpentoxid (V_2O_5), már határozottan savas jellegű. Sói a vanadátok.
A pentoxidból többféle só származtatható. A bázisanhidrid ($M_2^{I}O$) és savanhidrid (V_2O_5) aránya szerint az alábbi főbb vanadát típusokat különböztetjük meg:

metavanadát	MVO_3	(1:1)
pirovanadát	$M_4V_2O_7$	(2:1)
ortovanadát	M_3VO_4	(3:1)

Legstabilabbak a metavanadátok.
Az alkáli vanadátok vízben könnyen oldódnak. Oldataikból a megfelelő fémsók hozzáadásával Ca-, Fe-, Pb-, Mg-, stb. vanadátok állíthatók elő.
Savazás hatására az alkálivanadát oldatokból narancsvörös pentavanadát $Na_3H_4V_5O_6$ válik ki (G.Jander)
Az ortovanadát ionok kondenzációjával a polyvanadátok különböző típusai keletkezhetnek.

1.2. Vanádium előfordulása:

A vanádium a természetben elemi állapotban nem fordul elő. Egyike viszont a legelterjedtebb elemeknek.
A föld felső kérgének vanádium-tartalma Berg és Goldschmidt szerint 0,016 %, Vinogradov szerint 0,015 %, s ez azt jelenti, hogy nagyobb mennyiségben fordul elő, mint például a réz, a nikkel, a cink, az ólom vagy az ón.
A vanádium nagy elterjedtsége ellenére kimondott vanádiumérc kevés helyen található. A tipikus vanádiumércek előfordulására jellemző, hogy nem szóródtak szét nagy területekre, hanem néhány helyen aránylag nagy mennyiségben találhatók.
A legfontosabb vanádiumásványok a következők:

a/ *Patronit* $V_2S_3 + nS$

Kvarccal, agyaggal és aszfalttal keverve fordul elő, hamúja kb. 20 % V-t tartalmaz.

b/ *Carnotit* $K\,[VO_2 \cdot VO_4] \cdot 3\,H_2O$

Vanádium-tartalma kb. 10 %

c/ *Descloisit* Pb/Zn, Cu $[OHVO_4]$

Vanádium-tartalma kb. 13 %

d/ *Mottramit* Pb: Co $[OHVO_4]$

Vanádium-tartalma kb. 11 %

e/ *Vanadit* $Pb_5Cl(VO_4)_3$

Vanádium-tartalma 11 %

A vanádiumércek jelenleg legismertebb lelőhelyei: Észak-Rhodézia, Peru, USA, (Kolorádó, Utah, Kalifornia), Szovjetúnió, (Turkesztán, Kazahasztán), Délnyugat-Afrika.
A fenti tipikus vanádiumércek mellett a vanádium más ásványokban (pl. vasércek, agyag, rutil, bazalt, uránszurokérc, krómérc, ólomérc stb.) is előfordul, s ezekből az ércek feldolgozásával összekötve, melléktermékként kinyerhető.
Megtalálható forrásvizekben, tengervizekben, növényi hamukban, kőszénben, nyersolajok hamujában is.
Világviszonylatban kisebb szerepet játszik, de hazánkban, mint vanádiumforrás számottevő jelentőséggel bír a bauxit.

1.3. A bauxitok vanádium-tartalma:

A bauxitok a timföldgyártás szempontjából jelentős fő alkotók mellett egy sor kis mennyiségben jelenlevő elemet ún. járulékos alkotót, illetve nyomelemet is tartalmaznak.
Számos vizsgálat igazolta, hogy a bauxitok szennyezőanyag tartalma az egyes lelőhelyek szerint nagyon változatos képet mutat.
Az 1. táblázatban T.G. Pearson (1) és Tóth B. (2) adatai alapján különböző lelőhelyekről származó bauxitok nyomelemszennyezőit adjuk meg.
A második táblázatban Máriássy cikke (3) alapján közöljük a halimba-nyirádi bauxitmező különböző pontjairól származó bauxitminták egyes nyomelemeinek elemzési értékeit.

I. táblázat

Különböző lelőhelyekről származó bauxitok főbb nyomelemszennyezői

Lelőhely	CaO	MgO	P_2O_5	V_2O_5	F
Aranypart	0,35	0,22	0,034	0,039	
Brazília	0,42	0,20	0,032	0,005	
Franciaország	0,20	0,15	0,050	0,011	
Br. Guyana	0,15	0,08	0,23	0,002	
Jugoszlávia	0,30	-	0,21	0,190	
USA (Arkansas)	0,17	0,06	-	0,016	
Nyirád (III. lencse)	0,42	0,12	0,21	0,12	0,13
Halimba (IV. lencse)	0,30	0,09	0,24	0,15	0,09
Iszkaszentgyörgy	0,20	0,03	0,42	0,13	0,12
Fenyőfő	0,32	0,20	0,50	0,10	0,15

II. táblázat

Halimba-nyirádi mezőről származó bauxitok főbb nyomelemszennyezői

Mintaszám	CaO	MgO	P_2O_5	V_2O_5	F
1	1,58	0,05	0,22	0,06	0,10
2	0,08	ny.	0,14	0,08	0,12
3	0,08	0,01	0,16	0,16	0,14
4	0,24	0,14	0,30	0,12	0,16
5	1,31	ny.	0,15	0,14	0,14
6	0,18	0,02	0,10	0,14	0,13
7	0,10	ny.	0,20	0,10	0,10
8	0,60	ny.	0,30	0,12	0,13
9	2,73	0,03	0,11	0,12	0,12
10	0,55	0,03	0,22	0,12	0,10

Az I. és II. táblázatok adatai azt mutatják, hogy a magyar bauxitok V_2O_5 és P_2O_5 tartalma nagyobb, mint a legtöbb külföldi bauxité.

A 0,1 % vagy még ennél több fluor jelenléte pedig irodalmi utalások szerint is (1) a magyar bauxitok jellemzője.

Számos minta itt nem közölt elemzési eredményeink ismeretében elmondhatók, hogy legfontosabb hazai vanádiumforrásunk a bauxit, amely 0,04-0,2 % V_2O_5-t tartalmaz.

A magyar bauxitok átlagos V_2O_5 tartalma 0,08 %-ra, a timföldgyártásra alkalmas minőségek V_2O_5 tartalma pedig 0,14 %-ra tehető. Ez utóbbiakban a földkéreg-átlaghoz viszonyítva mintegy tízszeres a vanádiumdúsulás.

Itt említenénk meg, hogy a bauxit mellett, mint potenciális vanádiumforrások szóba jöhetnek

különböző olajok tüzelési maradékai, egyes vasércek és acélipari salakok, szenek és széntüzelési maradékok is.
Az olajpernyék, ill. vaskohászati anyagokból való kinyerés ipari méretekben azonban még nem megoldott. A vanádium ezen vanádiumforrásokból való kinyerésére vonatkozó elképzelések ismertetése nem tartozik szorosan témakörünkbe, annyit azonban megemlítünk, hogy a vanádium kinyerése ezen vanádiumforrásokból lényegesen nehezebben realizálhatók, mint a timföldipari kinyerés.

1.4. Bauxit vanádium-tartalmának ásványtani megjelenési formái

A bauxitok Bayer-eljárás szerinti feldolgozásakor az érc fő tömegét alkotó Al_2O_3 mellett kisebb-nagyobb mértékben a bauxitban levő nyomelemek, így a vanádium is beoldódnak a feltárólúgba. A beoldódást számos kutató vizsgálta. Úgy találták, hogy a vanádium beoldódása a Bayer technológia szokásos paraméterei között nem teljes. A kutatók többsége a vanádium részleges beoldódását a vanádium bauxitban való ásványos megjelenési formájával hozza kapcsolatban..
A bauxitban levő vanádium szerkezetére, ill. ásványos megjelenési formájára több elképzelés is született. Az erre vonatkozó irodalmi közleményeket Zámbó J. és Molnár L. foglalták össze és egészítették ki saját mérési eredményeikkel (4).
Irodalmi utalások alapján önálló vanádiumásvány jelenléte a bauxitban nem feltételezhető.
A bauxitban levő vanádium ásványos megjelenési formáira született főbb elképzelések az alábbiak:

1.4.1. A vanádium, mint a bauxit fő alkotóinak izomorf szennyezője

A bauxitok vanádiumtartalma szempontjából a fő alkotók közül a kutatók kitüntetett szerepet tulajdonítanak a bauxitok vastartalmának.
Szovjet kutatók (5) azt tapasztalták, hogy a bauxitok vanádiumtartalma azok geothit tartalmában koncentrálódott.
V.A. Tenyakov (6) azt állítja, hogy a vanádium a bauxitnak elsődleges alkotórésze. Feltételezése szerint a vanádium kétféle formában lehet jelen a bauxitokban.
V^{3+} ion alakjában, vagy $(VO_4)^{3-}$ komplex anionként, ami néha polimerizálódhat (H_2VO_4) – vagy $(H_3V_5O_{16})^{4-}$ komplex anionná. V^{3+} alakban leggyakrabban magnetit, maghemit, titánásványok és korund mellett fordul elő. Az anion alakban előforduló vanádium vanadát szerkezetű. A $(H_3V_5O_{16})^{4-}$ anion főképp Fe^{3+} kationnal reagálhat sóképzés közben.
A bauxit vas- és vanádium tartalma közötti összefüggést figyelt meg különböző lelőhelyekről származó magyar bauxitok vizsgálatakor Veres I(7), valamint ifj. Dudich és Siklósiné is (8). Erre vonatkozó vizsgálatokat Zámbó J. és Molnár L. is végzett (4). Kincses II. bányaüzemből származó ún. tarka bauxitot sötét és világos színű részekre elkülönítve egyértelmű kapcsolatot találtak a bauxit vas- és vanádium-tartalma között, miként azt a III. sz. táblázat is mutatja.

III. sz. táblázat

Tarka bauxitok és szín szerint elválasztott részeinek elemzési adatai (%)

Megnevezés	Izz.v.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	V_2O_5
Tarka bauxit Kincses II.	21,5	53,2	7,8	11,6	2,7	0,7	0,5	0,121
Tarka bauxit Világos rész	22,2	57,6	8,0	7,1	3,1	0,7	0,3	0,083
Tarka bauxit Sötét rész	20,2	46,9	6,5	18,0	2,8	0,7	0,2	0,168

A bauxit elektrómikroszondás vizsgálata alapján szoros összefüggést észleltek mikrométerekben is a vas- és a vanádium-tartalom között.
A vanádium bauxitokban való eloszlására végzett vizsgálataik során megállapították, hogy a vanádiumeloszlás a bauxitokban statisztikus egyenletességet mutat. Önálló vanádiumásványt, vagy helyi dúsulást nem lehet kimutatni. Vanádium oldási kísérleteknél azt tapasztalták, hogy az oldódott vanádium mennyisége a bauxitok hematit taralmával vehető arányosnak. A bauxitokban levő vanádium részleges oldódási okainak vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy a részleges oldódást a vanádium jelentős részének a bauxit vasásványaiba (elsősorban a goethitbe) izomorf szennyzőként való beépülése okozza, amelyből szokványos Bayer-technológiai paraméterek mellett a vanádium lúggal nem oldható ki.
A magyar bauxitok további fő komponensei, mint az Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, valamint vanádium-tartalma között szabályszerű összefüggést nem sikerült kimutatni (4).

1.4.2. A vanádium, mint a bauxit kísérő ásványainak szennyezője

Bárdossy Gy. szerint (9) számos, a bauxitokban kisebb mennyiségben jelenlevő ásvány is tartalmazhat vanádiumot, mint például az elsődleges (magmás) kőzetek maradványaiból álló finom kristálytörmelék (rutil, anatáz, titanit), vagy a különböző agyagásványok (muskovit , apatit, cirkon, klorit stb.)

1.4.3 Adszorbeált vanádium

A bauxitnak és fő alkotóinak ismert nagy felületi aktivitása alapján elképzelhető, hogy a bauxitok vanádium-tartalmának egy része felületi adszorbció révén kötődik.

1.4.4. Vanádium, mint komplex szerves vegyületek alkotója

Ismeretes, hogy a vanádium könnyen kötődik, vagy elnyelődik szerves vegyületekben. Erre utal az is, hogy növényi és állati eredetű szerves anyagokban gyakran fellelhető.
A vanádium szerves anyagokhoz való kötődési hajlama a magyarázata azoknak a feltételezések-

nek is, amelyek a bauxitokban található vanádiumot részben, vagy egészben szerves anyaghoz kötött formában képzelik el.

Gedeon T. azt feltételezi, hogy a bauxitok vanádium-tartalma szervesanyag-tartalmukhoz kötődik (10). Ezek a vanádium tartalmú szerves vegyületek a porfirinek (C, H, N tartalom) csoportjába tartoznak. Gedeon T. mérései szerint a porfirinek 400°C -on $K_2S_2O_8$-al, vagy Na_2O_2-al kezelve elbomlanak. Azt tapasztalta, hogy a bauxit súlyára számított 2-3 % $K_2S_2O_8$ adagolásával a vörösiszap szokásos 1,16 %-os V_2O_5 tartalma 0,06 %-ra csökkent, azaz a vanádium beoldódás mértéke növekedett.

Ózonnal, hipoklorittal és permanganáttal végzett kísérleteknél vanádium beoldódás növekedést nem tudott kimutatni.

Máriássy M. (11) is lehetségesnek tartja, hogy a bauxitban jelenlevő vanádium a szervesanyag-tartalommal van kapcsolatban.

A feltárólúgba adagolt oxidálószerek vanádium beoldódásra való hatását vizsgálták Klug O. és társai (12).

A $K_2S_2O_8$, Na_2O_2 és hypo adalékok közül csak a kálium-peroxidszulfátos adalék hatására mutatkozott kismértékű vanádium beoldódás növekedés.

Mérési eredményeiket támasztják alá Zámbó J. és Molnár L. vizsgálatai is. (4).

A feltárásra előkészített zagyokba különböző mennyiségben adagolt erős oxidálószerek még nagyobb mennyiségben történő adagolása sem növelte az elemzési hibahatáron túl a vanádium-oldódást. Mindössze a $K_2S_2O_8$ adalék okozott egészen kismértékű vanádiumkihozatal növekedést.

Vizsgálták különböző szervesanyag-tartalmú bauxitok szervesanyag és vanádium-tartalmának kapcsolatát is. Megállapították, hogy a két alkotó mennyisége között összefüggés nem tapasztalható. A bauxitok vanádium és szervesanyag-tartalmának laza kapcsolatára utalnak oldási és pörkölési kísérleteik eredményei is. Kimutatták, hogy a feltárás során a szervesanyag és vanádium oldódása különböző mértékű.

Szokásos feltárási paraméterek mellett (210°C , 2 óra: 200 g/l Na_2O_k) a bauxittal bevitt szervesanyag mintegy 60 %-a oldódik a feltárólúgba, ami lényegesen magasabb a vanádium oldatba kerülő hányadánál.

Pörkölés hatására a szervesanyag bomlása gyorsabban megy végbe, mint ahogyan a vanádium oldódás növekszik (IV. táblázat)

IV. táblázat

A szervesanyag és a vanádium oldódása almásfüzítői üzemi nyers- és pörkölt bauxit feltárásakor

Megnevezés	Szerves C		V_2O_5		Kihozatal %
	lúgban g/l	iszapban %	lúgban g/l	iszapban %	
Nyers bauxit	0,043	0,033	0,028	0,084	25,0
350°C -on pörk. bauxit	0,020	0,010	0,044	0,064	39,0
550°C -on "	nem mérhető		0,060	0,064	53,6
750°C -on "	nem mérhető		0,078	0,042	69,8

Fenti adatok szerint a szervesanyag teljes kiégése esetén is jelentős vanádium marad feltáratlanul a bauxitban, ami szintén arra utal, hogy a bauxit vanádium tartalmának jelentős része nem kötődik szerves vegyületekhez.

Zámbó J. és Molnár L. a vanádium bauxitokban való ásványos megjelenési formájára vonatkozó elképzelése szerint a vanádium már a bauxitképződés kezdeti szakaszában is jelen volt és a ferrigéllel együtt kicsapódott. A ferrigél a bauxitosodás során a váltakozó pH-nak megfelelően semleges pH-nál limonittá, lúgos pH-nál pedig goethitté öregedett. A képződött limonit vizvesztéssel viszonylag gyorsan hematitté alakult, míg a geothit hematitté való átalakulása a természetben sokkal lassúbb folyamat.
Az eredeti gél vanádium-tartalma goethit képződésekor beépülhetett a goethitbe. Limonit képződése esetén azonban annak gyors hemotittá kristályosodása miatt a vanádium a hematit tömör rács-szerkezete miatt kiszorult a hematit rácsból és a kristály repedéseiben és felületén foglalt helyet igen finom eloszlásban. A rácsból kiszorult vanádium arányos a hematit-tartalommal. A bauxitokban levő vanádium részleges oldódásának oka abban kereshető, hogy a vanádium-tartalom jelentős része a bauxitokban levő vasásványok, elsősorban a geothit izomorf szennyezőjeként található, amely szokásos feltárási körülmények között a feltárólúggal nem oldható ki.

2. A bauxitok vanádium-tartalmának viselkedése a Bayer körfolyamatban

2.1. A bauxit vanádium-tartalmának feltárólúgba való beoldódása

A bauxit feltárásakor az egyes nyomelemek beoldódásának mértéke nyomelemenként változik. A beoldódás nagyságára, valamint az üzemi körülmények között kialakuló egyensúlyi koncentráció viszonyokra a bauxit minőségén kívül hatással lehetnek a feltárás hőmérséklete és nyomása, a feltárólúg töménysége és szennyezettsége, adalékok adagolása a feltárásnál, valamint a bauxit feltárás előtti kezelése is. A bauxitban levő vanádium feltárólúgba történő beoldódásának részletes vizsgálata előtt röviden foglalkozunk a vanádium beoldódását és a lúgba kialakuló egyensúlyi viszonyokat leginkább befolyásoló nyomelemek beoldódási kérdéseivel.
A foszfor valószínűleg kalciumhoz kötve, mint apatit vagy vas-foszfát van jelen a bauxitban. Beoldódásának mértéke a körülményektől függően elég széles határok között ingadozhat.

260 g/l $kNa_2$0-t tartalmazó feltárólúg 24,5-58 %-át,
160 g/l $kNa_2$0-t tartalmazó feltárólúg 16,5 %-át oldja (17)

Lúgos oldatban az orto-foszforsav Na-sója keletkezik. Beoldódásának mértéke jelentősen csökken, ha a bauxithoz 1-3 % meszet adagolnak. A fluór ásványtani módosulata a bauxitban nem ismert. Feltáráskor a bauxit eredeti fluórtartalmának 50-80 %-a kerül oldatba NaF alakjában. A bauxitban levő arzén, mint nátrium-arzenát oldódik a feltárólúgban. A bauxit vanádium-tartalmának lúgokban való oldhatóságával foglalkozó irodalmi közlemények közös vonása az a megállapítás, hogy a szokásos feltárási körülmények között a bauxitok vanádium-tartalmának csak egy része, kb. 30-40 %-a oldható be a feltárólúgba.
Lúgoldhatóság szempontjából a bauxitban levő vanádium-tartalom három csoportba sorolható (4):

a/ A bauxitok vanádium-tartalmának a szokásos Bayer feltárás technológiai viszonyai mellett is lúgoldható része. Ide tartozik a bauxit alumínium- és agyagásványaiban beépült izomorf vanádium, valamint lúgokban oldható vanádiumvegyületek.
b/ A bauxitokban pörkölés vagy a feltárásnál beadott adalékanyagok hatására elbomló, vagy fellazuló, ezáltal az oldólúg számára hozzáférhetővé váló vanádiumtartalom.
c/ Sem a bauxit előzetes kezelésével, sem pedig a lúgos feltárás körülményeinek változtatásával oldatba nem vihető vanádium tartalom.

A bauxit feltárása során beoldódó vanádium Bjeljajev és Mazelj (13,14) vizsgálatai szerint nátriumortovanadát Na_3VO_4 alakjában van jelen a feltárólúgban. Ezt Veres I. titrálásokkal igazolta és megállapította, hogy a Bayer eljárás lúgjába gyakorlatilag a bauxitnak csak az ötértékű vagy előzetes ötértékűvé oxidálódott vanádiumtartalma kerül.

2.1.1. A beoldódásra ható tényezők vizsgálata
Bauxit minősége

Szokásos feltárási körülmények között a bauxit vanádium-tartalmának beoldódása bizonyos határokon belül bauxitfajtánként változik. Perczel Árpád többféle bauxit mintával végzett oldhatósági kísérletei is (15) ezt igazolják (V.,VI. táblázat) Zámbó J.-Molnár L. (4) mérései szerint az oldódott vanádium mennyisége a bauxitok hematit-tartalmával arányos. A kísérletekhez használt üzemi bauxitminták elemzési adatait, valamint a feltárásuk (240°C , 2 óra) során kapott vanádium beoldódási adatokat a IV. sz. táblázat tartalmazza.

IV. sz. táblázat

Üzemi bauxitok elemzési adatai és a vanádium beoldódás értékei

		M.óvári bauxit	Ajkai bauxit	A.füzítői bauxit
Izz.veszt.	%	15,7	19,6	20,6
Al_2O_3	%	47,6	47,9	48,7
SiO_2	%	5,6	6,3	6,9
Fe_2O_3 össz.	%	25,5	23,1	18,3
Ebből goethit	%	5,5	5,5	9,3
hematit	%	19,4	17,6	9,0
V_2O_5	%	0,133	0,116	0,100
V_2O_5	%	39,0	35,7	28,8
Old. V_2O_5 kg/bx to		0,52	0,41	0,28

A bauxitok Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 tartalma lényegesen nem befolyásolja a beoldódást (4)

Feltárási hőmérséklet és nyomás

Gedeon T. (16) 220-250°C -on pörkölt hauxitokból 6-20 atm. nyomáshatárok között szintetikus lúgokban vizsgálta a V_2O_5 beoldódásának mértékét. Azt tapasztalta, hogy a nyomás ilyenmértékű változása a vanádium beoldódás mértékét alig, vagy egyáltalán nem befolyásolja. Perczel Á. (15) különböző lelőhelyekről származó bauxitmintákkal szintetikus lúgban végzett feltárási kísérleteket. A feltárás hőmérsékletét 180-225°C között változtatta és vizsgálta a vanádium beoldódást. A kísérletekhez használt bauxitok elemzési értékeit az V. sz. táblázat, a vanádium beoldódás mértékét a VI. sz. táblázat mutatja.

V. táblázat

Különböző lelőhelyekről származó bauxitok elemzései adatai (%)

Bauxit mező	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	V_2O_5	Modul
1. Nyirád	48,96	6,50	24,30	0,1433	7,53
2. Nyirád	51,51	2,17	25,14	0,1547	23,74
3. Városlőd	48,45	4.83	19,27	0,1147	10,03
4. Cseres	47,50	16,10	20,53	0,1047	2,95
5. Halimba	54,49	4,55	25,56	0,1331	11,98
6. Iszka	49,57	5,37	19,50	0,1320	9,23

VI. táblázat

A beoldódott V_2O_5 %-os mennyisége a fenti sorszámozás szerinti bauxitoknál

Sorszám	180°C		200°C		225°C	
	260 g/l	160 g/l	260 g/l	160 g/l	260 g/l	160 g/l
1.	23,9	40,0	16,8	32,9	45,7	29,8
2.	40,3	59,7	32,0	35,7	33,9	38,1
3.	41,6	47,3	44,7	47,0	41,1	40,5
4.	34,7	18,4	13,9	36,0	4,9	4,1
5.	43,9	39,3	26,0	35,2	33,4	41,0
6.	49,9	37,1	38,0	41,6	41,0	43,8

A táblázatban közölt adatok alapján a 180-225°C közé eső hőmérséklet tartományban a feltárási hőmérséklet és a vanádium beoldódás mértéke között szorosabb összefüggés nem tapasztalható.

Feltárólúg töménysége és szennyezettsége

Perczel Á. vizsgálta a feltárólúg Na_2O koncentrációjának hatását is a vanádium beoldódásra. 260, ill 160 g/l kNa_2O töménységű szintetikus lúg, ill. 2 órás feltárási idő alkalmazása esetén a beoldódás értékeit a VI. táblázat tartalmazza.

Üzemi lúgokkal végzett feltárási kísérletei azt mutatták, hogy a beoldódás 160 ill. 260 g/l kNa_2O töménységű feltárólúgok esetén 26-38 % között változott.

Mérési eredményei alapján arra a következtetésre jutott, hogy 160 és 260 g/l kNa_2O koncentráció tartományban a feltárólúg nem befolyásolja lényegesen a beoldódást.

Bogárdi E. (16) a bauxitok egyes járulékos elemeinek feltárás során való beoldását vizsgálva azt találta, hogy ugyanazon feltárási hőmérsékleten és feltárólúg koncentrációnál a vanádiumbeoldódás a szintetikus lúgban nagyobb, mint az üzemi lúgban.

Más vizsgálatok (17) szerint az üzemi bauxitminták üzemi technológiai viszonyoknak megfelelő feltárása során a V_2O_5 beoldódás 260 g/l kNa_2O feltárólúg koncentrációnál 33-39 % között, 160 g/l kNa_2O tartalomnál 16,7-35,7 % között változott.

Üzemi és szintetikus lúgokkal végzett feltárási kísérletei azt mutatták, hogy a V_2O_5 beoldódás az üzemi lúgokban magasabb, amit az üzemi lúgokban jelenlevő vanádium katalizáló hatásának tulajdonít, amelynek azonban egyéb irodalmi adatok és üzemi tapasztalatok ellentmondanak.

Bauxitok feltárás előtti pörkölése

Laboratóriumi vizsgálatok és üzemi tapasztalatok azt mutatják, hogy a pörkölés magyar bauxitoknál kedvezően hat a vanádium oldódására.

Gedeon T. a pörkölés bauxitok feltárhatóságára való hatását vizsgálva megállapította, hogy pörkölés hatására a bauxitban levő vanádium feltárhatósága növekszik. 250°C -os pörkölés esetén az oldatba került V_2O_5 mennyisége 51,0 mg/l, 350°C -os pörkölés után pedig 95 mg/l volt. A beoldódás növekedését a porfirinkötés mebomlásának tulajdonította.

Veres I. (7) a magasabb pörkölési hőmérséklet kedvező hatását a pörkölés általános lazító hatásán túl a kedvező oxidációs feltételek biztosításával magyarázza.

Klug O. és társai (12) magyaróvári és almásfüzítőről származó üzemi bauxitmintákból végeztek pörkölési kísérleteket.

A nyers- és a 2 órás pörkölés után kapott bauxit mintákat 240°C -os 2 órás feltárásnak vetették alá. A bauxit beméréseket 1,6 -es végső mólviszonyra végezték. (Mólviszony: $\frac{kNa_2O}{Al_2O_3}$ mólszámok aránya a lúgfázisban)

A pörkölési kísérletekben használt nyersbauxit minták elemzési adatait a VII. táblázat, a vanádium beoldódás pörkölési hőmérséklet függvényében történő változását az 1. ábra mutatja.

VII. táblázat

A pörkölési kísérletekhez használt bauxitminták elemzése

Mintavétel helye	Összetétel %					
	Izz.v.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5
Magyaróvár	15,7	47,9	5,5	26,5	2,9	0,133
Almásfüzítő	21,0	48,7	6,5	17,9	2,5	0,106

A szerzők a pörkölés hatására bekövetkező beoldódás növekedést a bauxitban levő vanádium szerkezetével, ill. ásványos megjelenési formájával hozzák összefüggésbe.

Zámbó J. – Molnár L. almásfüzítői üzemi bauxit 2 órás, a különböző hőmérsékleteken történő pörkölése után kapott bauxitokkal végzett beoldási kísérleteket 240°C -on, 2 órás feltárási idő mellett (4).

A vörösiszapok elemzési eredményei alapján számított vanádium kihozatali értékeket a 2. ábra mutatja.

A pörkölési időtartam és a beoldás közti összefüggést vizsgálva azt találták, hogy a 2 órán túli pörkölés további beoldás növekedést már nem eredményez.

A pörkölés során lejátszódó fázisátalakulásokat a nyers és pörkölt bauxitok és vörösiszapjaik röntgendiffrakciós vizsgálatával követték nyomon.

Megállapították, hogy a pörkölés hatására bekövetkező vanádium beoldódás növekedés a bauxitban levő vasásványok szerkezeti fellazulásával és a geothit rács átrendeződésével kapcsolatos. Ilyen fellazító és rácsátrendező hatás érhető el hidrotermális úton is, 280-320°C -on folytatott 1-2 órás feltárás esetén.

Feltáráskor bevitt adalékok hatása a vanádium beoldódásra

a/ Erős oxidálószerek hatása

Az 1.4.4 pontban részletezett irodalmi közlemények többsége szerint a vanádium beoldódásban csak a $K_2S_2O_8$ adalékanyag eredményezett kismértékű növekedést.

b/ CaO adalék hatása.

A feltárásnál bevitt CaO adalék V_2O_5 beoldódásra való hatásának vizsgálatával Zöldi J. és Major G. foglalkozott (19, 20.).

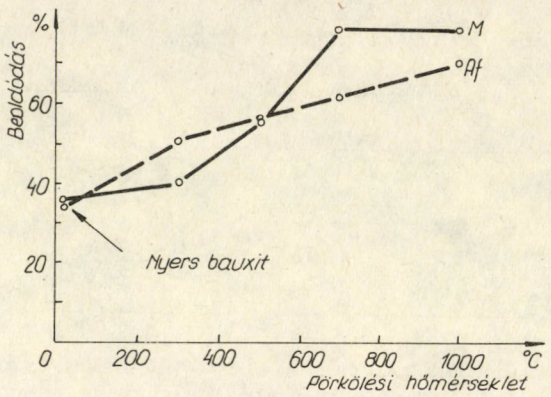
A laboratóriumi feltárási kísérleteket 240°C -on, a CaO adalék száraz bauxit súlyra számított 1-6 % között történő változtatásával végezték.

Megállapították, hogy a mészadagolás hatására a lúgkörfolyamat V_2O_5 szintjében lényeges csökkenés mutatkozik; 200 g/l körüli kNa_2O tartalmú feltárólúgban kialakuló V_2O_5 egyensúlyi koncentráció 0,8-1,0 g/l.

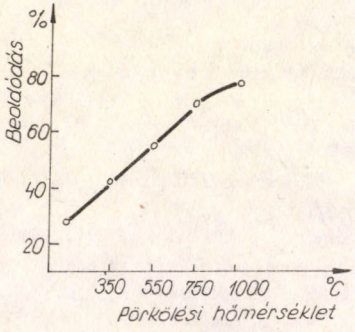
A bauxittal bevitt V_2O_5 lúg- és iszapfázis közti megoszlása CaO jelenlétében a feltárólúg V_2O_5 koncentrációjától függ.

Alacsony, 0,2-0,3 g/l V_2O_5 tartalmú lúgokkal végezve a feltárást a beoldódás mész jelenlétében sem csökken, sőt, a vörösiszap 6-7 % CaO tartalma felett, amikor a bauxit goethit tartalmának hematittá történő átalakulása megkezdődik, mintegy 10-15 %-kal növekszik.

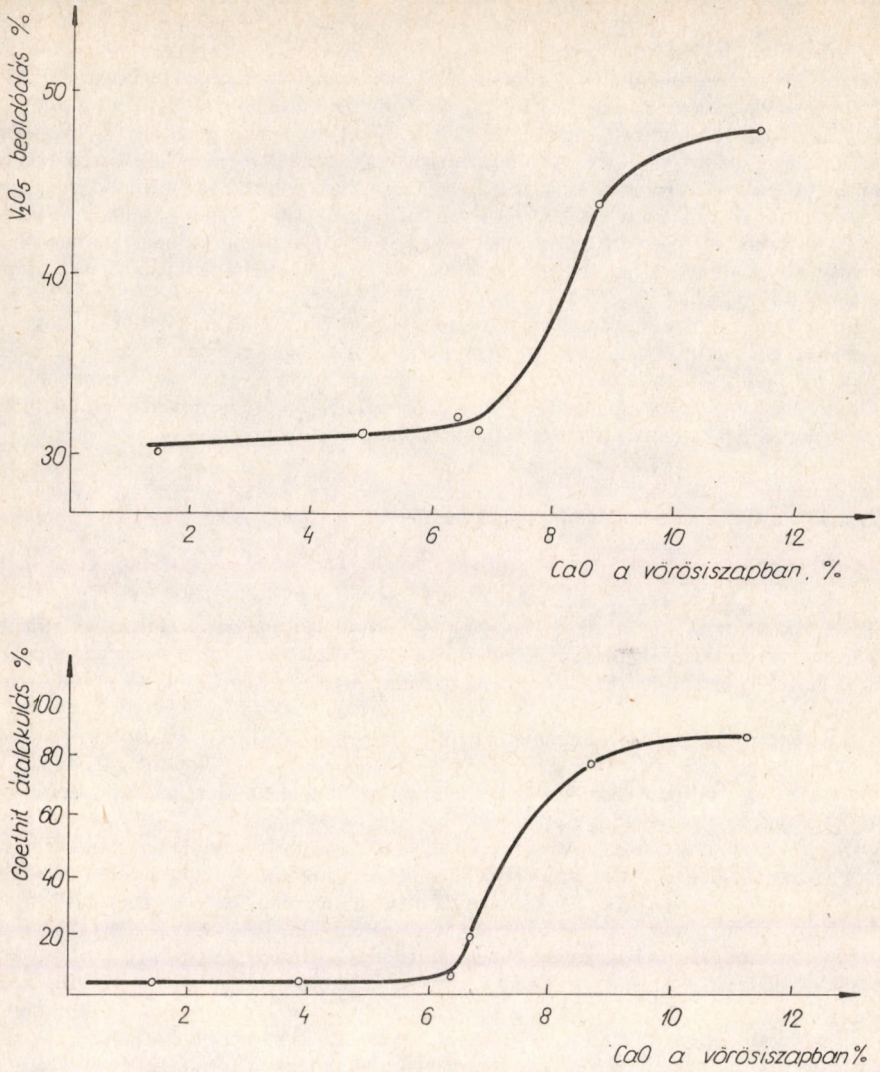
A 3. ábra a vörösiszapban levő CaO mennyiségének függvényében mutatja a geothit átalakulás és a V_2O_5 beoldódás mértékét alacsony V_2O_5 tartalmú feltárólúg esetén.



1. á b r a
A vanádium beoldódás változás a pörkölési hőmérséklet függvényében



2. á b r a
A pörkölési hőmérséklet hatása a vanádium-beoldódásra



3. á b r a

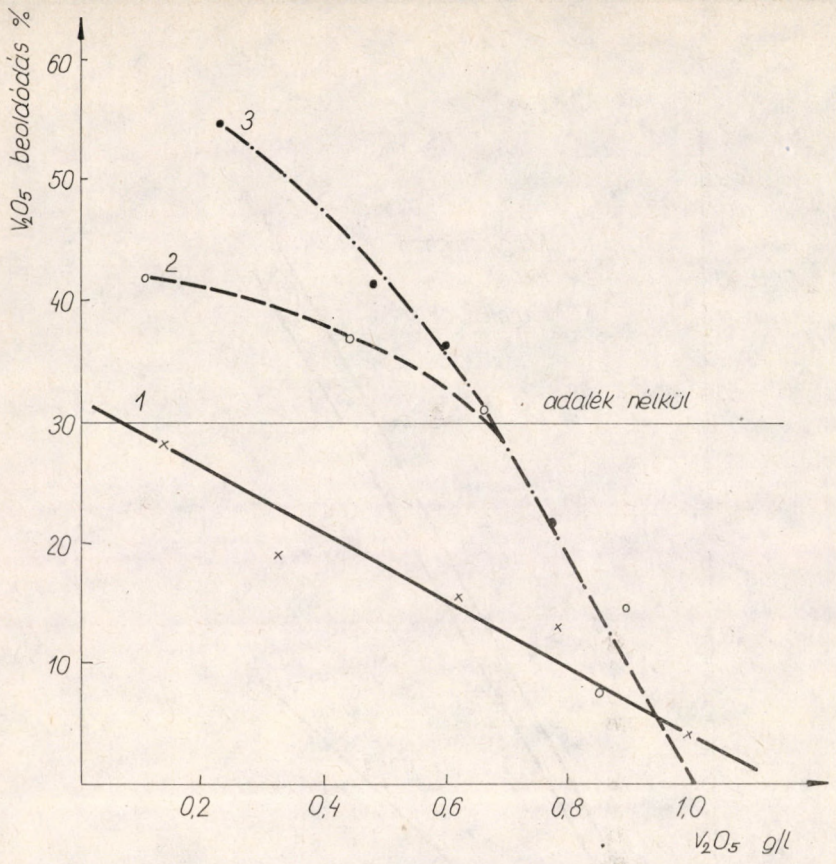
A V_2O_5 beoldódás és a goethit-hematit átalakulás mértéke a vörösiszapban lévő CaO függvényében 240°C -on, 0,2 – 0,3 g/l V_2O_5 koncentrációjú feltárólúg esetén

Magasabb, 0,8-0,9 g/l V_2O_5 tartalmú lúgokban a vörösiszap kb. 7 % CaO tartalmáig a V_2O_5 beoldódás lineáris csökkenést mutat a mészmennyiség növekedésével, s a mészadalék nélküli 30 %-ról kb. 10 %-ra csökken.
7 % feletti CaO tartalomnál a goethit átalakulással párhuzamosan ez a tendencia megfordul és kismértékben növekszik a beoldódás. Optimális mennyiségű (száraz bauxit súlyra 3,5 %) CaO adalék jelenlétében lefolytatott feltárási kísérleteik fő célja a vanádiumbeoldódás mértékének megállapítása volt, változó V_2O_5 tartalmú feltárólúgok esetén. A vizsgálatok eredményét a 4. ábra mutatja. Az ábráról leolvasható, hogy adalék nélkül feltáráskor a beoldódás a vizsgált V_2O_5 koncentráció tartományban lényegében állandó érték, 30 % körül ingadozik. A geothit átalakulást nem eredményező210 C -os mészadalékos feltárásnál a beoldódás az oldat V_2O_5 tartalmának növekedésével fokozatosan csökken, és 1 g/l V_2O_5 koncentrációnál már nincs is beoldódás (1 görbe).
240 C -os mészadalékos feltárás esetén a beoldódás, mint ezt a 2. ill. 3. görbe is mutatja, alacsony kb. 0,2 g/l V_2O_5 tartalomról – a geothit átalakulás következtében – az adalék nélküli érték fölé emelkedik. A feltárólúg vanádium-tartalmának növekedésével azonban a beoldódás fokozatosan csökken, 0,8-0,9 g/l V_2O_5 koncentrációnál 10 % körüli értéket ér el, 1 g/l feletti V_2O_5 koncentrációnál a bauxit teljes vanádiumtartalma a vörösiszapba kerül.

2.2. A vanádium viselkedése az aluminátlúgokban

2.2.1. Egyensúlyi vizsgálatok

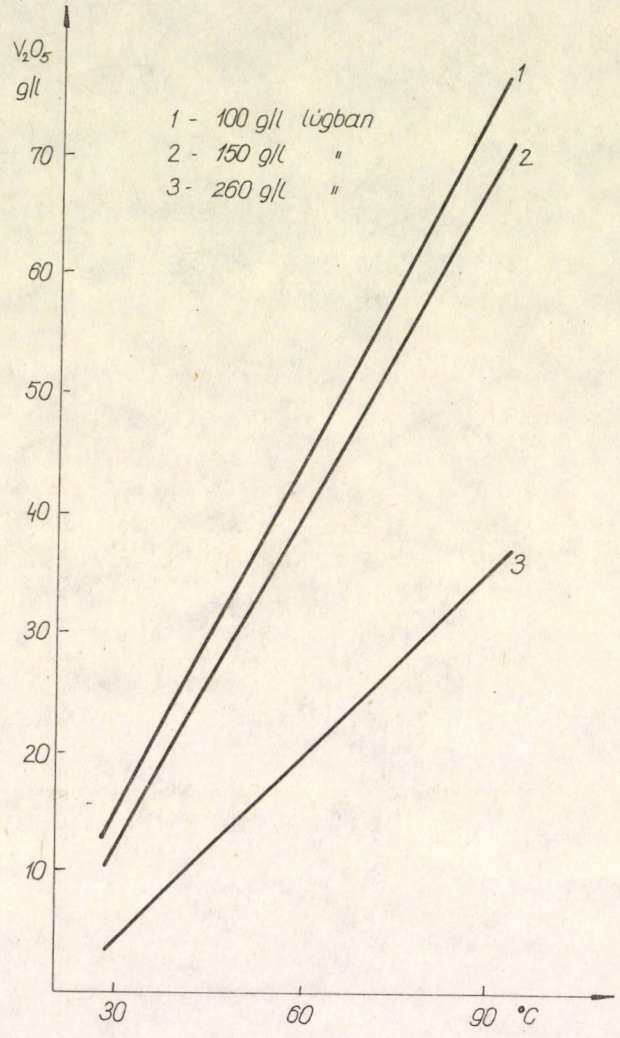
A V_2O_5 a körfolyamat lúgfázisában Na_3VO_4 – nátriumortovanadát – formában van jelen (7, 14) és egyensúlyi oldhatóságának megfelelően feldúsul. Ez az oldhatóság azonban nem azonos az Na_3VO_4 tiszta lúgban való oldhatóságával, mert az erősen függ a lúg egyéb szennyezőitől.
Dr. Evva Ferenc (21) a bepárolt aluminátlúgból kiváló sókat vizsgálta. Azt találta, hogy a keletkezett sóban a V_2O_5 és a P_2O_5 mennyisége közelítőleg azonos. Megállapította, hogy a V_2O_5 és P_2O_5 mennyiségi változása fordított arányban van az SO_3 mennyiségével, és a három alkotó együttes mennyisége elég állandó.
Ebből arra következtetett, hogy a vanádium, foszfor és a kén egy komplex vegyületként válik ki, amelyben az alkotók egymást izomorf módon helyettesíthetik. A feltételezett timsó-komplex általános képletét $AB(XO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$ alakban adja meg, ahol az A egy nagy a B pedig egy kis átmérőjű kationt – nátriumot és alumíniumot – jelent. Az X helyén a V, P és a S helyettesítheti egymást. Feltevésének igazolására megemlíti, hogy a bepárlótestek falán azok tisztításakor gyakran találhatók timsószerű lerakódások. Végül azonban rámutat egy ellentmondásra. Vizes oldatokban az Na_2O_4 oldási koefficiense negatív, ezért a nátrium-alumínium-timsó 39°C felett vizes oldatban nem létezik. Ennél pedig az üzemi lúgok hőmérséklete mindig magasabb.
Bogárdi Endre (22) néhány jellegzetes timföldgyári lerakódás vizsgálata közben oktaéderes kristályokat talált. Mind a négyfajta megvizsgált mintában – 1 db. a hidroszeparátor faláról, 3 db pedig bepárlótestekből származott – nátriumfoszfát, nátriumvanadát és nátriumfluorid vegyületeket talált. Feltételezte, hogy a VO_4^{3-}, PO_4^{3-}, és a F^- izomorf módon helyettesíthetik egymást, amit a kristályok azonos alakja is igazol. Mivel alumíniumszulfátot csak nyomokban, illetve egyáltalán nem talált Na-Al-timsó komplexről nem lehet szó, hanem a három nátriumsó keverék – kristályáról.
A NaF-nak a Na_3VO_4 oldhatóságára gyakorolt hatását Veres Imre (7) vizsgálta. Különböző Na_2O koncentrációjú szintetikus lúgot nátrium-vanadáttal telített és különböző arányú NaF beadása után 20°C -on meghatározta a V_2O_5 oldhatóságát.
Eredményeit a VIII. táblázatban mutatjuk be.



4. ábra

A V_2O_5 beoldódás alakulása a lúg V_2O_5 koncentrációjának függvényében, adalék nélküli feltárásnál és 3,5 % CaO adalékkal

1. Halimbai bauxit + 3,5 % CaO, 210°C
2. Halimbai bauxit + 3,5 % CaO, 240°C
3. Iszkai bauxit + 3,5 % CaO, 240°C



5. á b r a
Az Na_3VO_4 oldhatósága a hőmérséklet és a lúgkoncentráció függvényében

VIII. táblázat

A NaF hatása az Na_3VO_4 oldhatóságára szintetikus lúgokban

Na_2O g/l	NaF = O	V_2O_5/NaF arány		
		1:1	1:1,5	1:2
	V_2O_5 g/l	V_2O_5 g/l	V_2O_5 g/l	V_2O_5 g/l
100	13,40	1,88	1,35	0,65
200	7,15	1,27	0,70	0,14
300	2,45	0,57	0,20	0,06

Látható, hogy a nátrium-vanadát oldhatóságát szintetikus lúgokban a beadott fluorvegyület jelentősen lecsökkenti. 1:1,5 = V_2O_5: NaF aránynál az Na_3VO_4 oldhatósága már egy nagyságrenddel kisebb, mint a NaF-ot nem tartalmazó lúgban.

A nátrium-ortovanadát oldhatóságának vizsgálata

A nátrium-vanadát lúgban való oldhatósági viszonyait Tóth Béla (2), illetve Oswald Zoltán és munkatársai (23) vizsgálták részletesen. Kísérleteik során az oldhatósági vizsgálatokat az üzemi retourlúgnak megfelelő 130 g/l k.Na_2O és az üzemi sűrűlúgnak megfelelő 260 g/l k.Na_2O koncentrációjú szintetikus lúgokban végezték, különböző hőmérsékletek beállításával. Az aluminátlúgok tehát szennyezésmentesek voltak, mólviszonyuk k.Na_2O/Al_2O_3 · 1,645 = 4 volt. A kísérleti hőmérsékleteket 90, 60, 40, 35 és 30°C értékre állították be. A Na-vanadát oldhatóságának vizsgálata mellett a vanádium-foszfor, vanádium-fluor kettős sók és a vanádium-foszfoszfor-fluor hármas só egyensúlyi viszonyait is tanulmányozták.

A nátrium-ortovanadát oldhatóságát a hőmérséklet és a lúgkoncentráció függvényében az 5. ábra tartalmazza.

Ebben az esetben az oldat k.Na_2O koncentrációjának hatását 100-260 g/l értékek között vizsgálták. Az 5. ábráról leolvasható, hogy a vanádium oldhatósága – hasonlóan a foszforéhoz – a hőmérséklet csökkenésével meredeken változik. A lúgkoncentráció hatása – eltérően a fluornál kapott eredményektől – sokkal kisebb mértékű, bár megfigyelhető, hogy töményebb lúgok esetén a Na-vanadát oldhatósága kisebb.

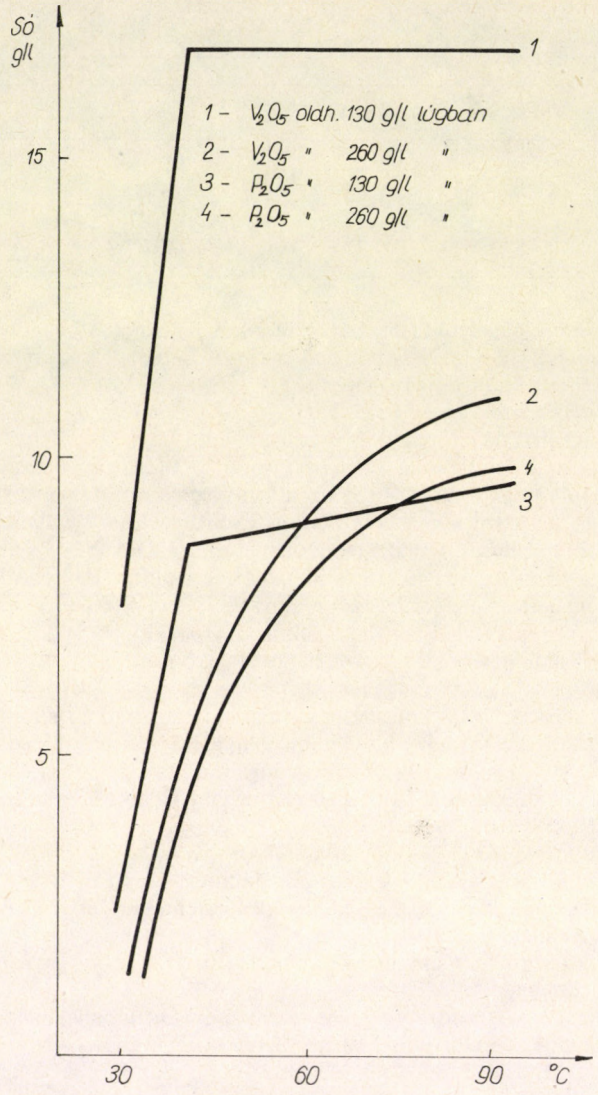
A fluor-vanádium és a foszfor-vanádium sópárok oldhatósága

(2) és (23) munka szerői megvizsgálták a fluor-vanádium és a foszfor-vanádium sópárok oldhatóságát is, úgy, hogy a fluor, ill.a foszfor a kísérletek során mindig feleslegben volt. Az eredményeket a 6. és 7.ábra szemlélteti.

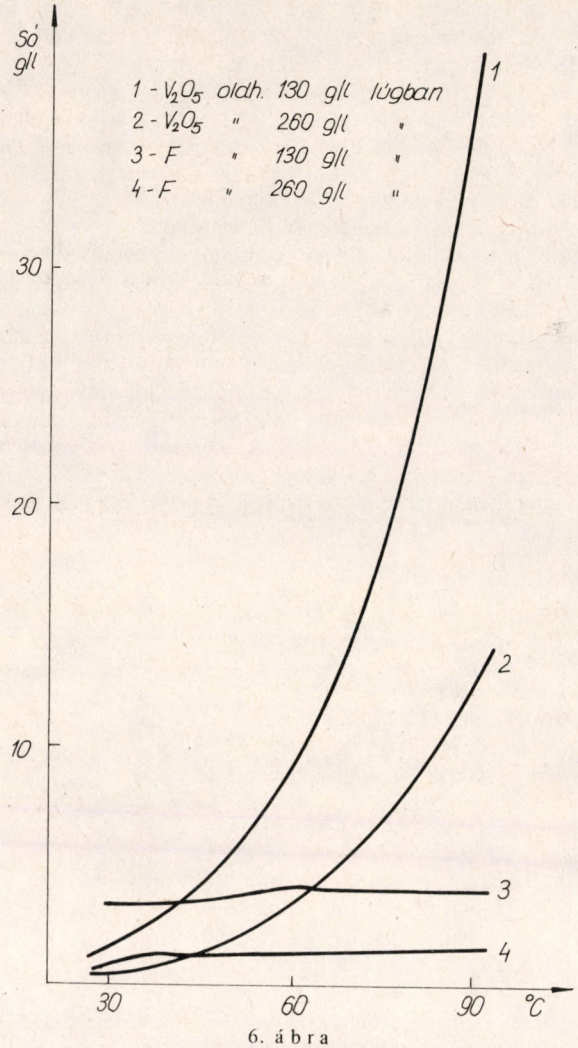
Megjegyezzük, hogy a foszfor-vanádium sópár 260 g/l k.Na_2O tartalmú lúgban való oldékonyságának értékeit a (24) tanulmányból vettük.

A kísérleti adatok tanúsága szerint a vanádium oldhatóságát a fluor jelenléte lényegesen csökkenti. Ez a hatás különösen alacsonyabb hőmérsékleten szembetűnő.

A foszfor-vanádium sópár vanádium oldhatósága 90°C -on szintén kisebb a Na-vanadát oldhatóságánál, de 35°C alatt lényeges csökkenés következik be. A kivált sók elemezéséből és oldékonysági görbékből arra lehet következtetni, hogy az egyensúlyokat nemcsak az egyes komponensek oldékonysága szabja meg, hanem a különböző hőmérsékletek és lúgkoncentrációk mellett kialakult kettős sók is. A kristályok mikroszkópos vizsgálata mindkét esetben szabályos oktaéderes formát bizonyított. Kísérletei alapján Tóth B. (2) megállapította, hogy a fluor-vanádium és a foszfor-vanádium sók a nátriumaluminát-víz oldószerrel a három-összetevés rendszerek egyik változatát képviselik. Az ilyen, két azonos ionú só és víz komponensekből álló rendszerek-



7. á b r a
A foszfor-vanádium sópár oldékonysága a hőmérséklet és a lúgkoncentráció függvényében



6. á b r a

A fluor-vanádium sópár oldékonysága a hőmérséklet és a lúgkoncentráció függvényében

re jellemző, hogy nem alkotnak reciprok sópárokat és az egyik tiszta só oldékonysági egyensúlyértékét a másik só jelenléte általában csökkenti. Ez a megállapítás a kísérleti eredmények tanúsága szerint a fenti két sópárra is érvényes. Az $Na_3VO_4 - NaF - H_2O + X$ hármas rendszer izoterm oldékonysági egyensúlyait háromszögdiagramban vizsgálva (2) megállapítja, hogy a rendszerből 90°C -on $Na_2VO_4 \cdot 9H_2O$ összetételű, míg 60°C -on $2\,Na_3VO_4 \cdot NaF \cdot 19\,H_2O$ összetételű kettős só kiválása történik meg. Hasonló vizsgálatokat elvégezve a $Na_3VO_4 - Na_3PO_4 - H_2O + X$ rendszernél a 90°C -os izoterma alatti mezőben a két komponens arányától függő összetételű elegykristályok válnak ki, míg a 30°C -hoz tartozó izotermán a két sókomponens szűk határai mellett egy kettős só jelenik meg, amely $Na_3VO_4 \cdot Na_3PO_4 \cdot H_2O$ összetételű. Mind a háromösszetevős rendszereknél, mind a következőkben tárgyalt négyösszetevős rendszereknél az alkalmazott oldószer természetesen nem víz, hanem $H_2O + NaOH + Na_3AlO_3$, amelyet azonban H_2O + X-el jelölünk. Ez az egyszerűsítés azért indokolt, mert a kivált kristályokban az alumínium ion a vizsgált hőmérsékleteknél nem található meg.

A vanádium-foszfor-fluor hármas só oldékonysági vizsgálata

A vanádium-foszfor-fluor hármas só oldékonyságának meghatározására szintén (2) és (23) munkák szerzői folytattak le alapvető kísérleteket. A vizsgálatokat 90-30°C hőmérséklet-tartományban végezték úgy, hogy a három komponens közül két-két alkotó mindig feleslegben volt és a harmadik komponensre így meghatározott oldhatóság értékeket az illető vegyület egyensúlyi oldhatóságának definiálták. Az így adódó nagyszámú variációból azért csak a technológiai következtetések levonásához szükséges lehetőségeket vizsgálták. Mivel az $Na_3VO_4 - Na_3PO_4 - NaF - H_2O + X$ négyes rendszerben fennálló egyensúlyi viszonyokat csak térben ábrázolt felületekkel lehet jellemezni, a térbeli izotermák célszerűen egy szabályos tetraéderben helyezhetők el. A mérési eredmények az előbb említett okok miatt természetesen az izoterm felületeknek csupán néhány pontját jelentik. Az egyensúlyi értékeket a IX. táblázat tartalmazza.

IX. táblázat

Egyensúlyi koncentrációk vanádium, fluor és foszfor komponensek egyidejű jelenlétében

Hőfok	k.Na_2O = 130 g/l			k.Na_2O = 260 g/l		
°C	F g/l	V_2O_5 g/l	P_2O_5	F g/l	V_2O_5 g/l	P_2O_5 g/l
90	>2,0	>11,2	>7,5	>1,3	>11,2	>7,8
60	0,8-1,2	1,1-1,9	1,5-2,4	0,1-0,3	1,6-2,0	1,3-1,5
40	0,3-0,4	0,1-0,2	0,3-0,8	0,1-0,2	0,1-0,3	0,5-0,6
35	0,2-0,3	0,1-0,2	0,3-0,8	0,1	0,1-0,2	0,4-0,5
30	0,1-0,2	0,1-0,2	0,3-0,6	0,1	0,1	0,2-0,3

Az adott hőmérsékleten és koncentrációnál a különböző mértékű feleslegek miatt a definiált egyensúlyi értékek bizonyos határok között változnak.

A IX. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy 60 és 90°C között a vanádium és a foszfor egyensúlyi oldhatósága meredek változást mutat. Megfigyelhetjük, hogy az egyensúlyi vanádium és foszfor koncentráció a k.Na_2O koncentrációval alig változik, míg a fluor oldahtósága a növekvő k.Na_2O koncentrációval arányosan csökken.

2.2.2. Az egyensúlyi vizsgálatok értékelése

Az egy, kettő és három komponens jelenlétében végzett egyensúlyi mérések eredményei alapján egyértelműen megállapítható, hogy a komponensek számának növekedésével valamennyi alkotó egyensúlyi oldhatósága csökken. Tehát legkisebb a komponensek oldhatósága a vanádium-fluor--foszfor rendszerben, legnagyobb az egy komponensű rendszerben és a két érték között áll be a két komponensű rendszerekben. A kettő és három alkotót tartalmazó oldatokban kialakuló kisebb egyensúlyi oldhatósági értékek nem magyarázhatók a jelenlevő sók oldhatóságcsökkentő hatásával, hiszen a különbség viszonylag alacsony komponenskoncentrációknál is fennáll. Magyarázatot a jelenségre csak sópárok ill. hármas sók képződésének feltételezésével találtunk. Ezzel megegyezően a kisérleti eredmények azt igazolják, hogy vanádium foszfor, fluor egyidejű jelenlétében az aluminátlúgból mindaddig fluor-vanádium-foszfor tartalmú só válik ki, míg az oldatban egyik komponensre nézve nem áll be az adott hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi koncentráció. A komponensek koncentrációviszonyainak megfelelően a fluor-vanádium-foszfor hármas só mellett egyidejűleg vanádium-fluor, vanádium-foszfor és fluor-foszfor kettős sók is keletkezhetnek olyan koncentráció értékig, amely a kettős komplex oldékonyságának felel meg. A legkisebb oldhatóságú kettős sónak megfelelő koncentrációig a hármas és kettős sók együtt válnak ki, ennél kisebb koncentrációk esetén azonban már csak a hármas só kiválása lehetséges, amelynek oldékonysága szabja meg az aluminátlúg egyensúlyi sószintjét.

2.2.3. Az Na_3VO_4, Na_3PO_4 és NaF oldhatósági vizsgálatai szódát és szulfátot tartalmazó szintetikus aluminátlúgokban

A kísérleteket Oswald Zoltán és munkatársai (23) olyan szintetikus aluminátlúggal (k.Na_2O = = 130 g/l mólviszony = 1,8) végezték, amely az üzemi aluminátlúg sószintjének megfelelő mennyiségű karbonátot, szulfátot, foszfátot és vanadátot, ill. a párhuzamos mintában fluort is tartalmazott. Ezt az oldatot 2-es oltóviszonynak megfelelően beoltva, 55°C ról 35°C -ra lehűtve 96 óra alatt kikeverték. Az elemzések megkezdése előtt 35°C -on még 48 órát kevertették. A kapott eredményeket a X. táblázatban közöljük.

X. táblázat

A vanádium, fluor, foszfor oldékonysága szódát és szulfátot tartalmazó szintetikus aluminátlúgban

Kísérlet	Oldat Hőfok °C	k.Na_2O = 130 g/l kezdő Mv = 1,8 végső Mv = 4				
		CO_2 g/l	SO_4 g/l	V_2O_5 g/l	P_2O_5 g/l	F g/l
1	55	13,0	0,8	0,96	2,6	-
	35	13,0	0,8	0,96	2,6	-
2	55	13,0	0,8	0,96	0,6	2,6
	35	13,0	0,8	0,45	1,3	2,1

A táblázatból megállapítható, hogy fluor nélkül az oldat sószintjében semmi változás nem állt be a kikeverés során. Fluor jelenlétében azonban a vanádiumnak és a foszfornak kb. a fele kivált az oldatból kis mennyiségű fluor kísérletében. A kísérleti eredmények igazolják az előzőekben tett megállapításokat, miszerint ilyen koncentrációviszonyok esetében csak hármas só válik ki a rendszerből.

A IX. táblázat adataival összehasonlítva kitűnik, hogy a vanádium koncentrációja a szódát tartalmazó oldatban magasabb.

2.2.4. Az egyensúlyi vizsgálatok és az üzemi tapasztalatok összehasonlítása

A szintetikus aluminátlúgokban végzett oldékonysági vizsgálatokat (2, 23) szerzők összehasonlították az üzemi lúgok rendszeres elemzéseivel. Az összehasonlítási alap nem abszolut értékű, mert az üzemi lúgok bonyolult, sok szennyezőt tartalmazó oldószerek, de az összevetéstől néhány, a sóelválasztási technológiára vonatkozó következtetés mégis leszűrhető. Uzemi lúgok elemzésénél a V_2O_5 és P_2O_5 koncentrációja megfelelő összhangban van a szintetikus lúgokban mért értékekkel, a fluor koncentráció viszont sokkal magasabb értéket mutat. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a magyar bauxitok fluor-tartalma viszonylag magas (0,1 %). A feltárás során a fluor tekintélyes mennyisége, 50-80 %-a, beoldódik a lúgfázisba, míg a hasonló nagyságrendben jelenlevő vanádiumnak csak 30-40 %-a, a foszfornak pedig kb. 50 %-a kerül oldatba. A kristálykiválás során a három alkotós kristály fluor-tartalma még extrén fluor-felesleg esetében is csak 10 %-ot ér el, ezért a beoldódott vanádium és foszfor nem elegendő a fluor háromalkotós kristály alakban történő eltávolításához.

Igy a fluor koncentráció az üzemi lúgokban az egyensúlyi szint fölé emelkedik és koncentrációját a NaF oldékonysága szabja meg. Az üzemi lúgokból kivált oktaéderes kristályok vizsgálata a bennük levő vanádium-foszfor-fluor alkotók változó mólarányát bizonyította. (2). Ebből arra a következtetésre jutottak, hogy olyan izomorf kristályokról van szó, amelyek az egyes alkotók folyadékfázisban mért arányának megfelelően bizonyos határokig egymást helyettesítik. Ez a tény összhangban van azokkal az üzemi statisztikai adatokkal (23), melyek szerint az aluminátlúg V_2O_5 és P_2O_5 koncentrációjának megfelelően változik a kivált hármas sóban a V_2O_5 és P_2O_5 aránya. Ez elősegíti, a beoldódástól függetlenül mindkét komponens egyensúlyi szinten tartását.

A Companie de Producie Chimique (57) angol szabadalmi leírás szerint az előzőekben említett kettős és hármas sók mellett a körfolyamatból kiválasztott vanádiumkristály

$$2\ Na_3VO_4 \cdot NaF \cdot 19\ H_2O$$

$$2\ Na_3PO_4 \cdot NaF \cdot 19\ H_2O$$

$$2\ Na_3AsO_4 \cdot NaF \cdot 19\ H_2O$$

összetételű sókat is tartalmaz. Ezek szintén oktaéderes kristályokat képeznek, amelyek izomorf módon helyettesítik egymást.

Nem tesz említést azonban a leírás a kettős sók képződéséhez tartozó paraméterekről, valamint az izomorf helyettesités koncentráció-hatásait és hőmérsékletviszonyait sem adja meg . A nátrium-ortoarzenátnak az Na_3VO_4 oldhatóságára gyakorolt hatásait Magyarországon csak az utóbbi időkben kezdték vizsgálni, így a témára vonatkozó hazai irodalmi utalásokat nem találtunk.

2.2.5. A Dorr-sori kausztifikálás hatása a V_2O_5 tartalomra

A körfolyamati szóda-egyensúly tartásának gazdaságos módszere a Dorr-sorban végzett kausztifikálás. Juhász Ádám (26) munkájában beszámol a Magyaróváron végzett laboratóriumi és üzemi mérésekről. A kísérletek eredményei az eljárás előnyei mellett a körfolyamat V_2O_5 tartalmának kismértékű csökkenését bizonyították.

Hasonló következtetésre jutottak az Almásfüzítőn végzett laboratóriumi és üzemi kísérletek kiértékelésekor (24). Az üzemi mérés során a Dorr II. túlfolyását elemezték mészadagolás előtt Az eredmények azt mutatták, hogy a kausztifikálás során a P_2O_5 tartalom teljesen a V_2O_5 és F tartalom pedig részben kicsapódik. A Fémipari Kutató Intézetben is végeztek laboratóriumi kísérleteket (24). I. mosó lúgként 50 g/l k.Na_2O, 12 g/l Na_2CO_3 tartalmú, II. mosó lúgként pedig 25 g/l k.Na_2O és 6 g/l Na_2CO_3 tartalmú 1,8 mólviszonyú almásfüzítői lúgot használtak, amely 0,22 g/l V_2O_5-öt, 0,20 g/l P_2O_5-öt és a 0,74 g/l F-t tartalmazott. Az eredményeket a XI. táblázat tartalmazza.

XI. táblázat

A Dorr-sori kausztifikálás során lecsapott V_2O_5, P_2O_5 és F sók százalékos mennyisége

Minta	Lecsapott komponens		mól CaO / mól		Na_3CO_3
			0,7	1,4	
I. mosó	P_2O_5	%	100	100	100
	V_2O_5	%	58	100	100
	F	%	23	45	64
II. mosó	P_2O_5	%	100	100	100
	V_2O_5	%	28	61	100
	F	%	13	24	35

A meszet a 90°C -os lúgba 0,7 1,4 és 2,1 mólaránynak megfelelően adagolták, amelyekből az 1,4-es arány felel meg leginkább az üzemben alkalmazottnak. Az eredmények az előző megállapításokat igazolják, kiegészítve azzal, hogy hígabb lúgban a vanádium vesztesége kisebb. Ez valószínűleg a Ca-vanadát híg lúgokban való jobb oldhatóságának köszönhető (24, 26).

A kausztifikálás során lecsapott V_2O_5 mennyisége a kinyerés számára elvész. Mivel a meszezés során a foszfor szinte teljesen lecsapódik, a körfolyamat P_2O_5 tartalma erősen csökken, ami a hármas só képződését lecsökkenti, illetve igen alacsony foszfor koncentrációnál meg is szüntetheti. Ez a körfolyamati sószint emelkedését okozhatja. Az Almásfüzítői Timföldgyár 1960. és 1961. évi V_2O_5 mérlegét vizsgálva láthatjuk, hogy Dorr-sori kausztifikálás során a beoldódott vanádium 50 %-a a kinyerés számára elveszett (24). A Dorr-sori kausztifikálás hatása a V_2O_5 kinyerésére az előzőekben említett mérések ellenére sem teljesen tisztázott. Külföldi eredmények bizonyítják, hogy Dorr-sori meszezés mellett is legalább 0,4 kg V_2O_5-t timföld kinyerése biztosítható (27).

Tisztázandó kérdés ezért a hazai timföldiparban a meszezés melletti vanádiumsó kinyerési technológia, mivel a szóda Dorr-sori kausztifikálását a körfolyamat egyensúlyának fenntartása szükségessé, a magas marónátron árak pedig gazdaságossá teszik.

2.2.6 Az egyensúlyi viszonyok alakulása CaO-adalékos feltárás alkalmazásánál.

A timföldgyárakban a feltárási hatásfok növelése érdekében a beadagolt bauxithoz optimálisan 3-3,5 % (száraz bauxit súlyra számítva) CaO-t kevernek. A bevett CaO, függetlenül attól, hogy a bevitel égetett mész adagolással vagy a bauxit kalcit és dolomit tartalmával történik, nagymértékben csökkenti az aluminátlúg oldatok V_2O_5, P_2O_5, F koncentrációját, illetve befolyásolja ezen szennyezők megoszlását a lúgfázis és a vörösiszap között.
Majer Gabriella és Zöldi József (19) vizsgálataik során kimutatták, hogy mész-adalékos feltárás esetén a lúgban levő P_2O_5 tartalom rövid idő alatt nagymértékben lecsökken, míg a V_2O_5 tartalom csökkenése sokkal kisebb mértékű és lassúbb folyamat. Eredményeiket az Almásfüzítőn végzett üzemi mérések is igazolják. Adalékos feltárás esetén a körfolyamat várható egyensúlyi szintjét 0,2 g/l P_2O_5 és 0,8-1,0 g/l V_2O_5 koncentrációra becsülték 200 g/l k.Na_2O tartalom mellett. Laboratóriumi mérések alapján valószínűnek tartják, hogy a fenti mértékű mészadagolás mellett a körfolyamat fluorkoncentrációja nem csökken annyira, hogy az a vanádiumsó kiválasztását akadályozná.

2.3. Vanádiumsó kiválasztás lehetőségei

A sókiválasztás és ezen belül a V_2O_5 kinyerés gyakorlati lehetőségeit számos kutató vizsgálta. A bauxitból a feltárás során beoldódott sók az oldat hőmérsékletének és nátron koncentrációjának megváltozására eltérő mértékben reagálnak.
A sókiválasztás jelenlegi módszerei ezen két hatás valamelyikét vagy mindkettőt egyszerre használják fel.

Az előzőekből kitűnik, hogy a vanádium oldhatósága a $Na_3VO_4 - Na_3PO_4 - NaF - H_2O +$ + X négyes rendszerben csak kis mértékben függ a lúg Na_2O koncentrációjától, ellenben erősen függ annak hőmérsékletétől. Megállapítható, hogy az üzemi lúgok V_2O_5 és P_2O_5 egyensúlyi értékei a hőmérsékletnek megfelelően a retourlúgban (híglúgban) vagy a sűrűlúgban állnak be, tehát az $Na_3PO_4 - Ha_3VO_4 - NaF$ hármas só mindkettőből kiválasztható (24, 29). A legegyszerűbb, timföldgyáraink által az ötvenes években alkalmazott sóleválasztási módszer, a bepárolt sűrűlúg 35-40°C -ra való lehűtés utáni szűrése. Bogárdi szerint (28) az üzemi lúgban bekövetkezett organikus anyag feldúsúlása folytán a kiváló nemkristályos vanádiumiszap ezen az alacsony hőmérsékleten igen rosszul szűrhető és emiatt mindegyik gyár áttért a meleg sószűrési rendszer alkalmazására, amit az üzemi lúgok sótartalmának fokozatos felszaporodása folytán hűtés nélkül is szűrhető mértékig növekvő sókristályok képződése tette lehetővé. A vanádiumkinyerés szempontjából a meleg sószűrés egyáltalán nem előnyös, amit a következő XII. táblázat adataiból is láthatunk (24).

XII. táblázat

Sűrűlúgból szűrt sók összetétele

Alkotók		Almásfüzítő		Magyaróvár		Ajka
		meleg szűrés	hideg szűrés	meleg szűrés	hideg szűrés	meleg szűrés
V_2O_5	%	2,4	3,9	0,4	3,6	5,3
F	%	8,0	7,0	5,1	6,7	10,0
Na_2CO_3	%	23,6	18,3	49,2	25,2	14,5
k. Na_2O		15,6	14,1	22,7	25,1	10,0

Máriássy Mihály (3) a lúg erőteljes hűtésével kísérletezett. A laboratóriumi és üzemi kísérletek során a retourlúgot (híglúgot) + 5°C -ig hűtötték le ammóniás hűtőgéppel. Hosszabb időszak átlagában vizsgálva, a módszerrel nagy mennyiségű, viszonylag magas V_2O_5 tartalmú (5,3 %) só távolítható el, de a megvalósítás magas költségeivel ez nem áll arányban.

A hőmérséklet és a koncentrációváltozás hatásainak érdekes kombinációja a Bogárdi Endre által kidolgozott technológia (28). Laboratóriumi és üzemi kísérletei szerint – amit mások (3) eredményei is igazolnak a legjobb foszfor és vanádium eltávolítás 208-210 g/l k.Na_2O koncentrációjú lúgok lehűtésével érhető el. Ebből kiindulva a bepárlást két lépcsőben oldotta meg. 210 g/l/kb. 36,5 °Be) koncentrációt elérve az oldatot 35-40°C -ra lehűti, és így V, P, F dús só választható ki, majd a bepárlást befejezve 250-260 g/l k.Na_2O értéknél, szintén 40°C -os lúgból szűri ki a szódasó fő tömegét. Az eljárás hátránya, hogy a körfolyamat hőgazdálkodását rontja. A frakcióként kivált sók összetétele a következő:

XIII. táblázat

A frakcionált sókiválasztásnál keletkező só összetétele

Alkotó		I. frakció	II. frakció
H_2O (140°C -on)	%	46,40	32,60
V_2O_5	%	5,30	0,05
P_2O_5	%	6,41	0,36
F	%	5,92	1,60
Na_2CO_3	%	14,80	42,74
SO_3	%	15,31	6,80
Kivált só	g/l	11,40	30,00

A retourlúgban – az egyensúlyi mérések szerint – a vanádiumfoszfor-fluor koncentráció a telítési érték körül lehet. Így a kikeveréshez szükséges hűtés hatására a lúgból nátrium-vanadát-foszfát és fluorid alkotóból álló szabályos oktaéderes kristályok válhatnak ki. A kiváló 2-3 mm-es kristályok mérete az átlagosan 0,2 mm-nél kisebb hidrátkristályok méreteinél sokkal nagyobb, így a kikevert zagyból hasábszitán kiszűrhető. A módszer nagy hátránya a vanádium-kristályok szűrhetőségének időszakos jellege. A téli időszak magasabb kikeverési induló hőmérsékletén ugyanis a vanádiumszemcsék részben visszaoldódnak és az apró kristályok a szitán átesnek. Ezt bizonyítja az a tény is, hogy a lúg foszfor és fluor szintje ezekben az időszakokban is hármas só oldhatóságának megfelelő érték felett volt (24).

A módszer jelenlegi alkalmazásának gátat szab az a körülmény, hogy a Bayer technológia intenzifikálása során a kikeverés időtartama jelentősen lecsökkent, ezáltal a kristálynövekedés feltételei már nem teljesülnek. A szitálásos módszerrel kiválasztott kristály átlagos összetétele a XIV. táblázatban látható (2).

XIV. táblázat

A szitált vanádiumkristály összetétele

H_2O (140°C -on)	V_2O_5	P_2O_5	F	Na_2O	Al_2O_3
9,8 %	10,4 %	13,5 %	4,18 %	50,3 %	9,4 %

A módszer a vanádium további feldolgozására nagyon jó alapanyagot szolgáltat, de nem elegendő a beoldódott szennyezők egyensúlyi szintig való kiválasztására. A szitált sóban szóda nem található.

Juhász Ádám (26) vizsgálatai során megállapította, hogy a vanádium a hidrátmosóvízben feldúsulhat. Az 1-2 g/l V_2O_5 koncentrációjú vizet bepárló mosásra felhasználva ö.Na_2O tartalma 200 g/l fölé emelkedik. Az így kapott lúg 40°C alá hűtésével vanádiumtartalma csaknem teljesen kinyerhető, és szűréssel, illetve centrifugálással elválasztható. A kiválasztott só 10 % feletti vanádiumtartalmú. A módszer alacsonyabb körfolyamati V_2O_5 szintnél nem alkalmazható gazdaságosan, mivel a hidrátmosóvíz vanádiumtartalma erősen lecsökken. A mész-adalékos feltárás hatására kialakuló alacsonyabb V_2O_5 és P_2O_5 egyensúlyi koncentrációnál az aluminátlúg az egyensúlyi szintet nem éri el, ezért a vanádiumsó a körfolyamat legalacsonyabb hőmérsékletű pontján nem válik ki spontán. (19) tanulmányban a szerzők laboratóriumi vizsgálataik alapján legcélszerűbb módszernek a magasabb vanádium-tartalmú bepárolt lúg 35-40 C^o-ra való lehűtését tartják. A hazai timföldgyárakban a jelenleg alkalmazott vanádiumsó kiválasztási technológiák retourlúgból vagy sűrűlúgból indulnak ki. az 1.és 2. számú ajkai és a mosonmagyaróvári üzemben sűrűlúgból, míg Almásfüzítőn retourlúgból (híglúgból) történik a sókiválasztás.

A módszerek közös alapelve a lúgok hűtése és pihentetés után a kristályok elválasztása. Különbség csak a sajátos üzemi körülmények között, a rendelkezésre álló apparatúra által meghatározott hűtési módban és elválasztó berendezések alkalmazásában van. Almásfüzítőn és Mosonmagyaróváron csöves hőcserélőket, míg Ajkán hűtőcsőkigyóval ellátott tartályt ill, spirál hőcserélőt alkalmaznak. A lehűtött, megfelelő ideig pihentetett, megnövekedett szárazanyagtartalmú lúgot ezután Almásfüzítőn vákuum dobszűrővel, Magyaróváron centrifugával, Ajkán pedig Kelly-szűrővel választják el a szilárd fázistól. A különböző gyárakban termelt vanádiumsó néhány jellemző adatát a XV. táblázat szemlélteti.

XV. táblázat

A timföldgyártakban termelt vanádiumsó (1976. évi átlag)

		Mosonmagyaróvár	Almásfüzítő	Ajka
Tap. nedv.	%	45,3	47,9	45,1
V_2O_5	%	12,3	17,9	13,7
sz. Na_2O	%	5,0	6,9	10,1
Fajlagos kg V_2O_5/t timf.		0,73	0,21	0,12

Az eddig ismertetett és alkalmazott módszerek mellett a kutatók a vanádium kiválasztásának más, merőben új módszereivel is foglalkoznak. Az aluminátlúgból való kinyerésre például a trikálcium-hidroaluminátón való szorpcióját javasoljuk (30). A laboratóriumi mérések szerint a 40-60°C -on 1 g szorbensre retourlúgban kb. 10 mg V_2O_5 adszorbeálódik nagyon rövid idő alatt. Az abszorbeált V_2O_5 vizes mosással deszorbeálható és a vanádiumdús víz tovább feldolgozható. A timföldgyári körfolyamatból történő vanádiumsó kiválasztási technológiákat végig követve kitűnik, hogy a régebben és a jelenleg alkalmazott módszerek a vanádium oldékonyságának megváltoztatásán alapulnak. A Bayer körfolyamat és a tisztítására alkalmazott technológiák intenzifikálása során a lényeg, a hűtés, nem változott, csak a megvalósítás módozatai különböztek. A XV. táblázatban feltüntetett fajlagos V_2O_5 kg/t timföld adatok tanúsága szerint még ezen technológia adottságait sem használják ki teljesen timföldgyáraink. Fő feladatként tehát azt látjuk, hogy a jelenlegi módszerek eredményességét fejlesszük, szem előtt tartva a körfolyamat tisztítása és más nyomelemek pl. a gallium kinyerése által támasztott következményeket is. Ezen munka mellett azonban nem szabad megfeledkeznünk új, a követelményeket még jobban kielégítő technológiák kutatásáról és kifejlesztéséről sem, hiszen a bauxitból, mint hazánk legjelentősebb vanádiumforrásából kinyert V_2O_5, népgazdaságunk számára nélkülözhetetlen alapanyag.

3. Vanádiumsó feldolgozása

A vanádiumvegyületek és az azokból előállítható ferrovanádium és fémvanádium technikai jelentősége a legutóbbi évtizedben nagymértékben megnövekedett. Míg a vanádiumvegyületek hasznosítása a kezdeti felhasználási időkben csak a festékiparra és kémiai katalizátor gyártásra korlátozódott, későbbiekben a terület jelentős bővítését eredményezte az acélkohászati felhasználás, ahol ferrovanádium beötvözésével előállított vanádiumacélok az ún. gyorsacélok különös jelentőséget kaptak.

3.1. Vanádiumpentoxid előállítása

Hazánk a lehetséges vanádiumnyersanyagok közül egyedül a timföldgyári aluminátlúgokból kiválasztott vanádiumsó alapanyaggal rendelkezik. A vanádiumiszapokat és sókat feldolgozó eljárások a kiindulási nyersanyag összetételétől, a vanadát oldatok tisztítása műveleteitől és a végtermék minőségi követelményeitől függően meglehetősen sokfélék. Nagy általánosságban mégis a vanádiumpentoxidot előállító eljárások többségére jellemző műveleti lépések a következők:

1. Dúsítási művelet
2. Kristály oldás
3. Vanadát oldat tisztítás
4. Vanádium leválasztás
5. Vanádium végtermék előállítás

3.1.1. Dúsítási művelet

Dúsítási műveletre akkor kerül sor, ha a timföldgyári aluminátlúgból kiválasztott vanádiumiszap vanádiumpentoxid tartalma 1-5 % közötti. Ilyen esetben az iszapot vanádium tartalma oldásához szükséges mennyiségű forróvízben oldják. Az oldhatatlan részeket szűrik, majd a lúgos

szűrletből hűtéssel kristályosítják ki a vanádiumban dús vanádiumsót. Timföldgyárainkban jelenleg alkalmazott sóeltávolítási módszerekkel kiválasztott sóelegyek vanádiumtartalma 8-18 % V_2O_5 így ilyen vanádiumsó feldolgozása esetén nincs szükség dúsítási műveletre.

3.1.2. Kristály oldás

A vanádiumsó legtöbb alkotóját nátriumsó formájában tartalmazza, ezért vizes oldásakor erősen lúgos kémhatást mutat.

Főalkotóként szerepelnek:

$2\ Na_3VO_4$ – NaF

$2\ Na_3PO_4$ – NaF

$2\ Na_3AsO_4$ – NaF

NaOH (szabad)

NaF

Na_2CO_3

$NaAlO_2$

A feldolgozás első fázisában a vízben feloldott vanádiumsóból erősen lúgos vanadát oldatot nyernek. A vanadátok vizes oldatában számos monomer és polimer iont és molekulát figyeltek meg. A monomer vanadát ionok reverzibilis kondenzációjával izo-polyvanadát ionok, illetve izo-polyvanadium savak keletkeznek. Vizes oldatokban a vanadát-ionok mindenkori létezési típusa függ az oldat pH-jától és koncentrációjától 10^{-4} g atom V/l koncentráció alatt 1-14 pH-ig csak monomer vanadát ionok vannak. Morachevski feltevése szerint a vanadát ionoknál csak akkor lép fel polimerizáció, ha a monomer magok távolsága 10^{-7} -10^{-8} cm-nél kisebb.

Monomer típusok:

Ortovanádiumsav H_3VO_4

VO_4^{3-} 13-14 pH között

HVO_4^{2-} 13,5-8 pH között

$H_2VO_4^-$ 9,5-7 pH között

Metavanádiumsav HVO_3

VO_3 8,5-4,5 pH

HVO_3 5,0-3,0 pH

Kondenzált típusok:

Divanádiumsav (pirovanádiumsav) $H_4V_2O_7$ és vegyületei

$V_2O_7^{4-}$ és $HV_2O_7^{3-}$

A metavanádiumsav polymerizálódott vegyületei

$V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{12}^{4-}$ és ezek lehetséges protonált formái

Dekavanádiumsav vegyületei

$V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ és $H_6V_{10}O_{28}$

valamint a régebbi irodalomban megadott

Pentavanádiumsav	$H_7V_5O_{16}$
Hexavanádiumsav	$H_4V_6O_{17}$

3.1.3. Vanadát oldatok tisztítása

A végtermékként nyert vanádiumvegyületek minősége szempontjából döntő jelentőségű a nátriumvanadát oldatok tisztasági foka. Az előforduló szennyezők (foszfor, arzén, fluor, alumínium) eltávolítása a gyártás legfontosabb fázisa. Számos szabadalmat dolgoztak ki a vanádiumvegyületek előállítására vanádiumsó alapanyagból, melyek leginkább abban különböznek egymástól, hogy a késztermék minőségét milyen módon kívánják biztosítani.
E kritériumok alapján megkülönböztetünk:

I. Szennyezők eltávolításán alapuló eljárások, melyek lehetnek:
   a/ Kristályosítást alkalmazó eljárások
   b/ Szennyezők megkötésén alapuló módszerek
II. Vanádium megkötésén alapuló eljárásokat
III. Ioncserés eljárásokat
IV. Elektrokémiai V_2O_5 kinyeréssel dolgozó eljárásokat

3.1.4 Vanádium leválasztása:

A szennyezőktől megtisztított vanadát oldatból ásványi savak hozzáadásával lehet a V_2O_5-t kicsapni, vagy pedig valamilyen ammóniumsóval NH_4VO_3-t állítanak elő és azt kalcinálják V_2O_5-dá. A vanádiumpentoxiddal szemben támasztott minőségi követelmények a következő táblázatban láthatók (31).

XVI. táblázat

Vanádium-pentoxid kereskedelmi minőségei

	1.	2.	3.	4.	5.
V_2O_5	85,7	94,0	95,8	96,9	99,6
Na_2O	10,0	5,0	1,7	0,4	0,3
Fe	1,5	0,5	0,4	0,2	0,02
Si	0,5	0,4	0,3	0,2	0,02
P	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01
S	0,1	0,1	0,05	0,04	0,007
As	0,03	0,02	0,02	0,02	0,003

A minőségi követelmények meghatározzák a gyártási technológiát. Az 1. és 2. minőségű V_2O_5 előállítható a vanadát oldat savazásával, míg a 3-5 minőség készítése csak a polyvanadát Na-tartalmának ammónium ionra való lecserélésével, vagy NH_4VO_3-on keresztül való gyártás útján lehetséges. G. Jander – K.F. Jahr szerint (32) a vanádiumpentoxid savas kicsapásakor az alábbi reakciók játszódnak le:

$$2\,VO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons V_2O_7^{4-} + H_2O \qquad (pH = 12 - 10{,}6)$$

$$2\,V_2O_7^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_2V_4O_{13}^{4-} + H_2O \qquad (pH = 9 - 8{,}9)$$

$$5\,H_2V_4O_{13}^{4-} + 8\,H^+ \rightleftharpoons 4H_4V_5O_{16}^{3-} + H_2O \qquad (pH = 7 - 6{,}8)$$

$$2\,H_4V_5O_{16}^{3-} + 6\,H^+ \rightleftharpoons 5V_2O_5 + 7\,H_2O \qquad (pH = 2{,}2)$$

$$V_2O_5 + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2VO_2^+ + H_2O \qquad (pH = 1)$$

Más szerzők (33) szerint, ha nátriummetavanadát oldatot savaznak, az alábbi reakció játszódik le:

$$6NaVO_3 + 2H_2SO_4 = Na_2H_4V_6O_{18} + 2Na_2SO_4$$

A leválasztásra kerülő vanadát oldatnak mentesnek kell lennie a vanádiummal savanyú közegben komplex vegyületeket adó szennyezőktől, amelyek a vanádium kicsapását akadályozzák. Ilyen zavaró kísérők vanádiumsó feldolgozása esetén: foszfor, arzén, kovasav. A foszforsav a vanádiummal heterpolysavakat képez, amelyek a leválasztásra kerülő oldat forralásával is csak részben bomlanak szét, így lecsökkentik a vanádium leválasztási kihozatalát.

3.1.5. Vanádiumpentoxid előállítása

A nátriumvanadát oldatból kiválasztott vanádiumsav ill. nátriumpolivanadát mindig nagy mennyiségű vizet tartalmaz. Tapadó nedvesség tartalma 60-85 % közötti. A termék szárítását többnyire az olvasztással kötik egybe, ami az alábbiak szerint játszódik le:

$$Na_2H_4V_6O_{18} \xrightarrow{200\text{-}300^\circ C} 3V_2O_5 \cdot Na_2O + 2H_2O$$

A $3\,V_2O_5 \cdot Na_2O$ termék 600-700°C között megolvad és lemezes termékké dermeszthető.

Ammóniummetavanadát kalcinálásával nagytisztaságú vanádiumpentoxid állítható elő:

$$2\,NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2\,NH_3 + H_2O$$

3.2. Szennyezők eltávolításán alapuló eljárások

A vanádiumsó vizes oldásával kapott nátriumvanadát oldatot a vanádiumpentoxid kicsapása előtt meg kell tisztítani a különböző ballasztanyagoktól és szennyezőktől.

3.2.1 Kristályosítást alkalmazó eljárások

Magyar szabadalom (34) szerint a vanádiumsó forrózvizes oldása utáni oldat fenolftalein lúgosságát csökkenti (pH értéke alig egy-két tizeddel csökken) majd az oldat lehűtés után tapasztalható, hogy kiváló izomorf kristálytömegből gyakorlatilag hiányzik a nátrium-fluoro-vanadát és a kivált kristály csak nátrium-fluoro-foszfát és nátrium-fluoro-arzenát kettős só keverékéből áll. Ily módon a vanadát lúg,- foszfor,- és arzéntartalmának fő tömegétől (foszfortartalmának kb. 80 %-ától, arzéntartalmának kb. 95 %-ától) megtisztítható.

Montecatini (35) egyik szabadalma szerint a szennyezők részleges eltávolítása érhető el azáltal, ha a vanádiumsó forrózvizes oldása után kapott lúgos oldatot kénsavval gyengén lúgos pH-ra állítják be. A gyengén lúgos pH-jú oldat hűtésével a foszfortartalom jelentős része, mint nátrium-hidrogén-foszfát, az arzén nagy része mint nátrium-hidrogén-arzenát, a fluor pedig a jelenlevő oldott alumíniummal kriolitként válik ki. Az ilyen módon részlegesen tisztított vanadátoldatból a vanádiumot ammóniummetavanadátként, vagy az oldat további kénsavval való savazásával, mint vanádiumsavat csapják ki.

Az előző eljárásoktól eltérően, egy NDK szabadalom (36) a vanádiumsó forrózvizes oldásával és az oldat savazásával előállított 90-120 g/l V_2O_5 tartalmú oldatból indul ki. A forró oldatot szűréssel tisztítják az oldhatatlan, szilárd anyagoktól. Az előírt mennyiségű kénsav hozzáadása után az oldatot lehűtik, ekkor fő tömegében nátriumszulfát válik ki, de kikristályosodik a foszfátok jelentős része is. A kristályosítás utáni oldat már csak 5-10 g/l P_2O_5 tartalmú.

3.2.2. Szennyezők megkötésén alapuló módszerek

Ezen módszerekre jellemző, hogy a nátriumvanadát oldatban levő szennyezőket általában kalcium sókként, oldhatatlan vegyületeik formájában távolítják el. Egy olasz szabadalom (37) olyan eljárást ismertet, amelyben a vanádiumsó vizes oldatát mésztejjel kezelik: Egy részt vanádiumsót két és fél rész vizben oldanak, majd a kapott oldathoz minden mól P_2O_5-ra, 3,5 mól kalciumhidroxidot adagolnak, a vanádiumkristály nátriumkarbonát tartalmának kausztifikálásához szükséges mésztej mennyiségén felül. A mésztejes szuszpenziót felmelegítik, majd szűrik. Csapadékba kerülnek a szennyezők, míg a szűrletből hűtéssel nátrium-ortavanadátot választanak ki, amelyből ismert módon vanádiumpentoxidot nyernek. Az eljárás előnye, hogy a kristályosítás utáni véglúg tisztasága és aránylag nagy nátriumkoncentrációja alapján visszavihető a timföldgyári körfolyamatba, míg a főtömegében dikalcium-foszfátból álló mészcsapadék műtrágyázásra hasznosítható. Hátránya, hogy kalciumfoszfát mellett nehezen oldható kalciumvanadát is képződik és ez a vanádium kinyerés szempontjából veszteséget jelent. Ugyancsak mésztejet, ill. égetett meszet használ eljárásában Veres J (38) a vanádiumsó szennyezőinek eltávolítására. A vanádiumsó vizes oldása után a lúgos oldatot lesavazza, majd szobahőmérsékleten végzi az oldat kalciumoxidos kezelését, így megakadályozza a kalciumvanadát keletkezését. Vizsgálatai szerint a hideg nátriumvanadát oldatból a szennyezők a következő sorrend szerint választhatók le:

$$R_2O_3,\ F,\ As,\ \text{és}\ P.$$

Alkalmaznak olyan eljárást (39) is, amely szerint a foszforleválasztást kalciumhidroxiddal nyomás alatt autoklávban játszatják le. A szerző szerint ugyanis a foszfortalanításnál növekvő nyomással és növekvő hőmérséklettel a reakció egyensúlya a kalciumfoszfát képződés irányába tolódik el.

$$Ca_3(VO_4)_2 + 2\,PO_4^{3-} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2 + VO_4^{3-}$$

A kalcium-hidroxid felesleggel autoklávban kezelt vanadát oldat szűrése után kapott mészcsapadék az összes vanádium-tartalom 1-2 %-át tartalmazza. A mésztej ill. égetett mész mellett a kalciumszulfát az egyik legismertebb és legelterjedtebb segédanyag a nátriumvanadát oldat szennyezőinek megkötésére. Kalciumszulfátot használ a szennyezők eltávolítására egy magyar szabadalmi leírásban közölt eljárás (40). A tisztítandó oldathoz melegen, gipszféleségek őrlemények adják, ekkor a foszfor jól szűrhető kalcium-foszfát alakjában leválik. Gipszféleségek alatt a leírás szerint $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ értendő, mely aktív, finomszemcsés alabástrom gipszkő őrlemény. Az alabástrom gipszkő őrleményt a későbbiekben a trisógyártás melléktermékeként keletkező precipitát gipsz váltotta fel, de egyéb hulladék gipszféleségek is számításba jöhetnek foszfortalanításra. Czeglédy D. eljárásában a vanádiumsó vizes oldatában található szennyezők kicsapására szuperfoszfátot használt (41) és a szűrletből a vanádiumot mint mangánvanadátot nyerte ki. Az így nyert vegyület ipari jelentőséggel nem bírt és tisztasága sem volt megfelelő, azért szódaoldattal főzve nátriumvanadáttá alakította át. Gillemot L. és munkatársai a foszfor és alumíniumszennyezőket alumíniumfoszfát alakjában csapták ki, (42, 43) bepárlással és kristályosítással trinátriumfoszfátot nyertek, ami a vanádium nagy részét is tartalmazta. Ezután a trinátriumfoszfátot széndioxiddal dinátrium-hidrogénfoszfáttá alakították, ami vízben rosszul oldódva a vanádiumtól elkülöníthető volt (44). Az Alumíniumipari Kutató Intézet eljárásánál (38) a forróvizes oldás után ammóniumklorid és széndioxid együttes hatására szintén alumíniumfoszfát alakjában történik a foszfor eltávolítása. Nagy foszfor és fluor tartalmú vanádiumsó feldolgozása esetén sokszor nincs meg a szükséges oldott alumíniumtartalom, ezért ennek pótlásáról gyakran gondoskodni kell.

3.3. Vanádium megkötésén alapuló eljárások

A vanádium megkötésén alapuló eljárások két nagy csoportba sorolhatók:
a/ Meszes eljárások.
b/ Ammóniumsókat alkalmazó eljárások.

3.3.1 Meszes eljárások

A vanádiumsó forróvizes oldása után kapott lúgos oldathoz intenzív keverés közben nagy feleslegben égetett meszet vagy mésztejet adnak. A kapott mészcsapadék a szennyezők oldhatatlan kalciumsói mellett a vanádiumot oldhatatlan kalcium-vanadát-ként tartalmazza. A szűrlet a timföldgyári körfolyamatba vihető vissza. Bálint István eljárásában (45) a vanádiumsó lúgos oldatához hidegen adagol mésztejet. Kapott termékét bázikus kalciumvanadátnak tartja és képletét $5\ CaO \cdot V_2O_5$-ben adja meg. A meszes vagy kalciumvanadát tartalmú csapadékot kénsavval (46) bontják meg, amikor a kalciumvanadát nagyrésze oldatba kerül, de a szennyezők egyrésze is beoldódik. Az eljárás hátránya, hogy a végtermék így szennyezett és a V_2O_5 kitermelés is alacsony.

3.3.2. Ammóniumsókat alkalmazó eljárások

Ezen eljárások lényege: a vanádiumsó kilúgozásával kapott nátriumvanadát oldatokat, amelyben a $V_2O_5 : P_2O_5$ arány megközelítően egy, a vanádiumot ammóniumkloriddal vagy ammóniumszulfáttal kötik meg, mégpedig a vanádium megkötéséhez szükséges sztöhiometrikus mennyiségnek többszörösével. Egy NDK eljárás (36) szerint tömény Na - vanadát oldatot készítenek, amelyet lesavaznak az alumíniumhidroxid és nátriumfluorid kicsapása érdekében. A szűrés után

az oldatot hűtik ekkor a nátriumszulfát és nátriumfoszfát nagyrésze kristályosodik, majd az ílymódon tisztított oldatból ammónsó segítségével leválasztják az ammóniummetavanadátot. Az ammóniummetavanadát kalcinálásával nagytisztaságú 99,5-99,9 %-os vanádiumpentoxidot kapnak. N.P. Szlotvinszkij-Szidok és társai (47) alkalikus oldatból a vanádiumot mint ammóniummetavanadátot nyerik ki 5 kg NH_4Cl/kg V_2O_5 hozzáadásával. Bálint egy eljárásával (48) ólomvanadáton keresztül nyeri ki a vanádiumtartalmat, majd ennek salétromsavas oldása után a salétromsavat ledesztillálva jut a vanádiumpentoxidhoz. Az eljárása költséges ezért ipari megvalósítást nem is nyert.

3.4. Az ioncserés eljárások

A vanádiumsó vanádiumtartalmának ioncserés kinyerése két módon lehetséges:
a/ „Folyékony ioncserélőkkel" extrakciós eljárásokkal
b/ Ioncserélő műgyantákkal

3.4.1 „Folyékony ioncserélős" eljárások

A folydék-folyadék extrakció segítségével végrehajtott vanádiumkinyeréssel kapcsolatos közleményekben mind a folyékony anioncsere, mind a folyékony kationcsere extraháló szereit leírták (49, 50). Folyékony kationcserélők alkilfoszforsav származékok (pl.di-(2-etilhexil)-foszforsav), az anioncserélők pedig különböző primer, szekunder és tercier aminok. Folyékony ioncserélővel a vanádium kinyerése a következők szerint történik: Az inert szerves oldószerben (gázolaj, benzin, petróleum) levő amint összekeverik a vanádiumot tartalmazó vizes oldattal. A vanádium a szerves fázisban megy át, amit elválasztanak a vizes résztől. Ammóniás, ammonkloridos reextrakció után ammóniummetavanadátot nyernek (51). A kénsavas oldatban levő vanádiumot keverőtányéros extraktorban választják el a szennyezőktől a benzinben oldott szekunder aminok keverésével a freibergi FNE folyékony ioncserés eljárása (49). Ammóniás reextrakció után ammóniumtetravanadátot kapnak. Folyékony ioncserélők felhasználásával könnyen megvalósítható az ellenáramú ioncsere, további előnye, hogy az ioncserélő koncentrációját tetszőleges módon lehet megválasztani, így töményebb oldatokkal is dolgozni lehet.

3.4.2. Ioncserélő műgyantákat alkalmazó eljárások

A vizes oldatban jelenlevő különböző vanádium vegyületformák miatt a folyékony ioncseréhez hasonlóan mind anioncserélők, mind kationcserélők alkalmazhatók az ioncserélő műgyantákat alkalmazó elválasztási eljárások során. Ioncserélő gyantáknak a vanádiumsó oldatok vanádiumtartalmának elválasztására való felhasználását a következő, a nyersanyagra visszavezethető problémák nehezítik meg: A kationcserélőknek az oxokationok (VO^{3+}, VO_2^+, VO^{2+}) adszorpciójára való felhasználása során az oldatban található, jelentős mennyiségű nátrium iont is felvesz a gyanta (52). Az anioncserélők alkalmazásával szemben viszont a nagy foszfát- és fluorid koncentrációk hatnak, amelyek az adszorpciónál nem teszik lehetővé a vanadátionok szelektív leválasztását. Az ioncserélő gyantáknak a vanádiumnak más elemektől való elválasztásával többnyire urántartalmú ércekből való kinyerésével számos eljárás foglalkozik, azonban vanádiumkristály feldolgozására az extrém munkakörülmények és a drága reagenes alkalmazása következtében üzemi megvalósításra nem került sor. A Fémipari Kutató Intézet dolgozott ki vanádiumsó feldolgozására ioncserélő gyanta alkalmazásával eljárást(53). Varion A.T iomcserélővel

töltött oszlopon V_2O_5-t tartalmazó telítő oldatot meghatározott lineáris átfolyási sebességgel engedik át. A telítés után az oszlopban levő vanadát oldatot vízzel alaposan kimossák. A telítő oldat kimosása után következik az elució. Eluens: NaOH és NaCl tartalmú oldat. Az elutumból ammóniumklorid hozzáadásával ammóniummetavanadátot nyernek.

3.5. Elektrokémiai V_2O_5 kinyeréssel dolgozó eljárások

Az utóbbi időben történtek sikeres próbálkozások, amelyek a szennyezett vanadát oldatokból elektrokémiai módszerekkel nyerik ki a vanádiumot. Az NDK-ban a Greiz-Dölau-i üzemben fejlesztettek ki egy eljárást (54) a vanádium elektrolitikus kinyerésére, amellyel a vanádium mellett, egyidejűleg trinátriumfoszfátot is kinyertek. Az eljárás lényege abban áll, hogy a vanádiumsó oldatát mozgatható higanykatód mellett, alkáliban oldhatatlan anyag, vas, nikkel, szén, anód alkalmazásával elektrolizálják. A kapocsfeszültség 6-8 Volt, a katód áramsűrűsége mintegy 4 A/dm^2. Az elektrolit hőmérséklete 70-80°C . Az elektrolízis során az alkáli-vanadát oldatban jelenlevő öt vegyértékű vanádium a higanykatódon nagy túlfeszültséggel leváló hidrogén redukáló hatására négy vegyértékűvé, tetravanadáttá redukálódik és mint alkáli elektrolitben oldhatatlan vegyület kiválik.Portnova és Rosinger (55) az alkálivanadát oldat elektrolízisét 6-8 V kapocsfeszültség és 25-35 A/négyzetláb áramsűrűség mellett 7 pH-án és 60-90°C hőmérsékleten végezte. Magyarossy és Percell (56) vanádiumsó vizes oldatának elektrolízisével 0,4-0,7 % vanádiumpentoxid tartalmat ért el az anódfolyadékban.

3.6. Magyaróvári technológia ismertetése

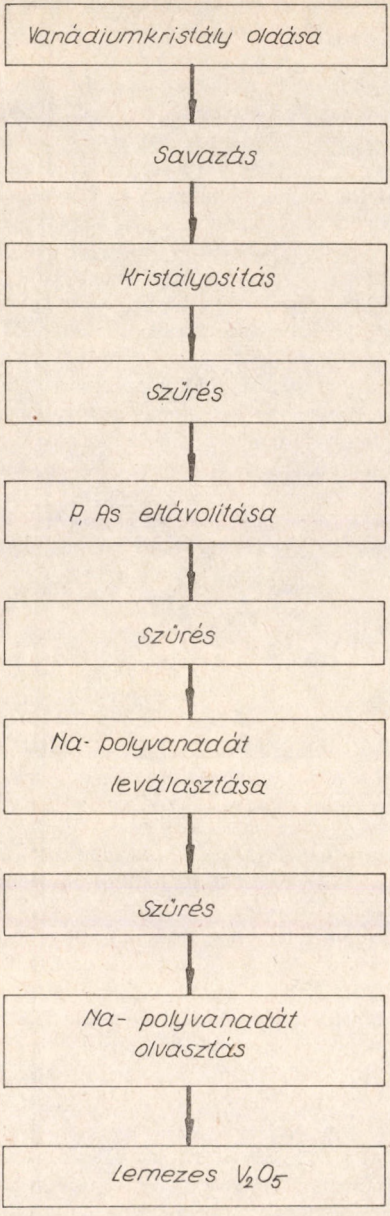
Hazánk egyetlen vanádiumpentoxidot gyártó üzeme – a Magyaróvári Timföld- és Műkorundgyárban – 25 éves múltra tekint vissza. Ez alatt az idő alatt gyártástechnológiája fejlődési folyamatok sorozatán keresztül finomodott. Fejlődésének jó irányú voltát mi sem bizonyítja jobban, mint az a tény, hogy termékei a dinamikusan változó világpiac minőségi követelményeit is ki tudták elégíteni. A MOTIM vanádiumüzemének gyártástechnológiája az előzőekben ismertetett azon vanádiumpentoxidot előállító technológiák közé sorolható, amelyek a vanádiumkristály szennyezőit (a foszfort, fluort és arzént) részben kristályosítással, részben a szennyezők megkötésével távolítják el a Na-vanadát oldatból. A gyártástechnológia rövid ismertetése a következő: A megfelelő V_2O_5 oldatkoncentráció eléréséhez szükséges mennyiségű vanádiumkristályt forróvízben oldják, majd lúgosságát kénsavval közömbösítik (tompítják). A szennyezők fő tömegének eltávolítása kristályosítással történik. A kivált kristályt tartalmazza a P_2O_5 75-85 %-át, az As_2O_5 90-95 %-át, a F 55-65 %-át és kb. 3-4 % V_2O_5-ot. A kivált só oktaéderes kristály rendszerű, irodalmi adatok szerint a szennyezőket nátrium-fluoro-foszfát, nátrium-fluoro-arzenátként tartalmazza. Továbbá kis mennyiségű nátrium-fluoro-vanadátot is tartalmaz. A kristályok rácsában a P-As-V és F egymást izomorf módon helyettesítik. A kristályosítás után még oldatban maradó szennyezőket kalciumsó adagolással Ca^{2+} sóként csapadékba veszik az alábbi reakciók szerint:

$$3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2$$

$$3\,Ca^{2+} + 2\,AsO_4^{3-} \rightleftharpoons Ca_3(AsO_4)_2$$

A foszfor és arén eltávolítása után végbe megy egy káros reakció is, a kalciumvanadát képződése.

$$Ca^{2+} + 2\,VO_3^{-} \rightleftharpoons Ca(VO_3)_2$$



8. ábra
Lemezes V_2O_5 előállítás MOTIM-ban alkalmazott technológiájának sémája

A kellően megtisztított nátriumvanadát oldatból forrás hőmérsékletén konc.kénsavval történő savazással vanádiumsav ill. Na-polyvanadát kerül leválasztásra, majd ennek olvasztásával történik a lemezes vanádiumpentoxid előállítása. A MOTIM vanádiumüzemének lemezes-vanádiumpentoxid gyártási folyamat ábrája 8. sz. ábrán látható.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a timföldgyári körfolyamatból származó vanádiumkristályt különleges tisztítási eljárásoknak kell alávetni, hogy belőle mint alapanyagból előállított lemezes vanádiumpentoxidnak a továbbfeldolgozásával szemben támasztott szigorú minőségi előírásoknak a termék megfeleljen. A vanádiumkristály oldatából való vanádiumkinyerés alapfeltétlele a megfelelő tiszta, foszfor, arzén, alumínium és fluormentes nátriumvanadát oldat. A nátriumvanadát oldat szennyeződések kristályosításával vagy megkötésével dolgozó eltávolítási eljárások hátránya, hogy számottevő vanádiumveszteséget okoznak, a gyártási kihozatali százalék mindössze 75-85 %-a közötti, ugyanakkor egyes szennyezők pl. az arzén a tisztítási műveletek után is meg nem engedhető mértékben a nátriumvanadát oldatot szennyezi. Ezekkel az eljárásokkal I. oszt. minőségű, 99 %-os, vagy ennél mgasabb V_2O_5 tartalmú terméket csak hosszadalmasan, több technológiai fázis beiktatásával, további jelentős vanádiumveszteséggel lehet előállítani. A vanádium megkötésén alapuló lemezes-vanádiumpentoxid előállító módszerek hátránya a szennyezett végtermék és a szintén alacsony vanádiumpentoxid kitermelés. Vanádiumkristályból – figyelembevéve a lemezes-vanádiumpentoxid-gyártás minőségi és gazdaságossági szempontjait – ipari mértékben is „ioncserés" elválasztási technológiák alkalmazásával lehet 99,5 %-nál tisztább vanádiumvegyületet (NH_4VO_3, V_2O_5), 98-99 %-ot elérő kitermeléssel előállítani, ezért a vanádiumkristály alapanyagból történő vanádiumpentoxidot előállító technológiák között az ioncserés technológiák kerülnek mindinkább előtérbe.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az összeállított monográfiában a bauxitok vanádium-tartalmának Bayer-körfolyamatban való viselkedéséről és a körfolyamatból kiválasztott vanádiumsó hasznosításáról megjelent közlemények alapján igyekeztünk összefoglalást adni.

Munkánk első részében a vanádium tulajdonságaival, vegyületeivel foglalkoztunk. Vizsgáltuk a vanádium bauxitban való ásványos megjelenési formáit, ezek jellemzőit. A bauxitban levő vanádiumfeltárólúgba való beoldódására ható számos tényező egyenkénti vizsgálata után bemutattuk a nátrium-ortovanadát oldhatósági értékeinek változását különböző fizikai paraméterek – hőfok, nyomás – esetén, különböző sószennyezők –NaF, Na_3PO_4; Na_2CO_3 – jelenlétében. Foglalkoztunk a vanádiumsó kiválasztására kidolgozott különböző eljárásokkal, rámutatva azok előnyeire és hátrányaira is. Végezetül a vanádiumsó vanádiumpentoxiddá történő feldolgozására szolgáló eljárásokat rendszereztük.

A monográfiában összegyűjtött közlemények alapján megállapítható, hogy a hazai viszonylatban egyedül vanádiumforrásként szóbajöhető bauxit vanádium-tartalmának mind teljesebb kinyerése érdekében még további kutatások szükségesek, annál inkább, mivel az utóbbi időben a Bayer-technológiában bekövetkező más szempontból előnyös változások egy része a bauxitok vanádium-tartalmának kinyerésére kedvezőtlenül hatott.

Ezen megváltozott technológiai paraméterek mellett kell meghatározni a sókiválasztás optimális paramétereit.

IRODALOMJEGYZÉK

(1) T.G. PEARSON: The Chemical Beckground of the Alumínium Industry. 1951.

(2) TÓTH BÉLA: Vanádium-foszfor- és fluorvegyületek oldékonyságának vizsgálata aluminátlúgban. Doktori értekezés 1961.

(3) MÁRIÁSSY MIHÁLY: Timföldgyári sóelválasztó módszerek összehasonlító vizsgálata. Kohászati Lapok 1957. 3. p. 126-129.

(4) DR. ZÁMBÓ JÁNOS, MOLNÁR LAJOS: A vanádiumtartalom részleges oldódásának okai a magyar bauxitok Bayer eljárás szerinti feldolgozásakor. Műszaki Tudomány 45, 1972.

(5) TARASENKO, V.Z., ZURIBIN, A.J.,– BERSCHEVSKAJA: Tr. Inst. Met.-i obogosch Akad. Nauxika Kaz. S.S.R. 1965. 12. p. 16-22.

(6) TENYAKOV V.A.: Geochemistry of vanádium in bauxites Geokhimija 1965. 6. p. 733-738.

(7) VERES IMRE: A bauxit vanádiumtartalmának kinyerése a Bayer-timföldgyártás folyamán. Kohászati Lapok 1957. 10. p. 473-476.

(8) DUDICH,E., MRS. SIKLÓSSY: Annales instituti geologici publici Hungarici. Vol. LIV. Fasc. 3. Conference on Bauxite Geology, Budapest, 4-8. IX. 1969. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1970. p. 319-345.

(9) BÁRDOSSY GYÖRGY: A magyar bauxitok geokémiai vizsgálata. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1961.

(10) GEDEON TIHAMÉR: Adatok a bauxit vanádiumtartalmának földvegytanához. Kohászati Lapok 1955. pl. 229-231.

(11) MÁRIÁSSY MIHÁLY: Magyarországi bauxitok tulajdonságai. Alumínium IV. 1952. p. 230-237.

(12) DR. KLUG OTTÓ, GÁL VILMOS, MOLNÁR LAJOS: A Bayer körfolyamat vanádium- mérlegének felvétele. A Fémipari Kutató Intézet Közleményei. X. Budapest 1971.

(13) BELJAJEV, A.I.: Könnyűfémek kohászata. Nehézipari Könyvkiadó, Budapest 1950.

(14) MAZELJ, V.A.: Timföldgyártás. Nehézipari Könyvkiadó Budapest 1953.

(15) PERCZEL ÁRPÁD: Timföldminőség javítása. Fémipari Kutató Intézet Zárójelentés 1959.

(16) BOGÁRDI ENDRE: Egyes járulékos bauxit elegyrészek lúgos oldhatóságának vizsgálatáról. Kohászati Lapok 1959. pl. 488-492.

(17) PERCZEL ÁRPÁD: A V_2O_5 és P_2O_5 beoldódásának tanulmányozása a három timföldgyár technológiai viszonyai között. Fémipari Kutató Intézet zárójelentése 1958.

(18) GEDEON TIHAMÉR. A pörkölés hatása a bauxit feltárásánál. Alumínium III. 1951.

(19) ZÖLDI JÓZSEF, MAJOR GABRIELLA: A V_2O_5, P_2O_5 és F beoldódás vizsgálata CaO-adalékos feltárásnál. A Fémipari Kutató Intézet jelentése a B-II-2/X-51 témában. Budapest. 1975.

(20) ZÖLDI JÓZSEF, MAJOR GABRIELLA: A Bayer-technológia fejlődésének hatása a vanádiumsó kiválasztásra.
V. Országos Ritkafém Konferencia előadása I. rész Miskolc 1976. május 27-28.

(21) DR. EVVA FERENC: A vanádium és foszforvegyületek útja a timföldgyártásban. Alumínium II. 1950. p. 14-15.

(22) BOGÁRDI ENDRE: Néhány jellegzetes timföldgyári lerakódásról és kristályos kiválásról. Alumínium III. 1951. p. 158-161.

(23) OSVALD ZOLTÁN, SKUTECZKY ELEMÉR, DR. ZÁMBÓ JÁNOS, DR. TÓTH BÉLA: Vizsgálatok a Bayer-körfolyamat ballasztsóinak eltávolítási lehetőségeire. Fémipari Kutató Intézet Közleményei V. Budapest 1961.

(24) BERGER JÁNOS, BOGÁRDI ENDRE, JUHÁSZ ÁDÁM, DR. SIGMOND GYÖRGY, TIMÁR VILMOS, DR. ZÁMBÓ JÁNOS: A magyar népgazdaság vanádium szükséglete távlati alakulásának hozzávetőleges felmérése és e szükséglet kielégítésének lehetősége hazai nyersanyagforrások – elsősorban bauxitvagyonunk – figyelembevételével. OMFB Tanulmány Budapest 415/1963.

(25) TIMÁR VILMOS: Tanulmány a timföldgyári körfolyamat sószennyezőinek kiválasztásáról. Almásfüzítői Timföldgyár jelentése 1971.

(26) JUHÁSZ ÁDÁM: A ballaszt-sók eltávolításáról a Bayer rendszerű timföldgyártásban. Kohászati Lapok 1958. 4. p. 161-168

(27) GEREZDES JÁNOS: A hazai vanádium előállítás helyzete és problémái. MOTIM tanulmány 1974.

(28) BOGÁRDI ENDRE: Timföldgyári aluminátlúgok szennyezése és azok eltávolítása. Mérnök Továbbképző Intézet előadássorozatából. 3217. Budapest 1955.

(29) MOTIM jelentés a vanádiumkristály kinyerésének intenzifikálásáról. Mosonmagyaróvár, 1964.

(30) NYI. L.P., ROMANOV, L.G. – SZULEJMENOV, E.N. – KOZVALENKO, V.A.: Ritkafém kinyerése a timföldgyártás ipari termékeiből. V. Országos Ritkafém Konferencia előadásai I. rész Miskolc 1976. május 27-28. p. 40-45.

(31) ULLMANN Encyklopadie der techn. Chem. 18. kötet Verlag Chemie, Weinheim 1967. p. 63.

(32) JARDNER, G., JAHR. K.F.: Z.anorg. allg. Chem. 1933. 1. 212.

(33) Chem Techn. 9. 42-5 1957.

(34) Magyar Szabadalom 159 336 sz. 1971.

(35) Angol Szabadalom 573 929 sz.

(36) NDK Szabadalom 28 843 sz. 1964.

(37) Olasz Szabadalom 506166 sz. 1954.

(38) VERES IMRE. Timföldgyári vanadát iszapok feldolgozása.
Kohászati Lapok 1957. 12. p. 181.

(39) NDK Szabadalom 29 874 sz. 1964.

(40) Magyar Szabadalom 146585 sz. 1960.

(41) Magyar Szabadalom 141799 sz. 1952.

(42) Magyar Szabadalom 141845 sz. 1952.

(43) Magyar Szabadalom 141846 sz. 1952.

(44) Magyar Szabadalom 141847 sz. 1952.

(45) Magyar Szabadalom 17007 sz. 1949.

(46) Magyar Szabadalom 145348 sz. 1959

(47) SZLOTVINSZKIJ SZIDECS N.P., POTOPOV, N.P., AVERIN P.: Cvet, Met. 1965. 5. p. 67-70.

(48) Magyar Szabadalom 17006 sz. 1949.

(49) KLUG OTTÓ: Vanádiumtartalmú nyersanyagból V_2O_5 kiválasztása és tiszta V_2O_5 előállítása. Utijelentés, Budapest 1968.

(50) KOLOINI T. MODIC, R.: Vestn. Slov. Kem. Drus 13. 1966. 1-4. p. 69-78.

(51) USA SZABADALOM 3206277 1965

(52) MARTENS, H., TIETGENS, H., GERISCH, S., ZIEGENBALG, S.: A Bayer eljárás vanádium nyerssójából történő vanádium kinyerés különböző módszereinek műszaki-gazdasági összehasonlítása. ICSOBA Konferencia, Budapest 1969. B/37.

(53) Ioncserés technológia kidolgozása nagytisztaságú V_2O_5 előállítására műgyantával. Fémipari Kutató Intézet, Zárójelentés, 1970. Témaszám II-71/II.

(54) NDK Szabadalom 26983 sz. 1964.

(55) USA Szabadalom 2606148 sz. 1964.

(56) Magyar Szabadalom 144403 sz. 1958.

(57) Angol szabadalom 600803 sz.

IV. FEJEZET

A MAGYARORSZÁGI GALLIUMGYÁRTÁS

Dr. Somosi István

BEVEZETÉS

A gallium általános ismertetése

Mengyelejev orosz kémikus, periódusos rendszer alapján mutatott rá 1859-az alumínium egy nagyobb atomsúlyú homológjára, amelyet eka-alumíniumnak nevezett el.

Az alumíniumnak ezen homológját, a galliumot Lecoq de Boisbaudran 1875-ben fedezte fel, azt rövidesen elő is állította, és Franciaország régi latin neve (Gallia) után galliumnak nevezte el.

A gallium a Mengyelejev-féle periódusos rendszer harmadik főcsoportjában, az alumínium és az indium között található. Ezüstfehér színű, 29,78°C olvadáspontú és 2403°C forráspontú fém. Fajsúlya olvadt állapotban (29,8°-on) 6,095, szilárd állapotban (29,6°-on) pedig 5,904, ezért fagyáskor térfogatnövekedés áll be. Kristályformája rombos. A kémiai tulajdonságaikat illetően a gallium hasonlóságot mutat az alumíniumhoz, de a két fém között mégis lényeges különbség van. A tiszta és száraz oxigén nem hat észrevehetően a galliumra 260 °C-ig. Vörös ízzáson a gallium felülete levegőben és oxigénben oxidálódik, és elveszti fényét, mivel vékony oxidréteggel vonódik be. Hidegen a gallium a salétromsavnak ellenáll, de forró salétromsavban oldódik. Szobahőmérsékleten sósavban és kénsavban lassan, koncentrált fluorsavban erőteljesen oldódik. A gallium egyik legjobb oldószere a királyvíz. Alkáli oldatokban a gallium hidrogén fejlődés és alkáli-gallát képződés közben oldódik. A gallium reakciója savakkal és alkáliákkal szemben lényegesen csökken, ha a fém tisztasága meghaladja a 99,9 %-ot.

A galliumnak a természetben önálló ásványa, melyben a gallium fő alkotóelem, nem ismeretes, mégis igen elterjedt fém. A földkéregben átlagosan 15 g/t mennyiségben fordul elő Vinogradov szerint. A leggazdagabb galliumtartalmú ismert ásvány a Délnyugat Afrikában előforduló termanit, amely 5-9 % germánium mellett 0,7-2,0 % galliumot tartalmaz. A gallium az alumínium minden ásványában, így a bauxitban is mintegy 25-50 g/t értékben megtalálható.

A gallium a legtöbb fémmei már olvadáspontja és 600 °C között ötvözetet képez, melynek tulajdonsága, kevés gallium esetén is, erősen eltér az alapfémtől. Néhány százalék gallium az alumínium-magnézium ötvözetek keménységét növeli. 3 % gallium tartalmú vas-nikkel ötvözet keménységi tulajdonságai a titán-acéléval azonosak. A gallium az alumíniummal olyan ötvözetet képez, amely közönséges hőmérsékleten folyékony és a vizet megbontja. 60 % ón, 30 % gallium és 10 % indium tartalmú ötvözet olvadáspontja 15°C alatt van. 66 % Cu és 34 % Ga ötvözete szilárd kötések létrehozására alkalmas és 900 °C-ig használható.

A jelen fejlett ipara, különösen a félvezető ipar, ma már szinte nem nélkülözheti a galliumot és vegyületeit. Eredményesen alkalmazzák: fényemittáló diódák, tranzisztorok, lézer diódák, fénydetektorok és infravörös detektorok, napelemek, fotóelektromos anyagok, szupravezetők (pl. V_3Ga és Ni_3Ga), fogászati ötvözetek, magas hőmérsékletű hőátadó rendszerek, hőmérséklet és nyomásmérők előállításánál.

A fényemittáló (világító) diódák anyaga a gallium-vegyületek egykristály formája, mint pl. a GaAs és a GaP. Ezen vegyületek tették lehetővé a számítógépek, órák, telefonok, kapcsolótáblák, mérőműszerek, TV-készülékek stb. digitális kijelzésének rohamos fejlődését. Az úgynevezett „világító diódák" nagy előnye, hogy élettartamuk gyakorlatilag korlátlan, és sötétben is láthatók. Hátrányként említhető viszont a viszonyítottan nagyobb áramigény. Az utóbbi időben a digitális kijelzéseknél térhódítást jelentenek az ún. folyadékkristályok. Az ilyen átmeneti, a szilárd és a folyékony halmazállapot közötti szerves vegyületek, rendezetlenségük miatt átlátszatlanok. Az elemi részecskék elektromos erőtér hatására rendeződnek és átlátszóvá válnak. A folyadékkristályok hátránya, hogy élettartamuk korlátozott és működésük fényt igényel. Előnyük viszont a „világító diódákkal" szemben a kisebb áramigény.

A galliumgyártás kialakulása

A galliumnak önálló ásványa nem ismeretes, így a fém előállításánál, mint alapanyag, olyan eljárások technológiai körfolyamata jöhet elsősorban számításba, ahol a gallium fokozatosan feldúsul. Ilyen a timföldgyári körfolyamat aluminátlúgja. A bauxit gallium tartalma a Bayer-rendszerű timföldgyárak feltárási körülményei között oldódik, és a körfolyamat nátrium-aluminát oldatában, a technológiai paraméterektől függő egyensúlyi koncentrációt ér el. A gallium beoldódás, egyensúlyi koncentráció és az alumínium-hidroxiddal való távozás mértéke, irodalmi közlések alapján, rendkívül tág hatások között ingadozik. (16, 36, 37, 12) Mindezek ismerete annál is inkább fontos, mivel napjainkban a gallium 30-35 t/év világtermelésének mintegy 90 %-a a bauxit gallium tartalmának hasznosításán alapul. (1)

A gallium kivonásával timföldgyári aluminátlúgból a francia Pechiney Companie foglalkozott először, és az 1937. évi világkiállításon be is mutatott egy galliumtömtömböt. (2)

A gallium ipari méretű előállításában jelentős előrehaladást jelentett P. de la Breteque 1956-ban közzétett kutatási eredménye. A kidolgozott eljárás szerint az aluminátlúgból a gallium elektrolitikusan higany-katódon leválasztható. (3)

Hazánkban a Fémipari Kutató Intézet, valamint a Veszprémi Vegyipari Egyetem foglalkozott először a gallium ipari előállításával. A Fémipari Kutató Intézet eljárásával a gallium timföldgyári aluminátlúgból kinyerhető; a katód áramsűrűségét és az elektrolit hőfokát úgy választva meg, hogy a levált gallium mennyiségének legalább 0,4-szeresét kitevő mennyiségű fémnátrium is leváljék, tehát lényegében az elektrolízis alatt amalgám-katóddal dolgozik. Az amalgámból, az elektrolízis alatt levált galliumot vízzel megbontva nátrium-gallát oldatot képez, és abból a fém galliumot szilárd-katódon választja le. (4)

A Veszprémi Vegyipari Egyetem eljárása forgótárcsás cellán alapul, ahol a katód vaslemez, amely amalgámmal bevont. Ezzel egy adott cella kapacitását lényegesen növeli, a higany és az alapterület csökkentése mellett. Megállapították, hogy a gallium timföldgyári aluminátlúgból. nemcsak elektrolízissel, hanem nátrium-amalgám redukciójával is kinyerhető. (5)

Az utóbbi időkben, környezetvédelmi és egészségügyi megfontolásokból, fokozódó kutatási tevékenység tapasztalható világviszonylatban a galliumnak nem higany-katódos kinyerésére timföldgyári aluminátlúgból. Ennek két fő iránya említhető meg; a gallium kinyerése valamilyen szilárd-katódon, vagy gallium-alumínium folyékony-katódon, továbbá extrakciós úton lúgos közegből. (57, 58, 59, 60)

Az utóbbi eljárás azzal jellemezhető, hogy komplex képzőként beta-diketon típusú vegyületet használ, és a komplexképzést, valamint az extrakciót lúgos közegben végzi. Ez lehetővé teszi a galliumot tartalmazó aluminátlúg közvetlen kezelését, és a gyártási folyamatba való visszavezetését. (60)

A galliumgyártásnál előállított nyers fém minősége, savazással eléri a 4 N (99,99 %) tisztaságot. (6, 7, 41)

A nagytisztaságú, legalább 6 N (99,9999 %) minőségű gallium felhasználási területe elsősorban a rohamosan fejlődő félvezetőipar. Mindebből következett egy a raffinálással kapcsolatos olyan jogos elvárás, amely a galliumgyártás max. 4 N fémminőségének további javítását célozta. Emiatt egész sor eljárást dolgoztak ki világviszonylatban a gallium finomítására. 6 N tisztaság érhető el a gallium elektrolitikus raffinálásával, ahol az elektrolit a.lt. minőségű nátriumhidroxid A tisztítandó gallium anódosan oldatban vihető, majd egyidejűleg a katódként kapcsolt galliumon leválasztható. Az így raffinált gallium minősége nem halajd ameg az 5 N tisztaságot (6, 41, 42, 43, 55), kivéve a 32. irodalmi hivatkozásban említett magyar szabadalmi eljárást, mellyel a 6 N minőség elérhető. A gallium tisztasága tovább javítható a fém frakcionált kristályosításával (41, 45, 46, 47), valamint zónás olvasztásával (35, 48, 49), meghaladva a 6 N minőségét. Az utóbbira eljárást és berendezést, hazai viszonylatban, a Fémipari Kutató Intézet (Budapest) dolgozott ki. Az említetteken túlmenően ismeretes a gallium raffinálása haloid-sóinak diszproporciójával (50, 51, 52, 53, 54), szerves vegyületein keresztül (35, 55), továbbá amalgános úton. (53)

Mint minden nagytisztaságú fém, így a gallium minősítése is konvenció kérdése. A gallium minőségét a hazai üzemszerű előállítás kezdetén 5-6, később 14-15 szennyező össz. koncentráció értéke határozta meg. A gallium minősítésénél napjainkban, a félvezetőipar szemszögéből, nem, vagy nemcsak az analitikailag meghatározható tisztaság, hanem elsősorban a maradékellenállás érték a determináló. A maradékellenállásmérés ugyanis az egyetlen olyan elemzési módszer, amellyel a periódusos rendszer minden szennyezőként számításba jöhető elemét érzékelni lehet. A módszer integrális jellege kétségtelen hátrány, mivel az egyes szennyező elemek mivolta és koncentráció értéke nem határozható meg egyértelműen, bár mindezt a félvezetőipar ma már nem elsősorban igényli. A maradékellenállás mérését, hazai viszonylatban, az ATOMKI (Debrecen) dolgozta ki.

A gallium-vegyületeken belül fontos szerepet kapott a gallium(III)-oxid. Ismeretes néhány előállítási módja, ahol a kiindulást jelentő galliumot, vagy vegyületét ízzítással, illetve megbontással alakítják át gallium (III)-oxiddá. Minősége viszont nem haladja meg a 4 N tisztaságot. (16, 35, 56) Lényeges minőségjavulást jelent a 33. irodalmi hivatkozásban említett magyar szabadalmi eljárás. Rendkívüli előnye, hogy a gallium raffinálás szennyezett anód fémjét (3 N) dolgozza fel, elérve a gallium(III)-oxid 5 N tisztaságát.

A nagytisztaságú GaAs gyártástechnológiáját, hazai viszonylatban, a Fémipari Kutató Intézetben dolgozták ki. A kiindulási gallium fémet az ajkai 6 N minőség képezte. A gallium analitikájával – különböző timföldgyári alapanyagokban – számos irodalom foglalkozik. A meghatározásoknál valamilyen extraháló anyaggal kezelve dúsítják és komplexometriásan, vagy fontometrikusan vizsgálják. (13, 14, 18-26, 46) A fém gallium vizsgálatára a színképelemzés terjedt el inkább, melynek érzékenysége az 5 N minőségig kielégítő, viszont a 6 N minőségnél csak mint félkvanti módszer jöhet számításba. (17, 22-26)

Hazánkban, a világon az elsők között, 1958-ban egy kísérleti galliumüzem létesült az Ajkai Timföldgyár és Alumíniumkohó keretein belül, a Fémipari Kutató Intézetben dr. Papp Elemér és munkatársai által kidolgozott eljárással, illetve cella-típussal. A kísérleti üzem becsült kapacitása mintegy 24 kg/év volt. Elsőrendű feladata kísérleti jellegéből adódott, vagyis a kedvező laboratóriumi feltételek üzemszerű adaptálása, az eljárás optimális paramétereinek kimérése, új cella-típusok kipróbálása. Az eljárás üzemi méretekben is helytálló volt, sőt a menet közben megállapított optimális technológiai körülmények folyamatos bevezetése a kapacitást mintegy megháromszorozta. Ennek ellenére ezen cella-típust, a technológia egyéb fázisainak megtartásával, a Veszprémi Vegyipari Egyetem által kidolgozott és javasolt cella-típus váltotta fel, mivel a kisebb hely- és higany-igénye intenzívebb termelés-növelést igért.

A galliumüzemet 1962-ben, a tőkés piac kedvezőtlen alakulása miatt le kellett állítani. Változást a félvezetők és az ezzel kapcsolatos számítástechnikai berendezések rohamos fejlődése hozott. A fokozódó nemzetközi érdeklődés reálisan vetette fel a galliumüzem ismételt beindításának szükségességét (1968), bár ennek nem egy, a gazdaságosságot lényegesen befolyásoló feltételét, részben közvetlen az indítást követően, részben a következő években kellett kialakítani.

A kutatások fenntartása és az eredmények alkalmazása mellett az üzem fokozatosan elvesztette kísérleti jellegét, és kapacitása (intenzifikálással és beruházással) napjainkban elérte a mintegy 3 t/év értéket.

A hazai galliumgyártás technológiája

1. Az aluminátlúg, mint alapanyag

A galliumgyártás alapanyaga a besűrített timföldgyári aluminátlúg, melynek gallium koncentrációja, egy Bayer-körfolyamatban kialakult egyensúlyi szint mellett, a bepárlás mértékének függvénye, determinálva egy galliumüzem kapacitását. A galliumgyártás kapacitásának további

növelése viszont szükségszerűen kívánta meg a gallium-beoldódás, – változás és – kiválás mértékének tisztázását a Bayer-technológián belül, ezáltal a kinyerhető gallium mennyiségének megállapítását, annál is inkább, mivel mindezek irodalmi közlésekből nem ismeretesek, illetve nem egyértelműek. Fontosságára mutat rá az a tény, hogy a gallium világtermelésének (kb. 30-35 t) eleve mintegy háromszorosát a hazai timföldgyárak is beviszik bauxittal a körfolyamatukba. Nem közömbös tehát, hogy a bevitt gallium mennyiség hány %-át lehet elvileg és gazdaságosan kinyerni, meghatározva ezzel az adott körfolyamatra telepíthető kapacitás-maximumot. (1. ábra)

1.1. Az aluminátlúg gallium koncentrációjának alakulása a Bayer-körfolyamatban. (12)

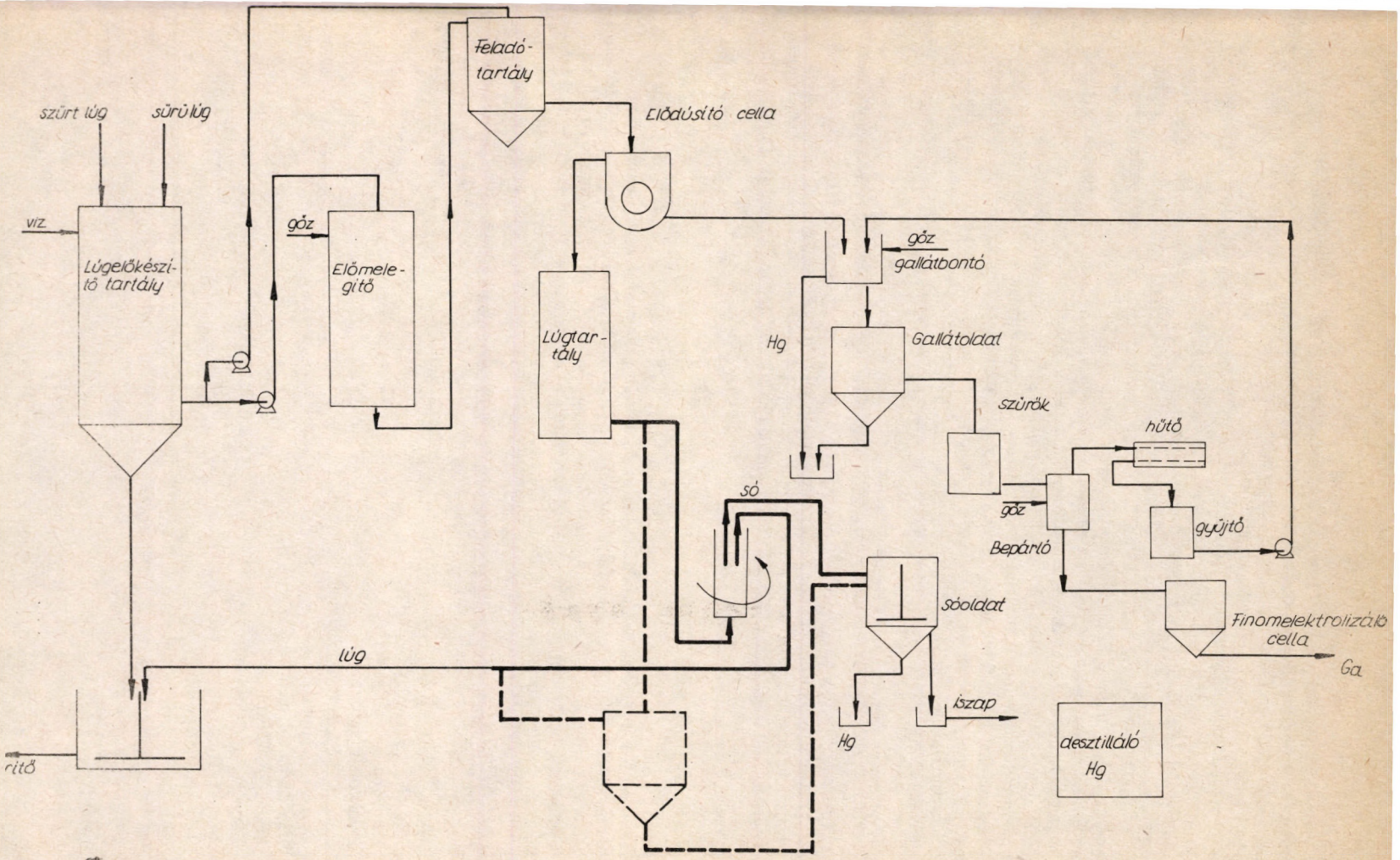
Irodalmi közlések alapján, a Bayer-technológia feltárási körülményei között a bauxit gallium tartalmának mintegy 60-70 %-a a nátrium-aluminát oldatba kerül. A gallium-hidroxid savasabb jellegű az alumínium-hidroxidnál. A nagyobb stabilitás miatt, kikeverés alatt a gallium a nátrium-aluminát oldatban feldúsul, míg – az irodalmilag is rendkívül különböző – 0,15-0,25 g/l Ga_2O_3 egyensúlyi koncentráció értéket el nem éri. Ugyancsak ellentmondó irodalmi közlések találhatók a kikeverés folyamán kiváló gallium mértékét illetően, amikor is azt az oldat gallium tartalmának 3-20 %-ban határozzák meg. (16)

A bauxit gallium tartalom beoldódásának és változásának mértékére a timföldgyári körfolyamatban csak egy anyagmérleg jellegű felmérésből lehet következtetni. A vizsgálati eredmények az ajkai timföldgyárak körfolyamatára vonatkoznak. (1/1-4. táblázat)

A Halimba-Nyirád térségben lévő bányák bauxit gallium tartalma közel azonos, mintegy 0,004-0,005 % között ingadozik. Ebből adódóan a két ajkai timföldgyár mintegy 40-50 t/év galliumot visz be bauxittal a körfolyamatba. A vizsgálat időszakában a bauxit gallium tartalmának (átlagosan) 67 %-a oldódott be, amely az irodalmi adatokkal megegyező. Kikeverés alatt viszont a gallium kiválás mértéke, az irodalmilag közöltektől lényegesen eltérve, elérte a beoldódott gallium mennyiség 67,5-92,5 %-át. Az irodalmilag közölt és felvett anyagmérlegből kapott gallium kiválás lényegesen eltérő mértéke a kikeverés körülményeinek, továbbá a nátrium-aluminát oldat koncentrációjának determináló hatására engedett következtetni. Ennek megállapítására egyensúlyi vizsgálatokat végeztek. A kísérleteknél, mivel az alumínium-hidroxid és feltehetően a gallium kiválását is befolyásoló kikeverési körülmények egy üzemen belül gyakorlatilag állandónak vehetők, változó paraméterként a nátrium-aluminát oldat gallium koncentrációját vették. A nátrium-aluminát oldat gallium koncentráció és az abból kivált alumínium-hidroxid gallium tartalom közti összefüggés tanulmányozására szintetikus, valamint üzemi aluminátlúgokkal kikeverési kísérleteket végeztek. Az aluminátlúgok gallium tartalmát nátrium-gallát oldat adagolásával állították be. Az 5-5 tagú mintasorozatban a gallium koncentrációt, az alumínium-hidroxidban való kiválás mértékének biztonságosabb észlelése érdekében, két nagyságrend között változtatták.

Azonos megfontolásból az aluminátlúgok megbontását oltóanyag hozzáadása nélkül szoba hőmérsékleten, mechanikus mozgással végezték. A kivált alumínium-hidroxidot leszűrték, mosták és meghatározták a gallium tartalmát (1/5. táblázat)

Az adatokból egyértelműen megállapítható, hogy a nátrium-aluminát oldat gallium tartalmával együtt nőtt az aluminát-hidroxid gallium tartalma is, a szintetikus és üzemi aluminátlúgokban egyaránt. A kiinduló aluminátlúgok és a belőlük kiválasztott alumínium-hidroxid minták Ga/Al_2O_3 viszonyszáma gyakorlatilag állandónak adódott. Tehát az azonos körülmények között kikevert üzemi és szintetikus aluminátlúgból egyaránt az aluminátlúg gallium tartalmától függő, azzal arányos mennyiségű gallium kiválás következett be oly módon, hogy az aluminátlúg és a belőle kivált alumínium-hidroxid Ga/Al_2O_3 viszonyszám értéke 7,5-8,5 közötti, a tíz mérés átlagában kb. 8. (1/6. táblázat)



1. ábra
Galliumgyártás technológiai vázlata

Az azonos viszonyszám egyben arra enged következtetni, hogy az üzemi aluminátlúgok adott szennyezői a gallium kiválását gyakorlatilag nem befolyásolják.

Az említett összefüggés az üzemi kikeverés viszonyai között is fennáll, de a kísérleti és üzemi kikeverés eltérő körülményei, elsősorban az oltóanyag miatt a Ga/Al_2O_3 viszonyszám az ajkai timföldgyárak kikeverési körülményeinél 15-20 között alakul ki. Üzemi körülmények között tehát az azonos gallium tartalmú aluminátlúgból lényegesen kisebb gallium tartalmú alumínium-hidroxid válik ki, mint a kísérleti mintákból. Az anyagmérleg szerint, a kikeverés folyamán, a nátriumaluminát oldat gallium tartalmának csak kb. 2-3 %-a válik ki az alumínium-hidroxiddal. A nátrium-aluminát oldat gallium koncentrációjára vonatkoztatott ezen 2-3 %-os kiválást, valamint a hasonló nagyságrendű beoldódást, a ± 10 % hibával bíró elemzési módszerrel érzékelni nem lehet. Természetesen ezért a nátrium-aluminát oldat gallium tartalmának változásából a beoldódás és kiválás mértéke biztonságosan nem követhető. A nátrium-aluminát oldat gallium koncentrációjától függő gallium kiválás magyarázatot ad arra is, hogy miképpen dúsulhat fel a nátrium-aluminát oldatban az egyensúlyi gallium koncentráció.

Matematikai modellt állítottak fel, és közelítő számítást végeztek a gallium feldúsulás folyamatának tanulmányozására. Számításaik szerint „n" feltárás után a nátrium-aluminát oldat gallium tartalma a

$$Ga\ mg/l = a\ \frac{x(x^n - 1)}{x - 1}$$

exponenciális függvénnyel kifejezhető, ahol

„a" egy feltárás folyamán a körfolyamatba beoldódó Ga mg/l, az oldat kikeverési Na_2O_k koncentrációjára számoltan,

„x" a nátrium-aluminát oldat kikeverés utáni és előtti gallium koncentráció (mg/l) hányadosa.

Az ajkai 1. timföldgyárnál a nátrium-aluminát gallium tartalmának feltételezett dúsulási folyamatát az 1/7. táblázat tartalmazza. Az általános képletből „n" feltárás után a nátrium-aluminát oldat gallium tartalma:

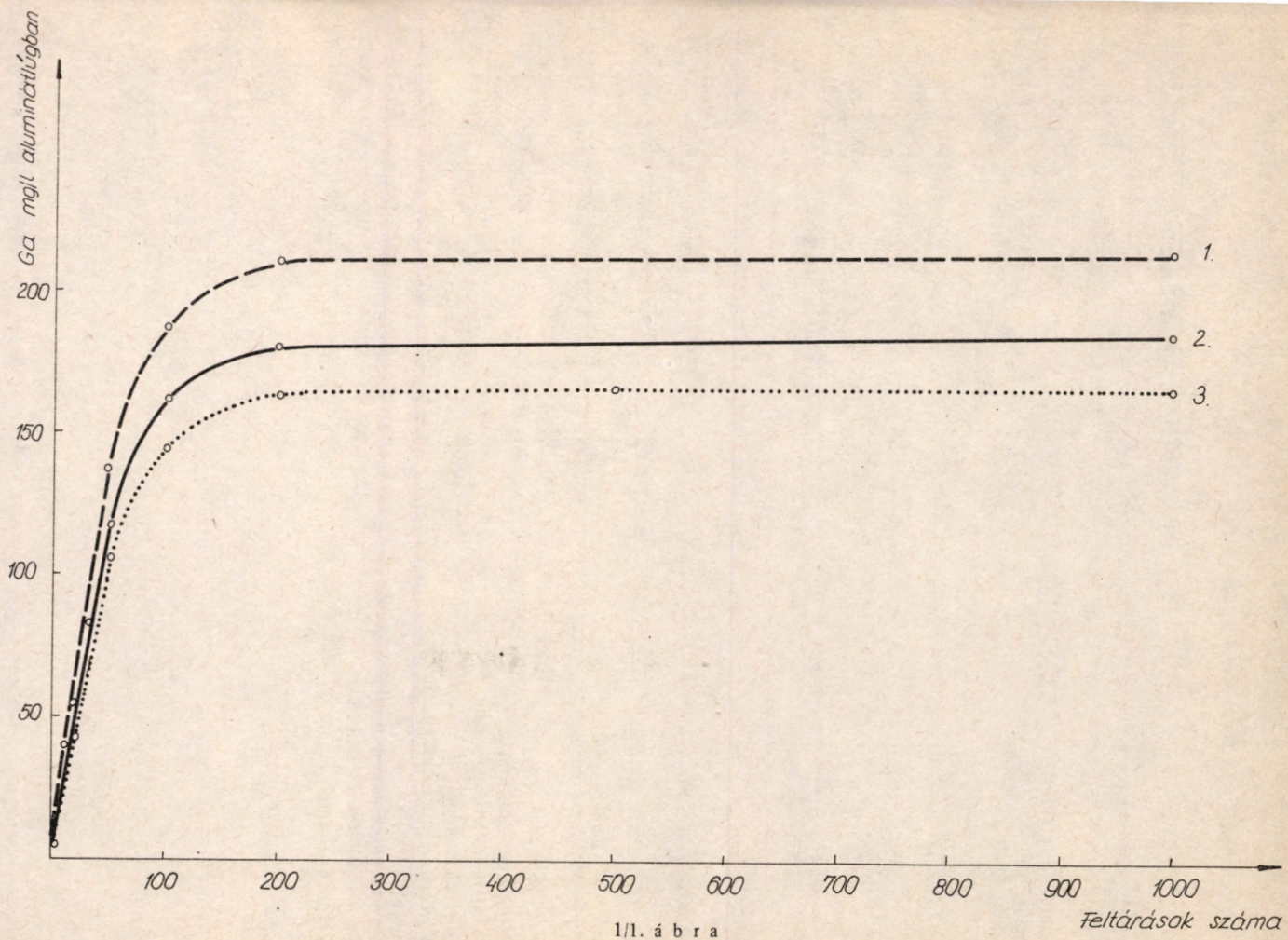
$$Ga\ mg/l = 4{,}4\ \frac{0{,}98(0{,}98^n - 1)}{0{,}98 - 1}$$

Ezen összefüggés alapján a nátrium-aluminát oldat gallium tartalma az 1/1. ábra 1. görbéje szerint alakul, mely csak az alumínium-hidroxiddal kivált gallium veszteséget feltételezi.

Figyelembe véve, hogy a körfolyamat gallium tartalma, az abból távozó különböző lerakódások és körülmények (szódasó, kausztifikálás, mosóvizek stb.) miatt csökken, a veszteség mértéke pedig a beoldódott gallium 15-25 %-a, úgy az „n" értéke 3,8, illetve 3,4 lesz, következésképpen a gallium dúsulása az 1/1. ábra 2. illetve 3. görbéje szerint megy végbe.

1974. januári gallium mérleg — 1/1. táblázat

	Ga %	Ga t
Rendszerbe bevitt gallium		
Felhasznált bauxittal	0,0053	1,4403
Rendszerből eltávozó gallium:		
Dorr VI. iszappal	0,0038	0,5353
Vörösiszap folyadékfázis kauszt.		
luggal korrigálva	0,0005	0,1288
Termelt alumínium-hidroxid	0,0040	0,7669
Becsült átl. sókausztif.veszt.	0,0100	0,0200
Termelt gallium	-	0,0775
		1,5285



1/1. á b r a

Gallium feldúsulása az aluminátlúgban a feltárások függvényében

Beoldódott a bauxit Ga tartalmának 62,8 %-a
Alumínium-hidroxiddal kivált a beoldódott Ga 84,7 %-a

A körfolyamati lúgok Ga tartalma január végén

	Na_2O össz. g/l	Na_2O kauszt.	Ga mg/l
Sűrűlúg	267,6	224,2	162
Ülepítő Dorr túlfolyó	-	141,0	110
Híglúg	-	158,1	112
Kausztifikált lúg	12,1	-	5
Hidrát mosóvíz	-	-	23
Mosó Dorr I.	82,1	70,1	62
III.	65,0	-	44
IV.	35,9	-	24
V.	18,1	-	11
VI.	9,8	-	5

1/2. táblázat

1974. februári gallium mérleg

	Ga %	Ga t
Rendszerbe bevitt gallium:		
Felhasznált bauxittal	0,0053	1,4573
Rendszerből eltávozó gallium:		
Dorr VI. iszappal	0,0031	0,4525
Vörösiszap folyadékfázis kauszt. lúggal korrigálva	0,0003	0,0774
Termelt alumínium-hidroxid	0,0041	0,7384
Becsült ált. sókausztifik.veszt.	0,0100	0,0200
Termelt gallium	-	0,0809
		1,3692

Beoldódott a bauxit Ga tartalmának 69 %-a
Alumínium-hidroxiddal kivált a beoldódott Ga 73,5 %-a

Lúgok gallium tartalma február végén

	Na_2O össz. g/l	Na_2O kauszt.	Ga mg/l
Sűrűlúg	251,1	201,5	165
VI. mosó Dorr	7,1	-	3,3
Kausztifikált lúg	13,0	-	2,4

1/3. táblázat

1974. márciusi gallium mérleg
1. Timföldgyártás

	Ga %	Ga t
Rendszerbe bevitt gallium:		
Felhasznált bauxittal	0,0051	1,6743
Rendszerből eltávozó gallium:		
Dorr. VI. iszappal	0,0032	0,5319
Vörösiszap folyadékfázis kauszt.lúggal korrigálva	-	0,1872
Termelt alumínium-hidroxid	0,0037	0,7716
Becsült átl. sókausztifik.veszt.	-	0,0200
Termelt gallium	-	0,0573
		1.5680

Beoldódott a bauxit Ga tartalmának 68,2 %-a
Alumínium-hidroxiddal kivált a beoldódott Ga 67,5 %-a

Sűrűlúg gallium tartalma

	Na_2O össz. g/l	Ga mg/l
I. dekád	251	162
II. dekád	245	166
III. dekád	254	168

1974. I. n. évi gallium mérleg 1/4. táblázat

2. Timföldgyár

	Ga %	Ga t
Rendszerbe bevitt gallium:		
Felhasznált bauxittal	0,0054	0,5048
Rendszerből eltávozó gallium:		
Dorr VI. iszappal	0,0030	1,9102
Termelt alumínium-hidroxid	0,0053	4,2494
Becsült átl. sókausztifik.veszt.	0,0100	0,0200
Dorr. VI. iszap folyadékfázisával	-	1.2605

Beoldódott a bauxit gallium tartalmának 70,6 %-a
Alumínium-hidroxiddal kivált a beoldódott gallium 92,5 %-a
Körfolyamat változás

Dorr. VI. víz figyelembevételével:	-	-0,9353 t
Dorr VI. víz nélkül:	-	+0,3252 t

Sűrűlúg gallium tartalma

Január 20.	170 mg/l	Márc. II.	195 mg/l
Márc. I. dekád	190 mg/l	Márc. III.	196 mg/l

Megjegyzés:
Az I. n. év havonta elkészített gallium mérlegei alapján a körfolyamat gallium tartalmának változása a következőképpen alakul:

	Január	Február	Március
Beoldódott Ga t	0,9050	1,0048	1,1424
Össz. veszt. + term. Ga t	0,9932	0,9167	1,0361
Körfolyamatban Ga vált.	-0,0882	+0,0881	+0,1063

A körfolyamat gallium tartalmának változása az I. n. évben:

$$0{,}0881 + 0{,}1063 - 0{,}0882 = + 0{,}1062 \text{ tonna}$$

Az I. n. évben termelt gallium:

$$0{,}0775 + 0{,}0809 + 0{,}0573 = 0{,}2157 \text{ tonna}$$

A lúg gallium koncentrációjának változása nélkül kinyerhető átlagos havi gallium mennyiség:

$$\frac{0{,}1062 + 0{,}2157}{3} = 0{,}1073 \text{ tonna}$$

azaz 107 kg/hó

1/5. táblázat

Az aluminátlúg és az alumínium-hidroxid gallium tartalmának összefüggése

Sorszám	Szintetikus aluminátlúg Na_2O kauszt. = 155 g/l Ga mg/l	Üzemi aluminátlúg Na_2O kauszt. = 142 g/l Ga mg/l	Ga % az alumínium-hidroxidban	
			szintetikus lúg	üzemi lúg
1.	92,5	120,0	0,0058	0,0069
2.	462,5	576,5	0,0255	0,0340
3.	915,0	1031,0	0,0447	0,0670
4.	4380,0	4602,0	0,242	0,306
5.	8250,0	8357,0	0,41	0,51

1/6. táblázat

Ga/Al_2O_3 viszonyszám vizsgálata a kikeverés során

Sorszám	Szintetikus lúg $Ga.10^4/Al_2O_3$		1/2	Üzemi lúg $Ga.10^4/Al_2O_3$		4/5
	lúgban	hidrátban	hányados	lúgban	hidrátban	hányados
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	5,9	0,88	6,36	8,88	1,05	8,45
2.	29,0	3,88	7,62	42,66	5,17	8,25
3.	58,5	6,79	8,61	76,29	10,18	7,49
4.	280,0	36,8	7,61	340,5	46,51	7,32
5.	530,0	62,3	8,50	618,4	77,52	7,97
Átlag:			7,74	-	-	7,89

1/7. táblázat

A gallium feldúsulása az aluminátlúgban

	Az aluminátlúg gallium tartalma mg/l		
	Feltárás előtt	A kikeverés előtt	után
1.	0	4,4	$0,98 \cdot 4,4$
2.	$4,4 \cdot 0,98$	$4,4 \cdot /0,98+1/$	$4,4/0,98^2+0,98$
n.	$4,4/0,98^{n-1}+.....0,98/$	$4,4/0,98^{n-1}+...0,98+1/$	$4,4/0,98^n+0,98^{n-1}+...0,98/$

1.2. A Bayer-körfolyamatból kinyerhető gallium mennyisége (12)

Az 1/1. ábrán közölt görbék tehát az aluminátlúg gallium tartalmának számított változását mutatják a feltárás gyakoriságának függvényében. A görbék iránytangense az aluminátlúg gallium tartalmának növekedésével ellentétes tendenciájú. Bármely görbe szerint két különböző gallium tartalmú aluminátlúgból az alumínium-hidroxid, az egyensúlyi vizsgálatoknál megadott Ga/Al_2O_3 viszonyszám állandósága miatt, különböző gallium tartalommal válik ki, vagyis a feltárás folyamán beoldódott galliumnak több-kevesebb része távozik a rendszerből. (1/2. ábra)

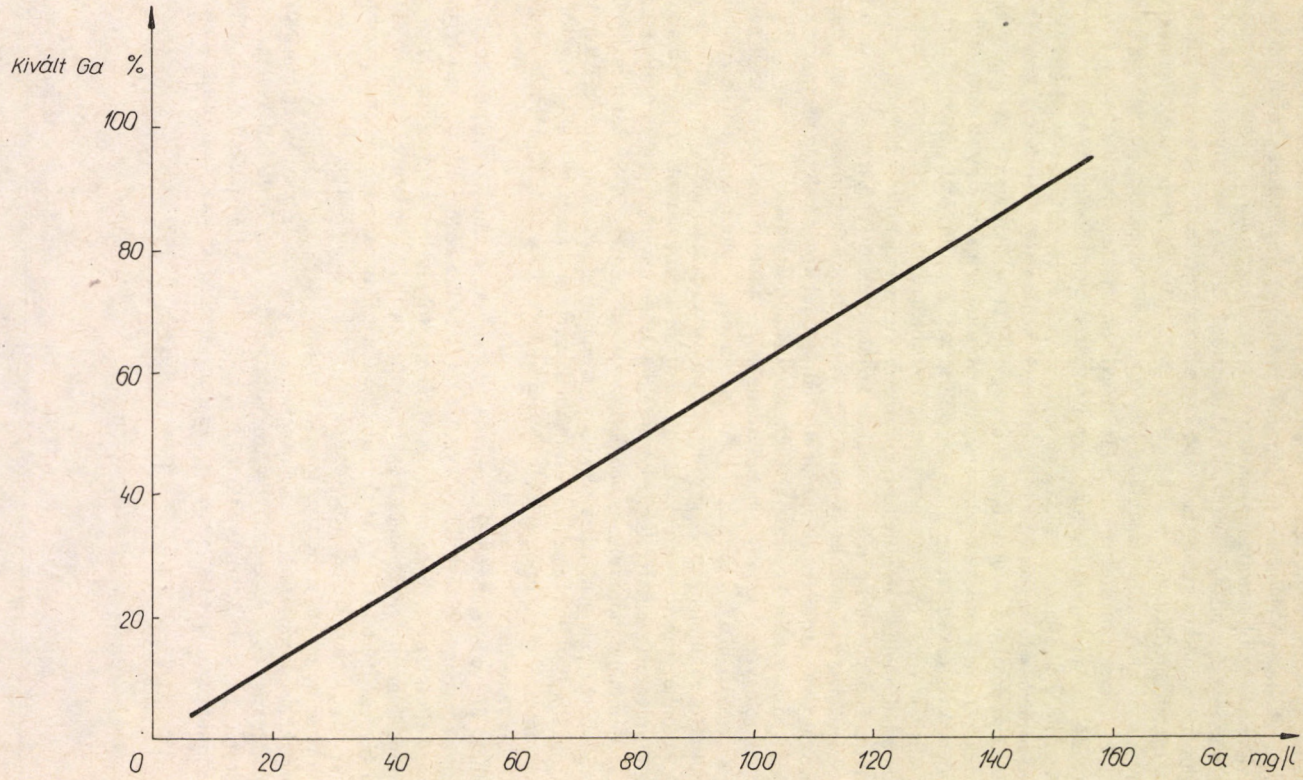
Az említettekből adódik, hogy mivel a feltárás folyamán a gallium beoldódás nem változik és a kikeveréskor az alumínium-hidroxiddal kiváló gallium mértéke az aluminátlúg gallium tartalmának 1/1. ábra szerinti függvénye, a kisebb gallium tartalmú aluminátlúgban a beoldódott gallium nagyobb hányada marad vissza, azaz a rendszerből több gallium nyerhető ki. Mindez elméletileg igazolt, gyakorlati bizonyítása viszont, a rendszer modellezhetőségének, illetve a minimális koncentráció változás analitikai követésének nehézségei miatt, csak közvetett úton lehetséges. Ezzel kapcsolatosan utalnak az egy-egy feltárási ciklusban beoldódó, majd kiváló gallium mértékére, amely messze az elemzési hibahatáron belül van, vagy az aluminátlúg gallium koncentrációjának változása esetén a kikeverő rendszer egyensúlyának lassú beállítására. Ilyen esetben a reális Ga/Al_2O_3 viszonyszám azonnali megbízható értékelése szinte lehetetlen a kivált alumínium-hidroxidhoz viszonyított többszörös mennyiségű oltóhidrát, más körülmények között kialakult és mindenképpen eltérő gallium tartalma miatt. Példaként említik az anyagmérleg három hónapjának adataiból az aluminátlúg kisebb gallium tartalmához lassan igazodó alumínium-hidroxid Ga %-át, illetve az alumínium-hidroxiddal kiváló gallium mennyiségének %-át, ami a Ga/Al_2O_3 viszonyszám konstans értékének beállásából adódik.

A 2. sz. Timföldgyárnál az anyagmérleg adataiból az aluminátlúg körfolyamat gallium tartalmának növekedését illetve változását egyértelműen megállapítani nem tudták. A bizonytalanságot, az említetteken túlmenően, az ugyancsak gallium veszteséget okozó utolsó Dorr mosóvízrecirkuláció különböző mértéke fokozza. Valószínűnek látszik viszont, hogy ezen anomália az aluminátlúg körfolyamat telített, illetve közel telített állapotával hozható elsősorban kapcsolatba, amikor az alumínium-hidroxiddal a beoldódott gallium mintegy 92-93 %-a távozik el.

Az 1/2. ábra görbéje alapján érthetővé válik az irodalmi adatok rendkívül tág határok közötti ingadozása, mivel a beoldódott gallium kiválásának mértéke a rendszer telítettségétől, azaz az egyensúlyi koncentráció abszolút értékéhez viszonyított állapotától függően, a néhány %-tól szinte a 100 %-ig változhat.

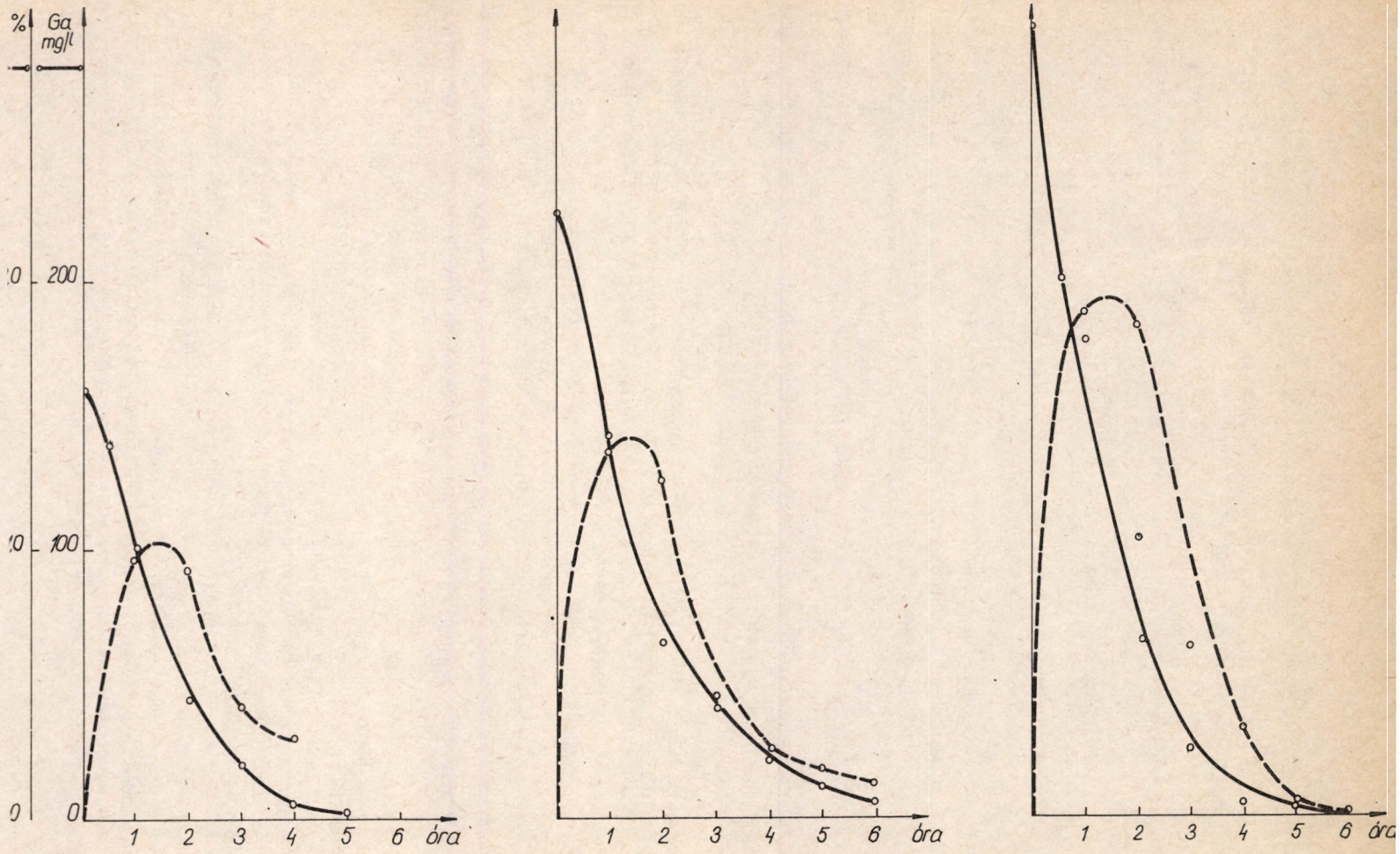
A termelhető illetve a rendszerből elméletileg kinyerhető gallium mennyisége tehát az aluminátlúg gallium koncentrációjának függvénye. Ha tehát csak a termelés volumenét tartják szem előtt, azaz egy timföldgyári rendszerből úgy kívánnak több galliumot kinyerni, hogy a körfolyamat gallium koncentrációját alacsonyabb szinten tartják, csökkentve ezzel az alumínium-hidroxiddal távozás mértékét, akkor számolni kell a galliumüzemben, az alacsonyabb gallium koncentráció adta termelési hatásfok romlással, mivel az aluminátlúg bepárlása egy galliumüzemnél már eleve betervezett, illetve maximált tényező.

Egy adott galliumüzem termelése azonban az alapanyagként felhasznált aluminátlúg gallium koncentrációjától is függ. A kapacitás változására az 1/3. ábra görbéiből következtethetünk, amelyek betöményítés után három különböző mg/l gallium koncentrációjú aluminátlúg elektrolízisénél a gallium elszegényedés mértékének és a kinyerés hatásfokának változását mutatják.



1/2. á b r a

Az alumínium-hidroxiddal, a beoldódás %-ában kiváló gallium mértéke az aluminátlúg gallium tartalmának függvényében



1/3. á b r a
Az aluminátlúg gallium tartalmának és kinyerési hatásfokának változása

2. Az elődúsító elektrolízis

A galliumgyártás első lépcsője az aluminátlúg amalgám-katódos elektrolízise (2. ábra)
Az elektrolízis fontosabb műszaki adatai:

Áramerősség	400-450 A
Katódikus áramsűrűség	0,40-0,45 A/dm^2
Feszültség	4,5-5,0 V
Elektrolízis hőfok	40-50 °C
Áramhatásfok	1,5-2,5 %
Higany Na tartalma	0,3-0,5 s.%
Hasznos cella térfogat	200 l
Katód fordulatszám	20-25/perc
Elektrolit áramlás	2-3 l/perc
Termelés	4,5-5,0 kg Ga/hó/cella
Katód	nátrium-amalgám
Anód	nikkel-lemez

2.1. Az aluminátlúg egyes szennyezőinek hatása a gallium elektrolitikus leválasztásánál

A korábbi kutatások, valamint irodalmi közlések alapján ismert, hogy elektrolízis alatt nemcsak az aluminátlúg gallium tartalma, hanem az egyéb szennyezők is, elsősorban a Zn, Fe, Pb, Mo és Cu, valamint a V, mint V_2O_4 csapadék, az oldószer szerepét is betöltő higany- illetve amalgám-katódon leválnak és feldúsulnak. (6, 7.)

A higany, az aluminátlúg gallium és egyéb szennyezőinek adott koncentrációjánál, a katódon túlmenően az oldószer szerepét is betölti, bár az olthatóság mértéke erősen korlátozott. (28.) Mindezeket üzemi tapasztalatok is alátámasztják, miszerint a Hg-Ga rendszer fizikai elkülönülése vizuálisan is érzékelhető.

Az aluminátlúg gallium tartalmának kinyerésénél a nátrium-amalgám cementáló hatása irodalmilag is ismert. Az aluminátlúgban levő szennyezők közül elsősorban a Fe, Co, Ni, V, Mg, Mo stb., a hidrogén túlfeszültségét csökkentve, különösen rontják a gallium cementálására vonatkoztatott nátrium-kihasználást. Az elektrolízis illetve cementálás jobb hatásfoka tehát nagymértékben az oldat illetve a katódként használt higany említett szennyezőktől való mentesítését kívánja meg. (29.)

Az adott technológiai körülmények között a szennyezők leválását, az aluminátlúg előkezelésével akadályozni illetve csökkenteni körülményes. Kivételt képez az aluminátlúg vanádium tartalma, amely viszont nem a termelt fém minősége, hanem a teljes galliumüzemre kiható kapacitás szempontjából jelentős.

A már említett egyéb szennyezők eltávolítását nemcsak az előállítandó fém szennyezőinek csökkentése, hanem a technológia normál vitele is indokolja. Az elődúsító elektrolizáló cellák kb. 10 m^2 katódfelületének mintegy 90 %-át egy dobra felvitt, 6 mm távolságban elhelyezett lamella rendszer képezi, melynek anyaga nátriumamalgámmal bevont vas.
Elektrolízis alatt a gallium illetve a szennyezők főleg a forgó lamella-rendszeren válnak le, és a cella alján elhelyezkedő nátrium-amalgámban oldódnak. Mindebből következik, hogy az el-

szennyeződés veszélye elsősorban a lamelláknál jelentkezik. Következményeként azokról a nátrium-amalgám lepereg, az alapot képező vasfelületen viszont a hidrogén leválási elektródpotenciálja, a kisebb túlfeszültség miatt, pozitívabb a galliuméná l. A katód tehát a lamella-rendszer elszennyeződés mértékétől függően hidrogént termel, a cella alján elhelyezkedő nátrium-amalgám pedig fokozatosan elveszti nátrium tartalmát. Amennyiben viszont a katódfelület tökéletesen amalgámozott marad, a cella gyakori „kikapcsolásra", azaz cementálásre kerül. A tökéletes higany-, illetve amalgámfelület miatt ugyanis a hidrogén leválása minimális, így a technológiailag megkívánt amalgám nátrium tartalmának biztosítására az elektrolizáló cella-sor adta átlagos áramerősség túlzott. Egy elektrolizáló cella-soron belül tehát a cellák az említett szélső esetek adta, a higany elszennyeződés, azaz az üzemeltetés idejétől függő, katódfelülettel üzemelne . (63.)

Célszerű tehát a katód alapanyagaként a vas helyett olyan fémet alkalmazni, pl. rezet, amely a higanyt illetve az amalgámot jobban megköti. Ezzel a cementálásban résztvevő aktív felület nagyságát standard biztosíthatjuk, növelve a cella gallium termelését. (58.)

A galliumgyártás alap-elektrolízisénél tehát az egyenáram az amalgám koncentrációját tartja a kívánt, azaz a körülményektől függő egyensúlyi szinten, és a gallium az időben folyamatosan visszaoldódó nátrium cementáló hatásaként redukálódik. Mindezt, az említetteken túlmenően, jól szemlélteti a 2/1. ábra három elszegényedési görbéje. A laboratóriumi kísérletek adott és azonos körülményei között az amalgám nátrium tartalmát 1,5 A áramerősség tartotta egyensúlyban. A görbék az aluminátlúg gallium koncentrációjának változását mutatják cementálás, 2,5 és 30 A áramerősség illetve elektrolízisidő függvényében. Megállapítható, hogy a legjobb kinyerési hatásfok cementálással érhető el. Amennyibe elektrolízis alatt az áramerősség túllépi az amalgám egyensúlyi nátrium koncentráció tartásához szükséges értéket, a kinyerési hatásfok fokozatosan romlik, az áramhatásfokról nem is beszélve, bizonyítva egyben, hogy a gallium kiválasztása elektrolizálás alatt is a nátrium cementáló hatásának következménye. (31.)

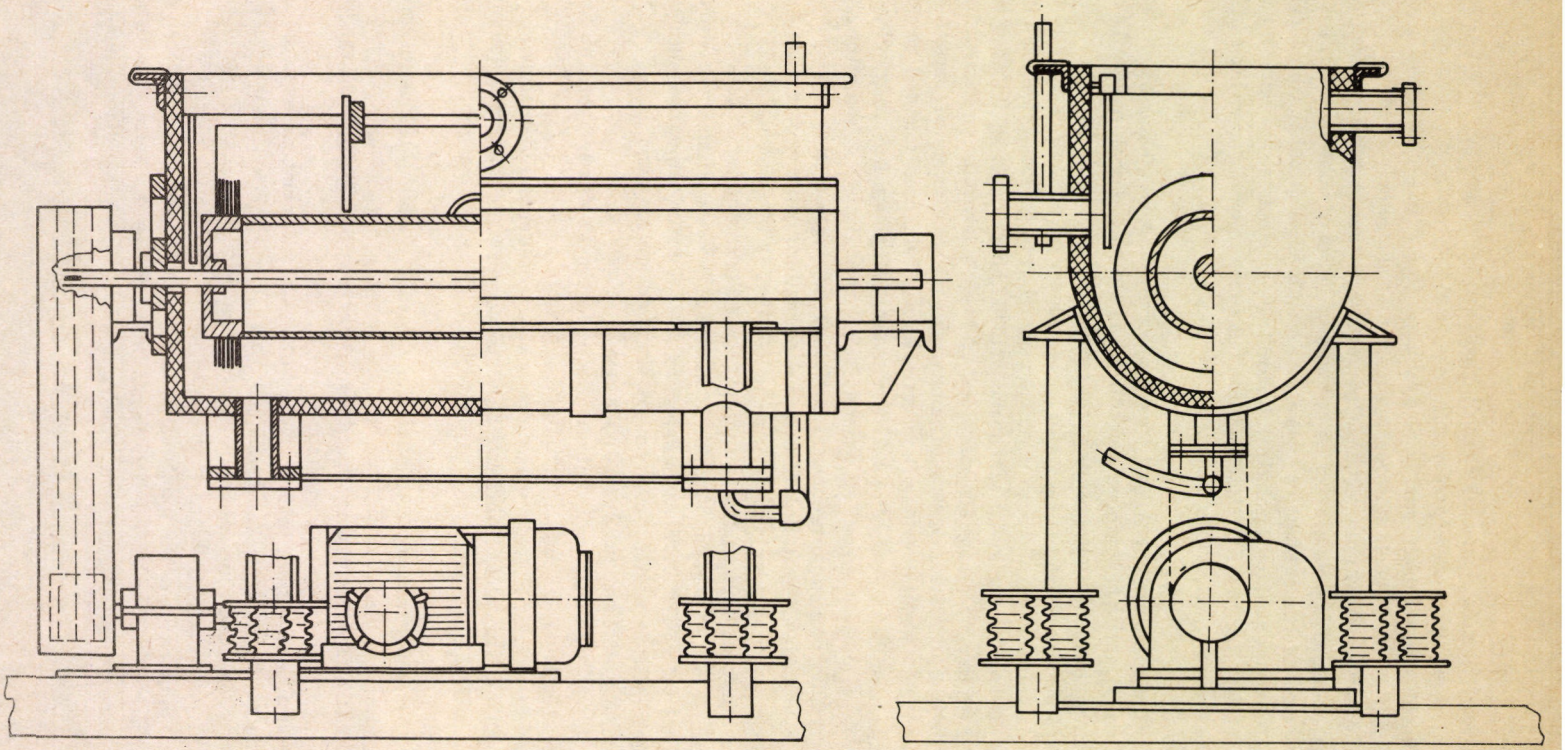
Az aluminátlúg vanádium tartalma, a timföldgyártás általánosan ismert technológiája szerint, csökkenthető. Ha egy adott galliumüzemnél az aluminátlúg V_2O_5 tartalma az átlagos 0,3-0,4 g/l értékhez képest 0,1 g/l alatt tartható, a kapacitás 20-25 %-kal növelhető. A vanádium elektrolízis alatti viselkedését és hatását részletesen a 6. és 7. irodalom tárgyalja.

A vanádium eltávolítása a körfolyamatból nemcsak a timföldgyári, és ezen keresztül a gallium technológia zavaró hatásának csökkentését jelenti, hanem az ország vanádium termelésének növelése szemszögéből is célszerű.

Gazdaságosabb ugyanis egy galliumüzem kapacitását az aluminátlúg intenzívebb bepárlásával biztosított gallium koncentráció növeléssel, továbbá lúgelőkészítésen keresztül a vanádium tartalom csökkentéssel biztosítani, mint az elektrolizáló cella-szám nagyobb beruházást igénylő növekedésével.

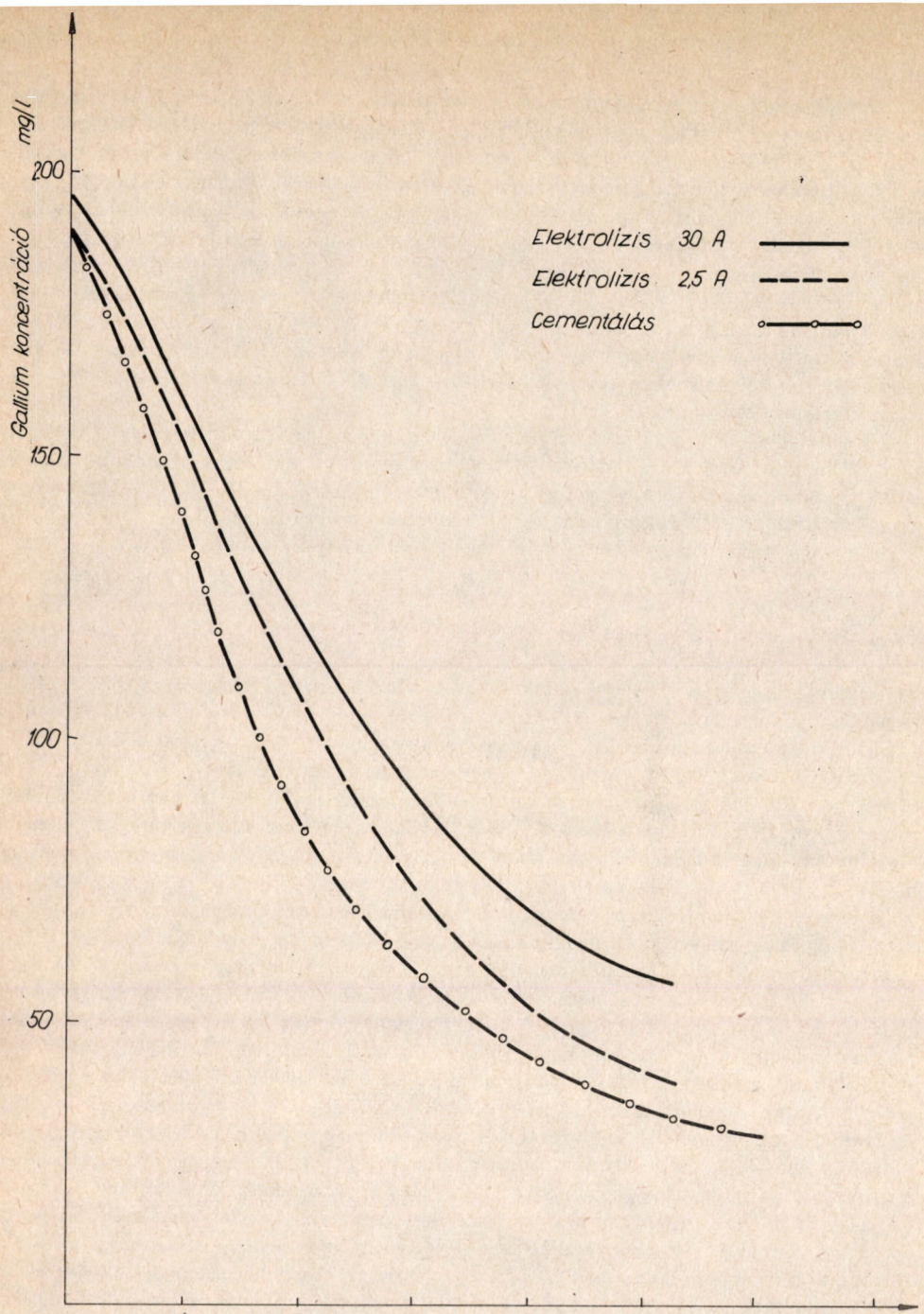
Az említett megállapítások egyértelműen rámutatnak az aluminátlúg elektrolízis előtti vanádium mentesítésének, illetve csökkentésének szükségességére, ugyanakkor az elektrolízis alatt elszennyeződött higany desztillációs tisztítására. Mindkettő kihat a galliumüzem kapacitására, az utóbbi pedig a termelt fém minőségére is.

A vanádiumsó kiválasztását célzó korábbi kutatások, felismerve az egyes sókomponensek hőfok és koncentráció függését, a vanádium-foszfor-fluor rendszer timföldgyári körfolyamat adta egyensúlyi értékeinek kimérésére összpontosultak. Az egyensúlyi vizsgálatok a több komponensű rendszerben kettős,- illetve hármassó képződést állapítottak meg. Rámutattak továbbá arra is, hogy minden egyes komponens oldhatósága, azok egyidejű jelenlétében a legkisebb, kihatva az intenzívebb és szelektívebb kiválasztásra. Az eljárásnál a kettős-, illetve a hármassók oldhatósági viszonyai jutnak érvényre. Mindez azonban megkívánja a vanádium-foszfor-fluor



2. ábra

Elektrolizáló cella



2/1. á b r a

Üzemi sűrűlúg elektrolizise és cementálása
Elektród: Hg(Cu)

rendszerből adódó, az egyes komponensekre vonatkozó koncentráció értékek és viszonyok meglétét, illetve biztosítását az aluminátlúgokban. Megállapításaikat, adaptálva a konkrét timföldgyári körülményekre, egy optimális technológia kidolgozása és bevezetése követte, megoldva a vanádiumban dús só szelektív kiválasztását az adott technológiai körülmények között.
Eljárásuk szerint a besűrített aluminátlúgból kétlépcsős hűtéssel választják ki a ballasztsókat, 80-100°C között a szódában, 40-50 °C között pedig a vanádiumban dús frakciót. (61, 62.)

A későbbi kísérletek eredményei alapján megállapítható, hogy az aluminátlúgból a vanádium hűtéssel (célszerűen 25°C-ig) és egyidejű mechanikai behatással, függetlenül a vanádium-foszfor-fluor rendszer megkívánta foszfor koncentrációtól, kiválasztható. Ezen észrevétel rendkívül fontos a vanádiumsó kiválasztásánál, mivel a technológiai körülmények megváltozása (a bauxit megnövekedett kalcit tartalma, továbbá a Dorr-sori kausztifikálás) az aluminátlúg körfolyamat foszfor tartalmát csökkentette.

A kísérletek eredényei figyelembevételével egyértelműen megállapítható, hogy a bepárolt aluminátlúg 0,8-1,0 g/l V_2O_5 tartalma egyidejű mechanikus mozgatás és 25 °C-ra hűtés hatására 0,1 g/l alá csökkenthető. A vanádium kiválás, az üzemi besűrített aluminátlúg jelenlegi szennyező tartalma mellett, mindenképpen bekövetkezik foszfor adagolás nélkül.
A kivált vanádiumsó Dorr-rendszerű ülepítőben eltávolítható. (64.)

2.2 Az aluminátlúg higanymentesítése

Egy adott galliumüzem termelési volumenét elsősorban a higany-katódos elektrolizáló cellák kapacitása határozza meg.

Ennek szem előtt tartásával állt át az ajkai galliumüzem 1961-ben a Fémipari Kutató Intézet cellatípusáról a Veszprémi Vegyipari Egyetem részéről kidolgozott típusra.

Már az átállás időszakában ismert volt az a tény, miszerint a galliumgyártás költségének jelentős hányadát a higanyveszteség okozza. Mindez problémaként csak akkor jelentkezett, amikor a higany ára mintegy háromszorosára emelkedett, a gallium értékesítési árának egyidejű csökkenésével.

Egy magyar szabadalom, illetve annak pótszabadalma eljárást és berendezést kínál az elektrolittal távozó diszpergált és ionos állapotban levő higany elektrokémiai visszanyerésére. (9.)

Ezen szabadalmi eljárás azonban nem volt képes a higany oly mértékű visszanyerésére, hogy az eljárás gazdaságosságát biztosítsa. Oka, utólagos megállapítás szerint, elsősorban abban keresendő, hogy a sóban zárványként levő diszperz higany mintegy 70 %-a Hg(I)- és Hg(II)-oxid alakban van jelen és így elektrolitikusan leválasztani, elfogadható hatásfok mellett, nem lehet. A forgótárcsás amalgám-katódos cellában ugyanis a katódfelület állandó megújítása érdekében intenzív keverés fenntartása szükséges. A keverés, egyrészt a szokásosnál nagyobb mértékű diszperz higanyt eredményez, másrészt annak cellán belüli ülepedését megakadályozza. Az aluminátlúgból ugyanakkor az elektrolízis hatására sókiválás következik be, amely az elektrolitban levő diszperz higanyt zárványként megköti. Ez a tény a higany látszólagos fajsúlycsökkenését váltja ki, amely tovább csökken az elektrolízis alatt keletkezett és a felületen abszorbeálódott gáz miatt. Az így előállt fajsúlycsökkenés következményeként a diszperz higany az elektrolit felszínére jut és a folyamatosan túlfolyó aluminátlúggal távozik a cellából. Az elfolyó elektrolit higany tartalma 200-300 mg/l közötti értéket ér el, amely egyben a galliumgyártás higanyveszteségének mintegy 90 %-át jelenti. Lényeges eredmény tehát csak abban az esetben várható, ha az elektrolizáló cellából folyamatosan távozó aluminátlúg higany tartalma illetve annak jelentős része visszanyerhető. Az ülepítés, a már említett látszólagos fajsúlycsökkenés miatt, nem jöhet számításba. Hasonló módon nem vezet eredményre az elektrolit szűrése sem, mert

a finomeloszlású csapadék a szűrőfelület pórusait hamarosan eltömi és a szűrő hatásfokát lerontja.

Ugyanakkor nagyságrendi javulást eredményezett a teljes technológiai körfolyamatra kiható azon eljárás, ahol az elektrolizáló cellákból távozó aluminátlúgot 60°C fölé felmelegítik, majd 15000-22000 g mellett centrifugálják. A kicentrifugált részből a vizoldható sókat 70-80°-on kioldják és a higanyra illetve a higany-vegyületekre nézve feldúsult szilárd maradékot 500°C-on termikusan bontják, illetve desztillálják. Az aluminátlúg melegítésekor ugyanis a kivált só egy része visszaoldódik, és a zárványként lévő higany és vegyületei részben felszabadulnak. Következményeként az aluminátlúg sótartalma csökken és a centrifugák terhelhetősége javul. Az aluminátlúgot 15000-22000 g mellett centrifugálják. A higany és vegyületei a maradék sóval együtt kiválaszthatók és az aluminátlúg, kb. 10-20 mg/l higanyt tartalmazva, a centrifugán mint zárt rendszeren keresztül jut vissza a timföldgyári körfolyamatba. A vizoldható rész eltávolításával, illetve ismételt centrifugálásával, a higanyra és vegyületeire nézve dúsított szilárdanyagot 500 °C hőmérsékleten vákuumban termikusan bontják. A Hg(I)- és Hg(II)-oxid higannyá alakul, és a szilárdanyagban levő higannyal együtt desztillál.

A higanyveszteség csökkentésével kapcsolatos és már vázolt kísérletek eredményei és megállapításai egyértelműen megmutatták a gyakorlatban is megvalósítható, egyben kivitelezett megoldást, lehetővé téve a higanyveszteség csökkenését úgy, hogy a galliumgyártás higanyfajlagosa 2-3 kg/kg érték között tartható. (10, 11.)

3. A nátrium-amalgám bontása

A nátrium-amalgámot egy fűtéssel és keveréssel ellátott tartályban bontják. A bontóba továbbított amalgámra vizet töltenek, a keverést megindítják és a bontást 100 °C közelében végzik.

Az amalgám bontásánál elsőként a nátrium, mint a legnegatívabb elektródpotenciálú fém megy nátrium-hidroxidként oldatba, amely egyben a gallium oldószere. A továbbiakban a vas, majd a gallium és azzal egyidejűleg a cink oldódik. A galliumnál pozitívabb elektrodpotenciálú szennyezők, elsősorban a fontosabb nikkel, ólom és réz szennyezők oldatba menetele akadályozható, illetve visszaszorítható azzal, hogy az amalgám bontását kb. 0,1 s.% gallium tartalomnál befejezik. Ennek biztonságos vitele technológiailag körülményes. Célszerűbb az aluminátlúg elektrolízisénél kisebb anód-áramsűrűséget biztosítani, visszaszorítva ezzel a nikkelanód minimális oldását, ugyanakkor a különböző réz-kontaktusok bevonását műanyaggal. (3/1-3/2. ábra)

A vas és ólom szennyezés csökkentését elsősorban a higany már említett desztillálásával lehet és célszerű biztosítani annál is inkább, mivel a vas a teljes technológiai folyamatot szinte a legjobban zavarja.

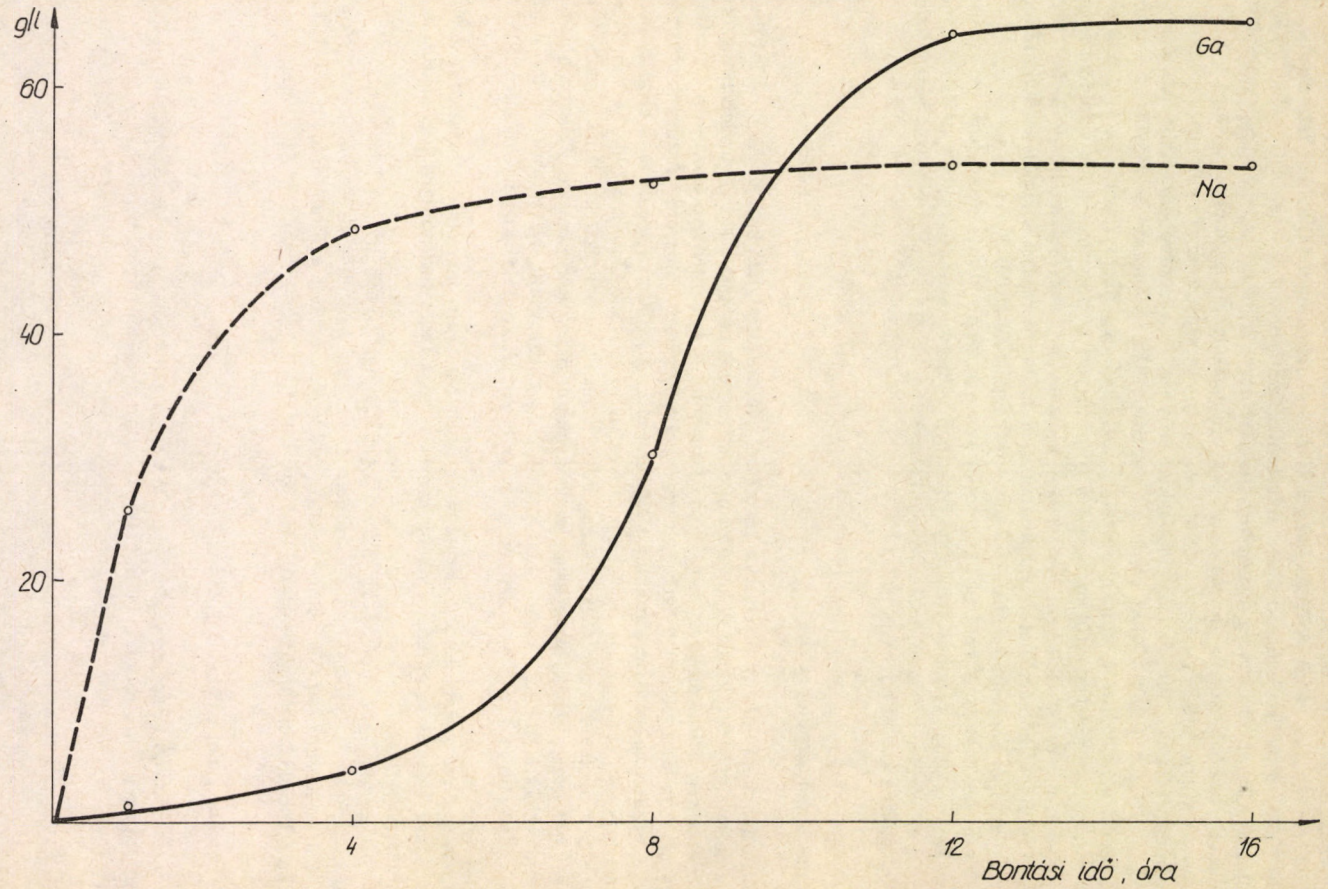
A vas az amalgám bontásakor képződő gallát oldatból néhány mg/l koncentráció elérése után kicsapódik. Ugyancsak mint csapadék jelentkezik a higany, elsősorban higany-oxidként. Mindkét szennyező szűréssel eltávolítható, csökkentve ezzel a gallium elszennyeződését, valamint a gallát oldat elektrolízis zavaró tényezőit. (6, 7.)

4. A nátrium-gallát oldat elektrolízise (31.)

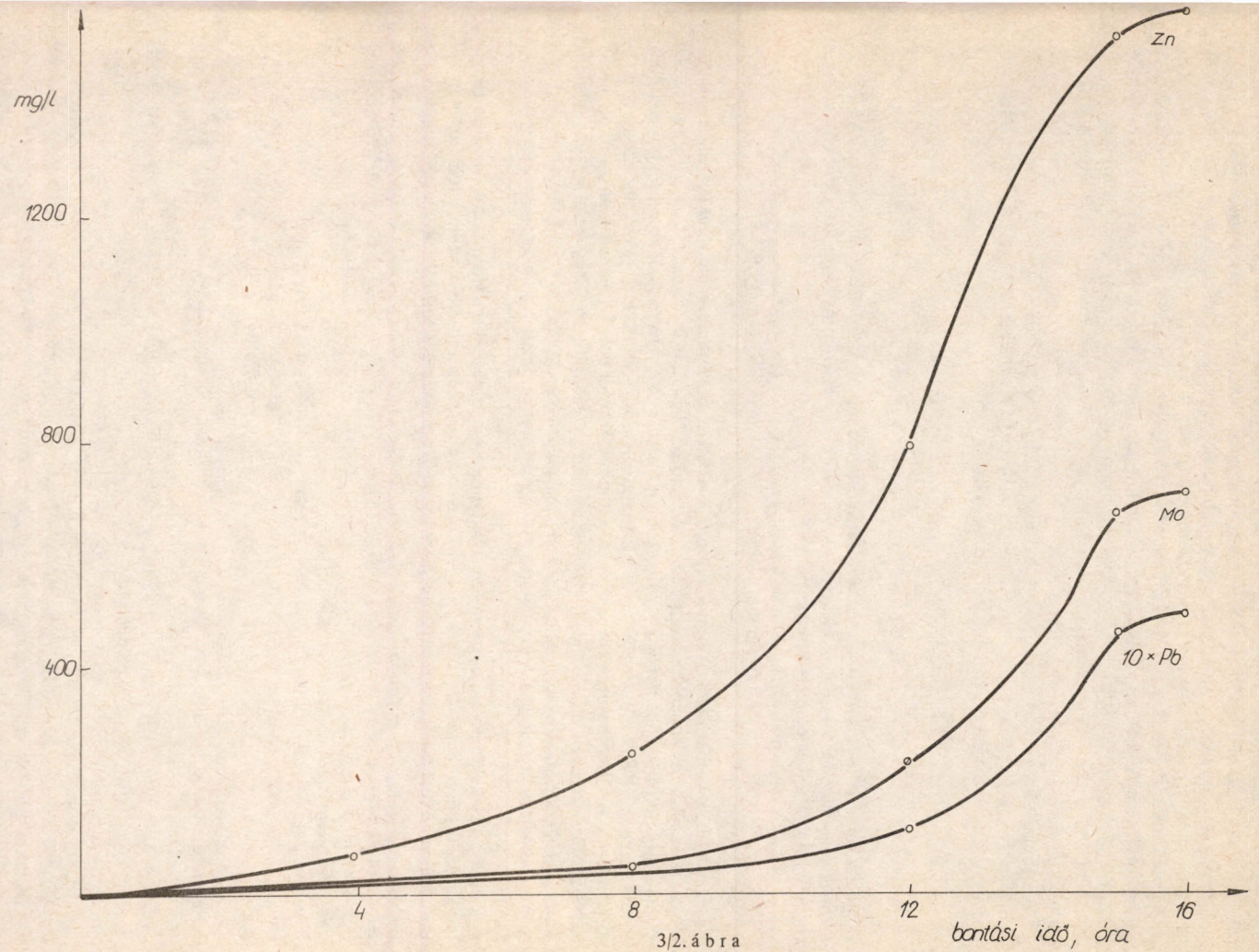
A bontásnál kapott nátrium-gallát oldat 60-100 g/l galliumot tartalmaz. A mechanikai szennyezőket szűréssel távolítják el, majd kb. 200 g/l gallium koncentrációig bepárolják.

Az elektrolízis fontosabb műszaki paraméterei:

Katód-anód	nikkel-lemez
Katód-anód áramsűrűség	7-8 A/dm^2
Áramerősség	400-500 A
Feszültség	4-5 V



3/1. á b r a
A Na és Ga tartalom oldódása bontáskor



3/2. ábra

A Zn, Mo és Pb tartalom oldódása bontáskor

Az elektrolízis áramhatásfoka 80-5 % között változik a mindenkori gallium tartalom függvényében. A leváló gallium a katód alatt PVC edényben gyűlik össze, amit eltávolítanak.

Üzemi nátrium-gallát oldat gallium tartalmának kinyerése időszakosan visszatérő olyan probléma, amely gyakorlatilag a galliumüzem beindításának kezdetétől fennáll.

Az elektrolízist általában zavaró körülmények mellett a nikkel-katódon kezdetben leváló galliumot fokozatosan cink fedi le, majd a katód sötét színű bevonatot kap. Következményeként a katód leárnyékolódik, elektródpotenciálja pedig annyira pozitív irányba tolódik, amely érték mellett a Ga^{3+}-ion redukciója nem teljes és végső esetben gyakorlatilag csak hidrogént termel.

A gallium hidrogénre vonatkoztatott normál elektródpotenciálja -0,52 V, amely lúgos oldatban negatív irányba tolódik. Az irodalom szerint, a p_H növekedésének függvényében az elektródpotenciál értéke a következő képlettel fejezheti ki:

$$E = 0{,}319 - 0{,}1182\ p_H + 0{,}0197\ \lg C_{Ga} \qquad (30.)$$

A potenciál értéke 130-270 g/l Na_2O tartalom mellett gyakorlatilag változatlan. Az Al_2O_3 tartalom növekedése viszont az elektrodpotenciál növekedését vonja maga után. Az elektrodpotenciál értéke: (kalomelelektróddal szemben)

alumíniummentes oldatban:	kb. -1,4 V
alumínium tartalmú oldatban:	kb. -(1,6/1,69 V)

Egy reverzibilis gallium-elektródon a gallium kiválása -1,6 V pontenciálon indul meg. A gallium leválasztásánál, a hidrogénhez hasonlóan, túlfeszültség jelentkezik. Ezért a leválási potenciál az elektrodpotenciálnál negatívabb. A túlfeszültség miatt a Ga^{3+}-ion, az oldat gallium koncentrációjától függően, -1,8 V-nál negatívabb elektródpotenciálon veszti el töltését és redukálódik.

Mindezek figyelembevételével mérték a gallium-elektród potenciáljának változását az áramsűrűség függvényében. A vizsgálati értékek alapján megállapítható, hogy ha a folyékony galliumot katódként alkalmazzák, annak potenciálja polarizáció következtében változik. A potenciál az áramsűrűségtől függően kb. 0,1 A/cm^2-ig rohamosan, majd egy határérték felé tartva lassan növekszik. (4/1. ábra)

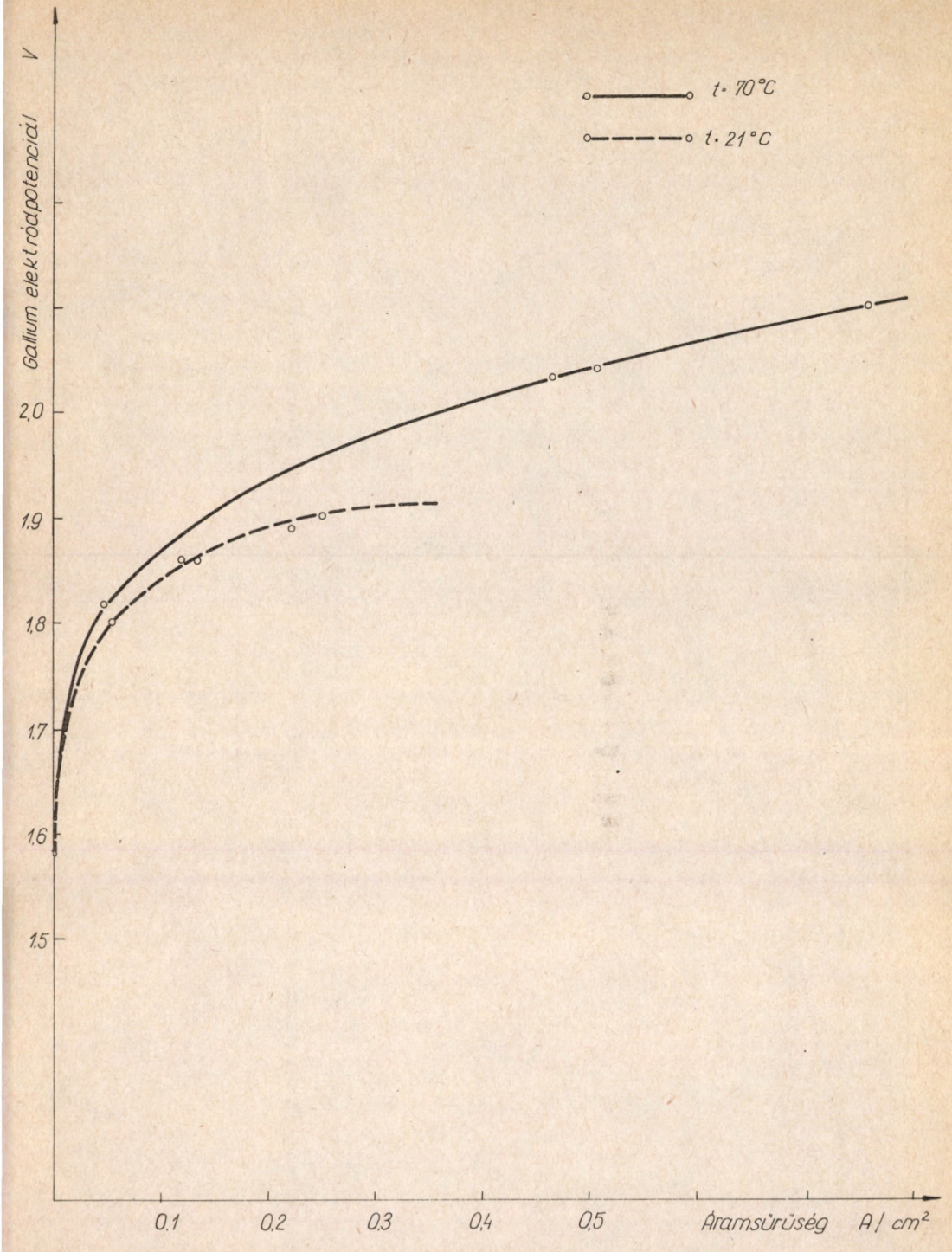
A kísérleti értékek alapján, a szennyezett nátriumgallát oldatból is a gallium folyamatosan és jó hatásfokkal kinyerhető, ha folyékony galliumot alkalmazunk katódként, annak felületét mechanikusan keverve állandóan megújítjuk, és a katód áramsűrűségét min. 0,5 A/cm^2 értékben tartjuk. (4/2. ábra)

Az említett kutatási eredmények megállapításai egyértelműen megmutatták azt az utat, amelynek technikai megoldása egyben az üzemi nátrium-gallát oldat tartalmának kinyerésénél jelentkező problémák megszűntetését is jelentheti.

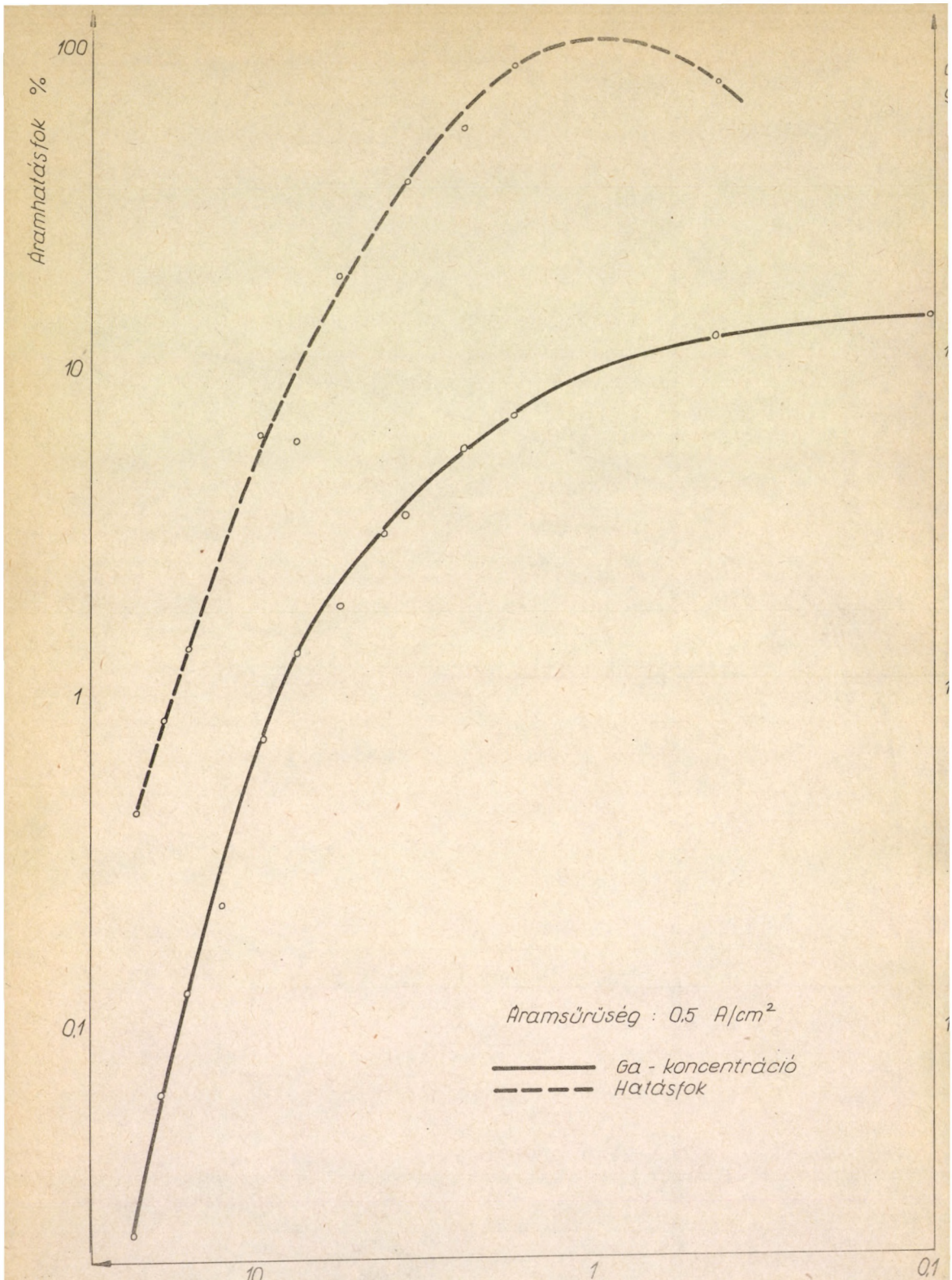
A kutatást folytatva, kivitelezték egy, az elvi megállapítások figyelembevételével összeállított olyan cellatípust, amellyel még a túlzottan szennyezett nátrium-gallát oldatból is a gallium folyamatosan és viszonyítottan jó hatásfokkal kinyerhető. Mindezt a kutatással kapcsolatos további megállapítások tették lehetővé.

Üzemi nátrium-gallát oldatból, az elektrolízis időbeni előrehaladásával növekvő mértékű sötét színű szilárd kiválást tapasztaltak. A csapadék még a folyékony gallium-katódot is fokozatosan leárnyékolta, gátolva illetve teljesen megakadályozva a gallium katódikus leválását. Az oldat, illetve a katódon kivált csapadék eltávolítása után a gallium leválása újra megindult. A már említett csapadék-képződés, majd annak eltávolítását követően a gallium leválásának megindulása, amit a 4/3. ábra 1. görbéjénél folyamatos nyíl jelez, többször megismétlődött.

Az elektrolízis folyamán kiváló sötét színű csapadék összetételét a 4/1. táblázat tartalmazza. Az értékek alapján megállapítható, hogy a folyékony gallium-katódot nem az oldatból leváló katódikus fémszennyezők, hanem az anódikusan kiváló csapadék árnyékolja le. Mindebből következik, hogy az elektrolízist elsősorban az oldatból anódikusan oxidálódó és csapadékként


Gallium elektródpotenciál V
t = 70°C
t = 21°C
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
Áramsűrűség A/cm²

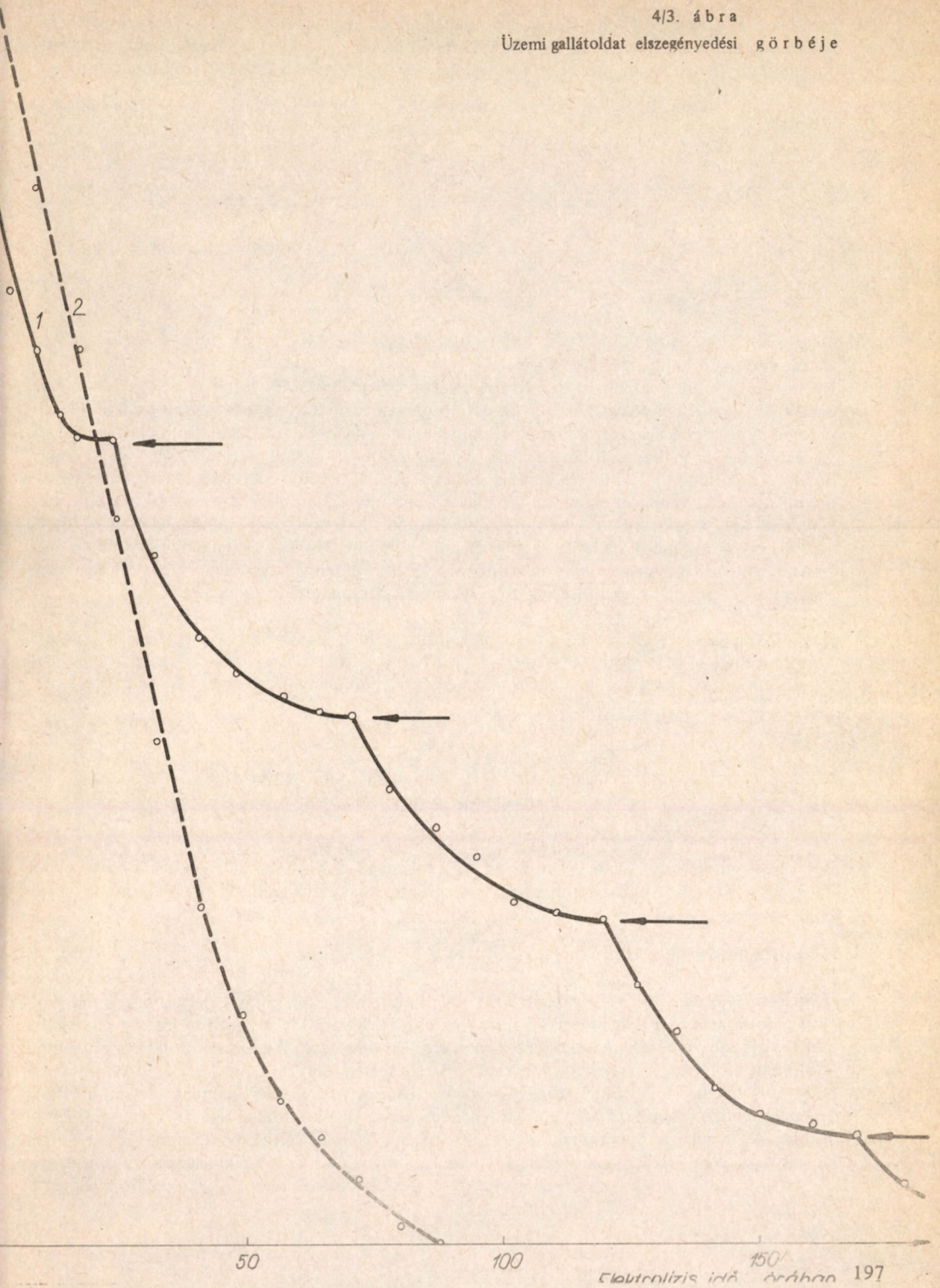
4/1. ábra


Áramhatásfok %
100
10
1
0,1
10
1
0,1
Elektrolízis idő - óra
Áramsűrüség : 0,5 A/cm²
Ga - koncentráció
Hatásfok

196 4/2. ábra

4/3. ábra

Üzemi gallátoldat elszegényedési görbéje



kiváló v a s zavarja, egyben a folyamatot iniciálja. Ezen folyamat redox rendszere kimutatható, amikor is az elektrolitban a vas oxidált és redukált alakja egyidejűleg jelen van, amely folyamatba a gallium, illetve annak szennyezői is bekapcsolódnak, növelve a csapadék volumenét.

4/1. táblázat

Na_2O	Fe_2O_3	ZnO	Cr_2O_3 %	Mo	V_2O_5	Ga_2O_3	Izz.veszt.
54,0	7,4	5,8	0,1	0,3	0,06	5,8	24,50

Megjegyzés:
Az ízz.veszt. meghatározása 800°C-on.

Ilyen nem kívánt, elektrolízist zavaró folyamat megakadályozására számításba jöhet diafragma beállítása, megakadályozva ezzel a kezdeti minimális anódtéri csapadék katódtérbe jutását. A további kísérleteknél ezért poliamid alapanyagú műszálas szövetet alkalmaztak diafragmaként. A diafragmás és gallium-katódos cellával elektrolizálva, az üzemi nátrium-gallát oldat elszegényedési görbéjét a 4/3. ábra 2. görbéje mutatja. Az elektrolízis lefutását gyakorlatilag zavarmentesnek lehet venni. A csapadék képződése az anódtérben minimális, és az elektrolízis végéig a nátrium-gallát oldat tiszta marad. Célszerű viszont a katódon kiváló minimális csapadékot és az ún. „vajas" galliumot, az időközben levált fém galliummal együtt esetenként eltávolítani.

Az üzemi nátrium-gallát oldat elektrolízisénél évek óta fennálló probléma tehát teljesen megszűntethető, ha a már rögzített elveket és elektrolízis paramétereket alkalmazzák, ahol:

Katód: folyékony gallium, keveréssel megújított felület, esetenként a csapadék eltávolítása vákuummal.
Anód: nikkel-cső, amely egyben hűtőspirál, vagy króm-nikkel hűtőcső esetén külön nikkel-anód.

Elektrolit:	célszerűen Na_2O : Ga = 1,5 : 1,0.
Áramerősség:	kb. 450 A.;
Feszültség:	16-18 V.
Diafragma:	poliamid szűrőszövet.
Katód áramsűrűség:	min. 0,5 A/cm^2.
Elektrolit hőfok:	55-60° C.
Cella anyaga:	célszerűen plexi.

A javasolt paraméterekkel és cellatípussal, még túlzottan szennyezett nátrium-gallát oldat esetén legalább 20-22 % átlagos áramhatásfok számolható, amely fém galliumban mintegy 2,0-2,3 kg/cella. nap termelést jelent.

5. A gallium tisztítása (32.)

A galliumgyártás első négy fázisát, azaz az aluminátlúg- előkészítés,- elektrolízis, a nátrium-amalgám bontás és a nátrium-gallát oldat elektrolízis folyamatát, a képződő ún. nyersfém elérhető legjobb minősége szemszögéből vizsgálva és úgy, hogy az egyes szennyezők bejutása csökkenthető, vagy a gyártás egy korábbi szakaszában könnyebben és hatásosabban eltávolítható legyen, azt a gyakorlatban is megvalósíthatóan vezetni körülményes. Az aluminátlúg, nyersfémben is jelentkező, szennyezőinek eltávolítása illetve csökkentése előkezeléssel, szinte kizárt. Az amalgám bontásának befejezése 0,1 s.% gallium tartalomnál, amivel a galliumnál elektropozitívabb szennyező oldatba jutása visszaszorítható, technikailag okoz nehézséget. A nátrium-gallát oldat frakcionáltan vezetett elektrolízisénél, ahol a szennyezők leválása bi-

zonyos mértékig szelektív, a katódot képező galliumnak a leválasztandóhoz viszonyított nagyobb volumene hat korlátozólag.

A termelendő fém minőségét, az elektrolízis és bontás paraméterei mellett illetve azok lehetséges változtatásaival, lényegesen javítani tehát nem lehet.

Ilyen megfontolásból gyakorlatilag csak két, de igen fontos tényező jöhet számításba, mint

- a katódot képező higany intenzív desztillálásos tisztítása, mivel a higany mint oldószer bizonyos puffer szerepét is betölti a szennyezők esetében, viszont ezek eltávolításáról folyamatosan gondoskodni kell, továbbá
- az amalgám bontásakor a nátrium-gallát oldatba kerülő kolloid higany, higany-oxid és vas-hidroxid csökkentése szűréssel, mivel ezen szennyezők a raffinálás későbbi szakaszában nehezebben távolíthatók el, az utóbbi pedig, mint már említették, üzemzavart okoz.

A higany folyamatos tisztításával, amikor az aluminátlúg elektrolízisénél mindig desztillált higanyt alkalmaztak katódként, valamint a nátrium-gallát oldat intenzív szűrésével, az előállított nyersfém minősége, a cink szennyező kivételével, a 4 N minőséget eléri. A cinknek, mint szennyezőnek eltávolítása ugyanis nem probléma. Ha a nyersfémet 1:1 higítású a.lt. minőségű sósavban anódként kapcsolják és elektrolitikusan kezelik, annak néhány %-os cink tartalma 0,1 ppm alá csökken.

A tisztítás befejező szakasza a gallium lúgos közegben végzett elektrolitikus raffinálása, ahol a tisztítandó fémet anódikusan oldják és egyidejűleg a katódon leválasztják.

Az elért minőség, elsősorban a higany és réz szennyezők miatt, nem haladja meg az 5 N tisztaságot.

A legalább 6 N tisztaságú gallium viszont mint feltétel jelentkezett a félvezetőipari részéről, kiegészítetten a minőség meghatározás konvencionálás változtatásával, amikor is azt a korábbi 5-6 szennyezővel szemben 12-15 szennyezőre kiterjesztetten kívánta figyelembe venni.

Mint már említettük, a tisztítás befejező szakasza a gallium lúgos közegben végzett elektrolitikus raffinálása. A vizsgálatok szerint a nagyobb tisztaság elérését itt számos tényező akadályozza, elsősorban a körülményektől függően az, hogy:

- a tisztítandó fém szennyezőinek elmélet szerinti anódos oldása és katódos leválása nem eléggé szelektív,
- az elektrolitként alkalmazott a.lt. minőségű nátrium-hidroxid szennyezői az elektrolízis kezdetén (gallium-ionok hiánya miatt) leválnak és az egyidejüleg, illetve későbbiekben leváló galliumot szennyezik.

A nagyobb tisztaság elérésére a gyártás legjobban irányítható, azaz a tisztítás utolsó fázisának, az elektrolitikus raffinálásnak paramétereit változtatták meg. A kapcsolódó kutatási eredmények felhasználásával:

- cseppfolyós gallium-katódot alkalmaztak, és ezzel kizárták a minőség szempontjából hátrányos különböző aktivitású helyek keletkezését,
- az anód áramsűrűséget 0,2-0,4, célszerűen 0,3 A/cm^2 értéken tartották, és egyidejüleg az anódként kapcsolt tisztítandó gallium felületét keveréssel megújították,
- az elektrolit hőmérsékletét 50-60^{o}C között tartották,
- az elektrolitot nem a.lt. nátrium-hidroxid, hanem a.l.t. nátrium-hidroxidból előállított nátrium-gallát oldat képezte, amelynek összetétele: 160-180 g/l NaOH és 100-120 g/l Ga.

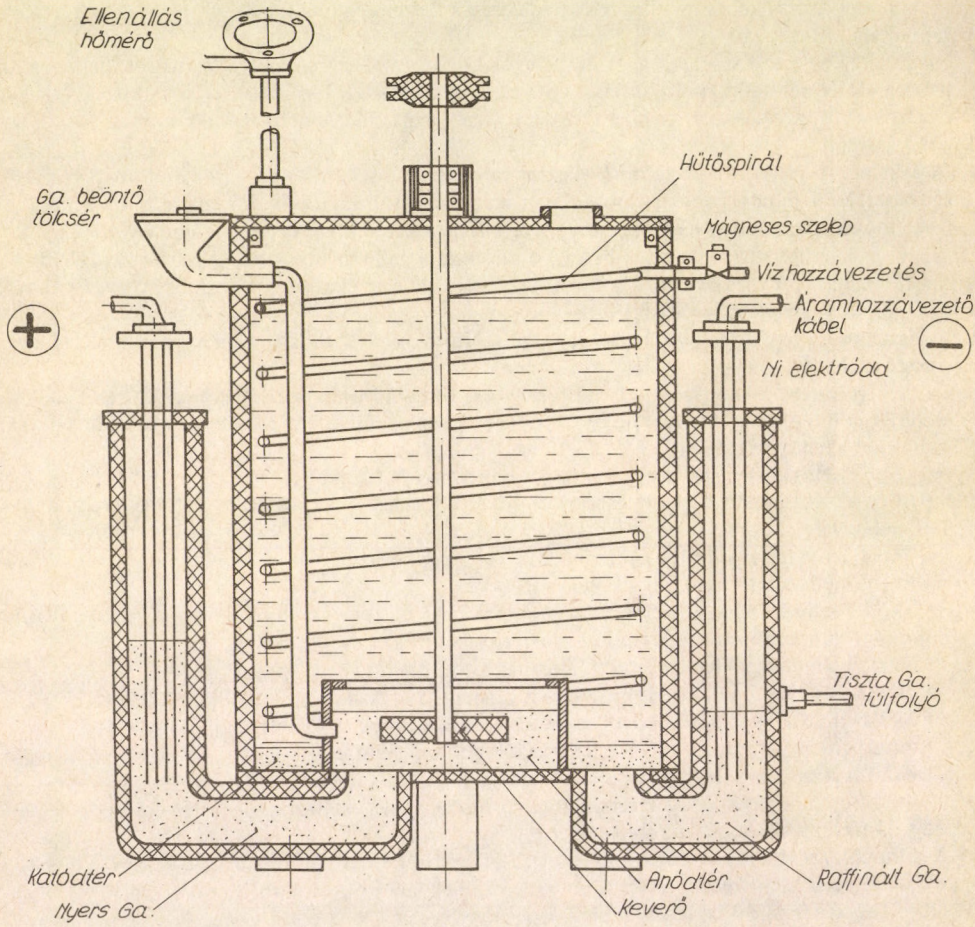
Az említett áramsűrűség, az anódként kapcsolt gallium felület-megújítás, az elektrolit összetétel, valamint a hőmérséklet együttes és egyidejű tartása a gallium elektropozitívabb szennyezőinek anódikus oldódását jobban visszaszorítja. Elsősorban a nehezen eltávolítható réz és higany passzíválódik, így elválasztásuk szelektívebb.

A fémmel szemben támasztott minőségi követelmény, valamint az erősen lúgos elektrolit agresszívitása, az elektrolizáló cella fémalkatrészeinek lehetséges mellőzését is megkívánta. Ezért a cella anyagát plexi, a hővezetést szolgáló hütőcsövet pedig nikkelcső képezte.

A raffináló-cella alkalmas a gallium teljes keresztmetszetű tisztítására, és a fém minősége eléri a 6 N tisztaságot. Fontosabb paraméterek:

Áramerősség:	300-350 A
Katód-anód áramsűrűség:	0,5 A/cm^2
Áramhozzávezető:	nikkel (elektromos szempontból méretezetten 400 mm^2 keresztmetszet),
Hűtőcső:	min. 30 dm^2 felületű nikkelcső,
Feszültség:	16-18 V
Cella-teljesítmény:	5,0-6,0 kg/nap,
Cella anyaga:	műanyag, pl. plexi.

A cellából a katódfémet folyamatosan elveszik, az elektrolit hőfokát automatikusan a beállított értéken tartják és kijelzik, az egyenirányító automatikus kikapcsolását és kijelzését (pl. vízkimaradás esetén) biztosítják. (5/1. ábra)



5/1. ábra
Raffináló cella

6. A gallium zónás tisztítása (49)

A gallium zónás tisztításával a Fémipari Kutató Intézet foglalkozott. Kifejlesztettek egy korszerű, automatizált berendezést, melynek üzemi alkalmazása folyamatban van. Kiindulási alapfémként, célszerűen az eddig előállított legnagyobb tisztaságú ajkai 6 N minőséget tervezik.

Azt a folyamatot, amelyben egy állandó keresztmetszetű, L hosszúságú öntecs hossztengelye mentén egy vagy több l hosszúságú ($l << L$) olvadt szakaszt (zónát) vezetünk végig úgy, hogy az olvadék térfogata állandó legyen, zónás olvasztásnak nevezzük.

Az olvadékból kikristályosodó szilárd anyag és a visszamaradó olvadék összetétele az ötvözetrendszer típusától függ. A szennyezők az olvadékban, ill. a szilárd fázisban különböző mértékben dúsulnak. A dúsulás mértékét a megoszlási hányados jellemzi. Az egyensúlyi diagramokból minden számítás nélkül közelítően meghatározhatjuk az egyensúlyi (elméleti) megoszlási hányados (k_o) értékét a 6/1. ábra szerint. Zónás olvasztásnál általában kevés szennyezőt tartalmazó fémet kell tovább finomítani, ezért a tisztítandó fém összetételét mutató ordináta közel van a színfémet jelölő oldathoz.

Az izotermák és a kristályosodás hőmérsékletének (T_1 és T_2) szintjét húzott vízszintes egyenesek metszetei meghatározzák a szennyező oldékonyságát az alapfémben folyékony (C_f) és szilárd (C_{sz}) fázisban. Ebből:

$$k_o = \frac{C_{sz}}{C_f} < 1 \quad \text{és} \quad k_o' = \frac{C_{sz}'}{C_f} > 1.$$

Ha tehát a szennyező csökkenti az alapfém kristályosodásának hőmérsékletét, akkor $k_o < 1$, ha növeli, akkor $k_o' > 1$. Ha a szennyező-alapfém diagramokat a 6/2a-e. típusábrák szerint osztályozzuk, akkor az ábrák ismeretében megállapíthatjuk, hogy a 6/2a, c és e ábrák esetében $k_o < 1$, és átolvasztáskor a szennyező a zónahaladás irányába mozdul el. A 6/2b és d ábráknak megfelelő esetben $k_o > 1$, és átolvasztáskor a szennyező a rúd elején koncentrálódik. Ha a szennyező oldékonysága szilárd fázisban rendkívül kicsi (6/2e ábra), akkor jó tisztulás, kis k_o érték várható.

A gallium szennyezői közül az Ag, Pb, Ni, Zn, Al, Si, Cd, Hg, Bi, In és Sn a 6/2e. ábrának megfelelő egyensúlyi diagram szerint lép kölcsönhatásba az alapfémmel, azaz az olvadékfázisban dúsulnak és a zónahaladás irányába mozdulnak el. A Fe szennyező a 6/2d. ábrán bemutatott peritektikus típusú állapotábra szerint lép kölcsönhatásba, így zónás olvasztáskor várhatóan a rúd elején koncentrálódik, megoszlási hányadosa $k_o > 1$. A Fe szilárd fázisban oldódik, ezért rosszul tisztul.

Az egyszeri zóna-átmenet csak igen ritkán alkalmazható, mert nagy hatásfoka ellenére sem alkalmas arra, hogy a Ga-öntecs nagyobb részében a szennyezések koncentrációját a kívánt értékre csökkentse. (6/3. ábra)

Számítások és kísérletek szerint a Ga alapfém esetén 7 átolvasztásra van szükség.

A tisztulás mértékét az átolvasztások számán kívül az átolvasztás sebessége is befolyásolja. A 6/4. ábrán látható, hogy az olvadékfázis adott mértékű keverése esetén a kristályosodás sebességének növelésével az effektív (gyakorlati) megoszlási hányados értéke közeledik 1-hez, azaz a tisztulás hatékonysága romlik. Esetünkben 15,4 mm/h sebesség a legmegfelelőbb.

Ha az öntecs nyitott, vízszintes csónakban helyezkedik el, akkor a zónák áthaladása során a rúd egyik végén az öntecs keresztmetszetének a növekedése, a másik végén pedig a csökkenése figyelhető meg. Ez a keresztmetszetváltozás több átolvasztás után már jelentős, sőt előállhat olyan eset is, hogy a fém kifolyik a rúd valamelyik végén.

Az olvadt zóna mozgásával járó anyagvándorlás a beolvasztáskor jelentkező sűrűségváltozás eredménye

$$\mathcal{L} = \frac{d_{sz}^{Ga}}{d_f^{Ga}} = \frac{5{,}907}{6{,}095} = 0{,}97$$

6/5. ábra

Gallium esetében szilárduláskor a fém kiterjed és a zóna haladásának irányába figyelhetünk meg anyagvándorlást.

Ha a vízszinteshez képest egy bizonyos szög alatt (O_{kr}) megdöntjük a zónázó csónakot, akkor elkerülhetjük az anyagvándorlást. (6/6. ábra)

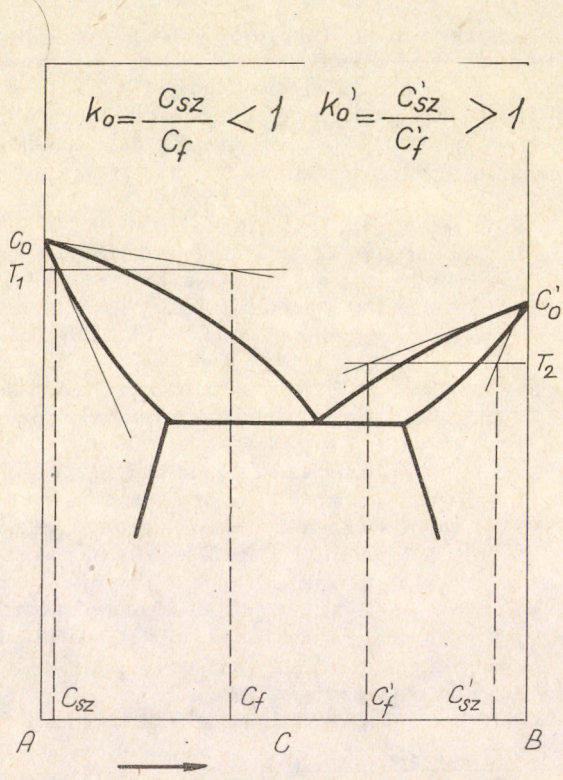
A kritikus szög értéke Ga esetében:

$$O_{kr}^{Ga} = 1{,}38^{o}$$

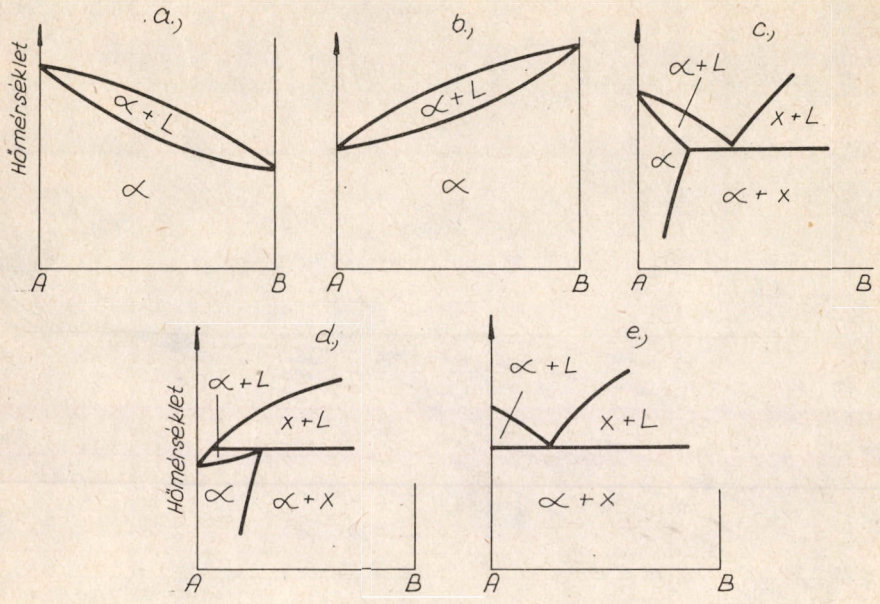
A zónázó berendezés az alább felsorolt és a 6/7. ábrán bemutatott részekből áll:

- 102 mm átmérőjű, alumíniumból készült vákuumzáró perem és fedő,
- toroid transzformátorok (típus TD 2001, P=2000 Va, f = 50-60 Hz),
- kantálhuzalos fűtőtekercsek (1 kWh),
- KO-36 saválló acélból készült, teflonbevonatú vízhűtéses csónak,
- 100 mm átmérőjű, 1500 mm hosszú, 2 mm falvastagságú üvegcső,
- dőlésszög állító csavar,
- vízáramlást mérő rotaméter (0-150 l/h).

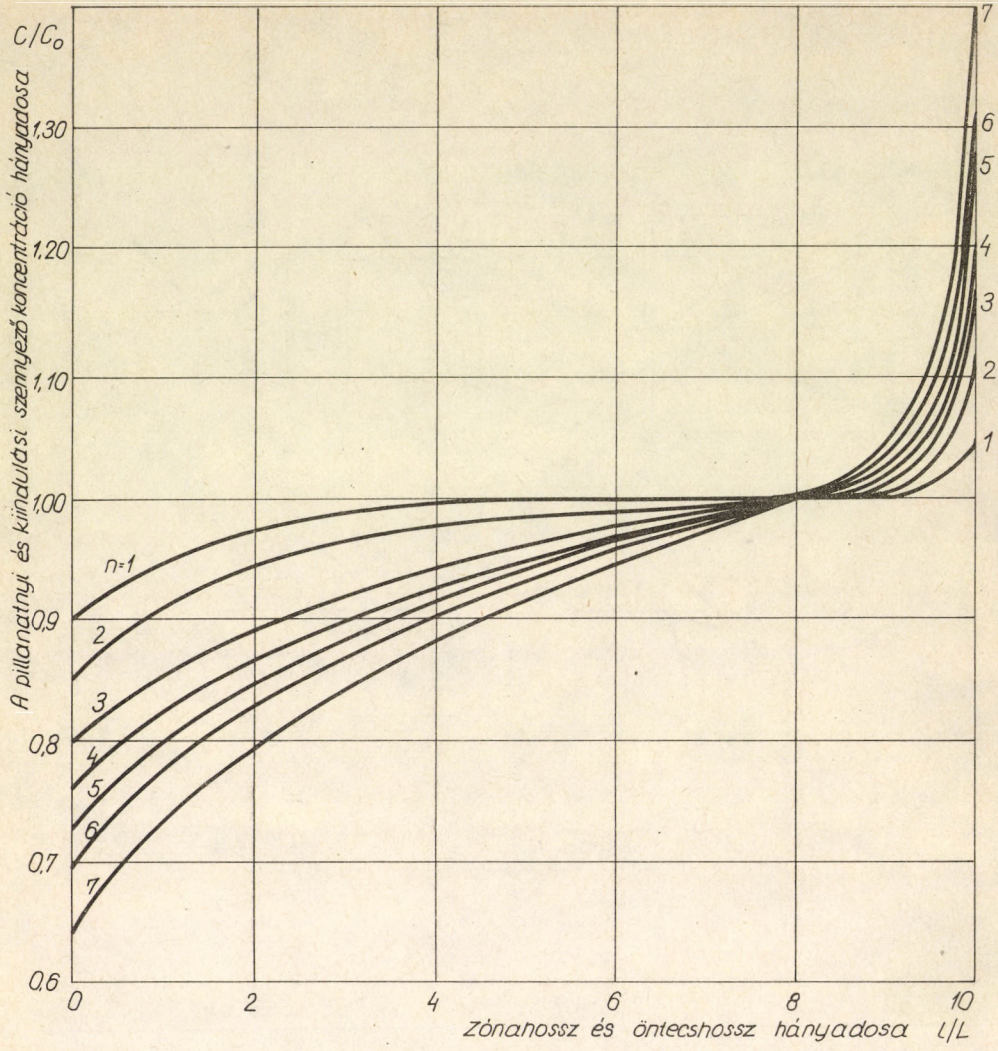
A zónázó berendezés alkalmas a gallium 6 N^{+} minőségének előállítására.



6/1. á b r a
Az egyensúlyi megoszlási hányados meghatározása

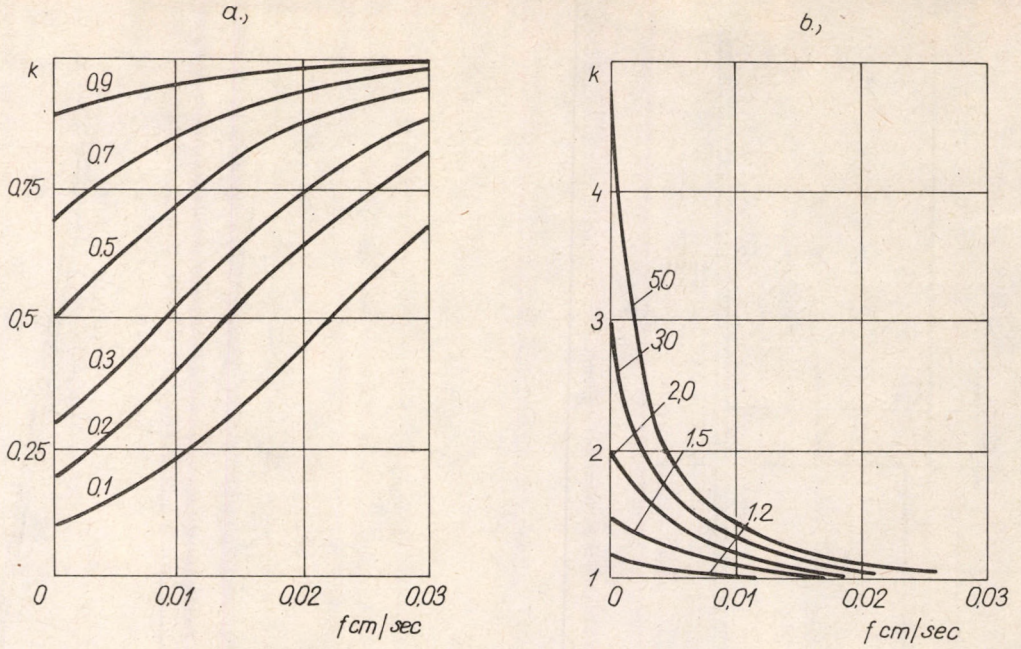


6/2. á b r a
Típusábrák



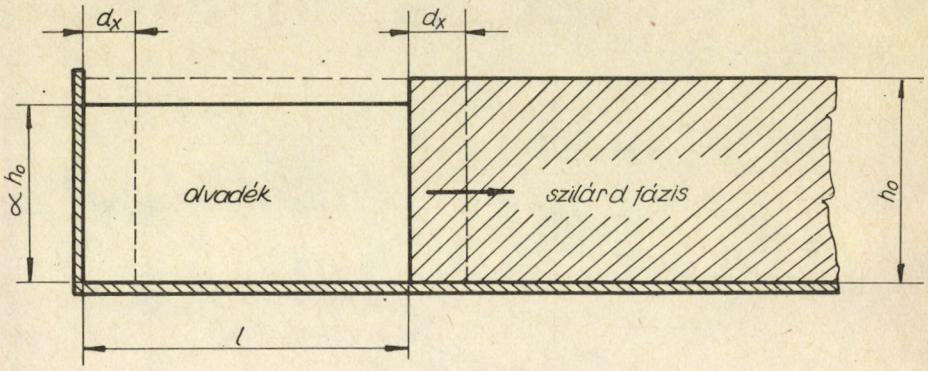
6/3. á b r a

A tisztulás mértéke a zónás olvasztások számától függően



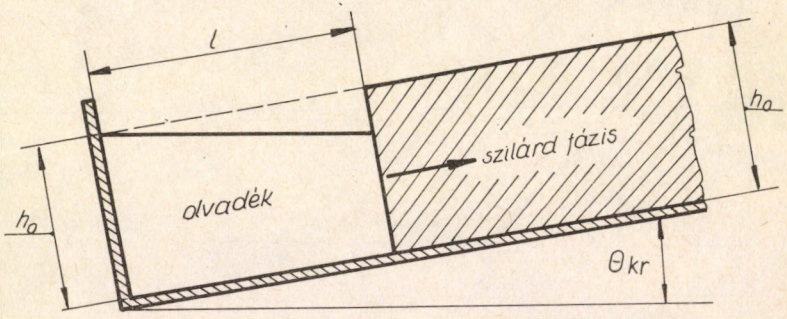
6/4. á b r a

Az egyensúlyi megoszlási hányados változása a sebesség függvényében



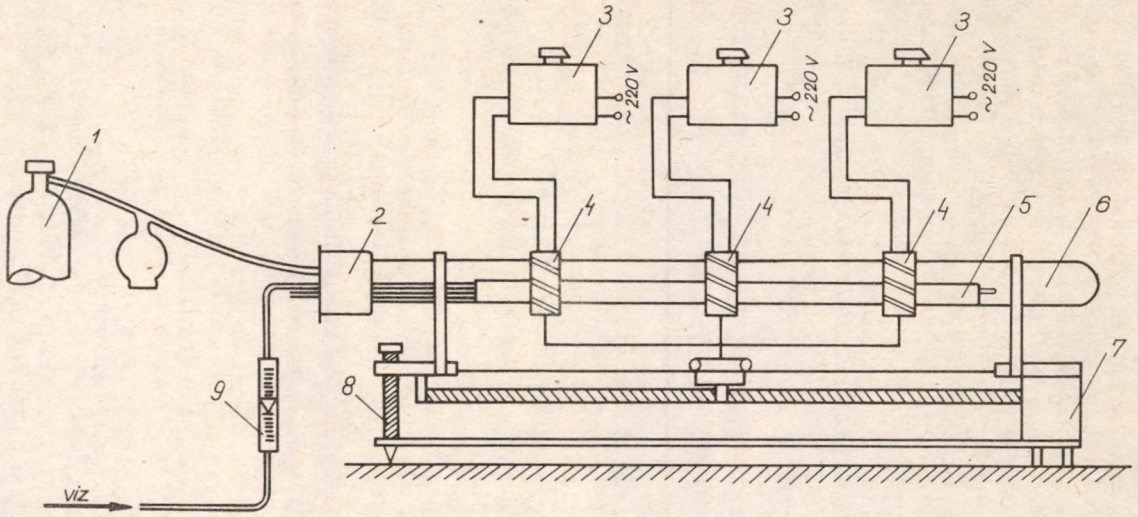
6/5. ábra

Olvadt zóna kialakulása és elmozdulása állandó keresztmetszetű, vízszintes öntecsben



6/6. ábra

Az anyagvándorlást megelőző kritikus dőlésszög meghatározása



1. Nagytisztaságú Ar gáz
2. Vákuumzáró perem
3. Transzformátor
4. Fűtőtekercs
5. Csónak
6. Üvegcső
7. Motorház
8. Dőlésszög-állító
9. Rotaméter

6/7. á b r a

Gallium zónás átkristályosítására összeállított berendezés

7. A nagytisztaságú gallium (III)-oxid előállítása

A gallium-vegyületeken belül különösen fontos szerepet kapott a gallium(III)-oxid. Felhasználási területe különböző. Néhány fontosabbat említve: eredményesen alkalmazzák a színes televízió képcsöveknél, az üveggyártásnál, a nagytisztaságú gallium előállításánál, az analitikában, a wolfram ízzószálas égők előállításánál stb. A felhasználási területek részéről támasztott minőségi követelmények a termék legalább 4-5 N tisztaságát igénylik. A gallium az oxigénnel, a körülményektől függően, szub-oxid (Ga_2O), oxid (GaO) és tri-oxid (Ga_2O_3) képződése közben reagál. A gallium-oxid között a legstabilabb a tri-oxid. Öt ismert módosulata ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$) közül a β a legállandóbb. Minden módosulata 1000°C felett hevítve, vagy 300 °C felett hidrotermikus feltételek között β-vá alakul. A β Ga_2O_3 kristályszerkezete monoklin, sűrűsége röntgensugár mérésekből 5,94 g/cm^3, piknométerrel mérve 5,88 g/cm^3, olvadáspontja 1740± 20 °C. (16, 35.)

Ismeretes a gallium(III)-oxid néhány előállítási módja, ahol a kiindulást képező gallium, vagy vegyülete közvetlen ízzítással, illetve megbontással alakítható át gallium(III)-oxiddá. (35.) Az így nyert gallium(III)-oxid jelentős szennyeződést tartalmaz. A szennyezők főleg a kiindulási alapanyagból származnak, és az ízzítás folyamán képződő gallium(III)-oxidban visszamaradnak.

Kísérletek célkitűzésénél a felhasználó ipar részéről támasztott, általában 4-5 N minőségi igényekből kellett kiindulni.

A nagytisztaságú gallium(III)-oxid előállításához két kiindulási alapanyag, a galliumgyártás közbeeső termékeként képződő nátrium-ballát oldat, továbbá a fém-gallium jöhetett számításba.

7.1. Gallium(III)-oxid előállítása nátrium-gallát oldatból (33, 34.)

A galliumgyártásnál két esetben képződik nátrium-gallát oldat.

1. A timföldgyári aluminátlúg elektrolízisénél a gallium az amalgám-katódon leválik. A 0,5-0,7 s.% gallium és az azzal azonos nátrium tartalmú amalgám lúgos bontásakor mintegy 60-80 g/l gallium tartalmú nátrium-gallát oldat keletkezik.

2. A szennyezett gallium lúgos elektrolitban, anódos oldással és egyidejű katódos leválasztással raffinálható, amikor is 100-120 g/l gallium tartalmú nátrium-gallát oldat képződik.

A nátrium-gallát oldatból, mint kiindulási alapanyagból, széndioxiddal a galliumot gallium-hidroxid alakban kicsapták, alkálimentesre mosták és ízzítva gallium(III)-oxiddá alakították. Megállapításaik szerint, az 1. pont alapján kapott nátrium-gallát oldatból előállított gallium(III)-oxid annyira szennyezett, hogy az nem teszi lehetővé a célkitűzésben előirányzott tisztaság elérését. A szennyezők közül elsősorban az alkáli fémek jelentősek, de számottevő a gallium-hidroxiddal együtt az oldatból kicsapódó nehézfémek koncentrációja is.

A minőség javulását tapasztalták, amikor kiindulásként a 2. pont szerint kapott tisztább nátrium-gallát oldatot választották. Az elért legnagyobb tisztaság azonban még akkor sem haladta meg a 3 N minőséget. A minőség javulás elsősorban a nehézfém szennyeződés csökkenésében jelentkezett. Lényeges minőség javulást vártak a sótechnológiából ismert kettőssó képzésen keresztül előállított gallium(III)-oxidnál. Ezen feltevésüket a galliumnak az alumíniumhoz hasonló kémiai tulajdonságaira alapozták, vagyis, hogy a gallium is képez timsó típusú kettőssót, amely kristályosítással jól tisztítható. A kettőssó képzés minőség javító hatásának, illetve mértékének eldöntésénél a 2. pontban említett nátrium-gallát oldatból szénsavazással kicsapott gallium-hidroxidból indultak ki. Így lehetőségük volt a hidroxidból közvetlen, illetve a kettőssón keresztül előállított gallium(III)-oxid minőségének összehasonlítására.

A gallium-hidroxidot a.lt. minőségű kénsavban oldották. Az oldatból a galliumot, sztöchiometrikus a.lt. minőségű ammonium-szulfáttal, az (1) egyenlet szerint ammonium-gallium-szulfáttá alakították.

$$Ga_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24\ H_2O = (NH_4)_2SO_4 \cdot Ga_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O \quad (1)$$

A kettőssót többszöri átkristályosítás után szűrték, majd 1000°C hőmérsékleten megbontva a (2) egyenlet szerint, gallium(III)-oxidot állítottak elő.

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot Ga_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O = Ga_2O_3 + 2\ NH_3 + 4\ SO_3 + 25\ H_2O \quad (2)$$

Megállapításaik szerint, mint ez más kettőssónál is közismert, a gallium-ammonium-szulfát kettőssón keresztül előállított gallium(III)-oxid szennyezői jelentősen csökkentek. A szennyezők össz. koncentrációja 100 ppm körül ingadozott és az oxid tisztasága átlagosan a 4 N minőséget elérte.

Mindezen észrevételeik indokolttá tették, hogy egyrészt a gallium(III)-oxid lényeges minőség javulását eredményező kettőssó képzést megtartsák, másrészt az előállításhoz szükséges gallium-szulfát képzést gazdaságosabb és ugyanakkor a minőséget tovább javító módon biztosítsák.

7.2. Gallium(III)-oxid előállítása fém-galliumból (33, 34)

Irodalmi adatok szerint elektrolízisnél a gallium 0,5 n koncentráció feletti savas elektrolitból higany, vagy gallium-katódon nem választható le. (16) Ezen megállapításból kiindulva kísérleteket végeztek, a különben nehezen oldatba vihető fém-galliumnak 0,5 n-nál nagyobb koncentrációjú kénsavas közegben, az anódos oldására, illetve egyben annak szulfáttá alakítására.

Az optimális körülmények megállapítását célzó kísérleteik minden vonatkozásban kedvező eredményekhez vezettek. Technikai meggondolásokból 5 n koncentrációjú kénsav használata mellett vizsgálták az elektrolízis paramétereit, valamint azoknak a termék minőségére gyakorolt hatását.

Megállapításaik szerint az elektrolízis a gallium oldatba vitelére, illetve annak szulfáttá alakítására ideálisan alkalmas. Az átalakítás hatásfoka, azaz az anód-áramhatásfoka min. 90 %. Az anódként kapcsolt gallium oldatba vitele egyben összekapcsolt egy, a körülményeiktől függő, elektrolitikus raffinálással is. A szennyezők egy része, elsősorban a Ni, Cu, Pb. Hg. Ag és Sn az anód-fémben visszamaradnak, tehát az elektrolitot nem szennyezik. Ugyanakkor néhány szennyező, főleg a Fe, Zn. Mg és Na, bár oldatba megy, de a katódként alkalmazott galliumon leválik. Mindezen folyamatok mellett az oldatba vitt gallium katódos leválása gyakorlatilag nem mutatható ki.

A kiindulási anyagot 3 N tisztaságú gallium képezte. Alikvot mennyiségű galliumot egy erre a célra kialakított műanyag elektrolízáló cella anódterébe helyezték. A készüléket úgy állították össze, hogy az anód és katód árambevezetésére szolgáló nikkel-lemezt a gallium teljesen elfedte. Tehát az elektrolizáló cella katód- és anód- elektródja folyékony gallium volt. A cellát a.lt. minőségű 20-25-os kénsav oldattal töltötték fel. Elektrolízissel a gallium anódos oldását addig végezték, míg az elektrolit gallium koncentrációja a 100-120 g/l értéket el nem érte.

A gallium-szulfát tartalmú kénsavas oldatból a (3) egyenlet szerint ammonium-gallium-timsót képeztek.

$$Ga_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 2\ NH_4OH + 22\ H_2O = (NH_4)_2SO_4 \cdot Ga_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O \quad (3)$$

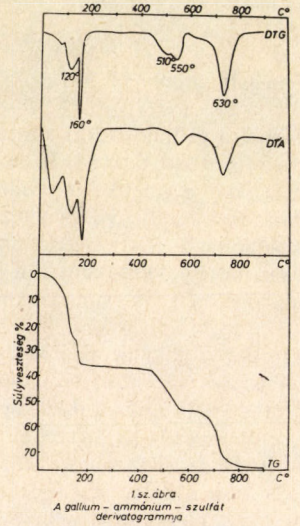
Az elektrolízisnél vigyázni kell, hogy az elektrolit gallium-szulfátra nézve ne váljon túltelítetté, mivel ebben az esetben az kiválik és az elektródok leárnyékolásával az áram áthaladását meggátolja.

Az elektrolízis fontosabb paraméterei:

katód-anód	folyékony gallium,
cellafeszültség	3-4 V,
áramsűrűség	9-10 A/dm^2
hőmérséklet	60-70^{o}C,
áramhatásfok	90-95 %
elektrolit	20-25 % kénsav,

Irodalmi adatok hiánya miatt szükséges volt a gyártási technológia teljes kialakításához az ammonium-gallium-szulfát kettőssó bomlásmechanizmusának illetve komponensei bomláshőmérsékletének megállapítása.

A kettőssó hőbomlását eldöntő vizsgálataikat Paulik F. – Paulik J. – Erdey L. típusú derivatográffal végezték. A 7/1. ábra szerint a derivatográfiás görbék megfelelő pontjai között fáziseltolódás nincs, így az átalakulás lefolyását illetően közöttük párhuzam vonható.



A gallium-ammónium-szulfát derivatogrammja

7/1. ábra

A termikus vizsgálatokkal párhuzamosan meghatározták a 300, 600 és 900 ^{o}C-on izzított minták kémiai összetételét is. A kémiai elemzés és a derivatogram alapján megállapították, hogy a bomlás első lépcsőjében 300^{o}C-ig a kristályvíz távozik el. 300-600^{o}C között 1:1 mólarányú NH_3 és SO_3 eltávozását észleték, amely az ammonium-szulfát bomlásának felel meg. 600-900^{o}C között a kémiai elemzés szerint SO_3 távozik el. A TG görbe harmadik lépcsője tehát a gallium-szulfát bomlását mutatja.

Az előállított gallium(III)-oxid vizsgálatát atomabszorpciós spektrofotméterrel végezték. A 7/1. táblázat értékei szerint a gallium(III)-oxid minősége 5 N.

7/1. táblázat

A gallium(III)-oxid atomabszorpicós vizsgálata

Elem	Koncentráció ppm.
Fe	$< 0{,}5$
Cu	$< 0{,}1$
Mn	$< 0{,}1$
Zn	$< 0{,}5$
Mg	$< 0{,}1$
Na	$< 1{,}0$
Si	$< 1{,}0$
Al	$< 0{,}1$
Hg	$< 0{,}5$

IRODALOMJEGYZÉK

(1) DR. VÁRHELYI GYŐZŐ: Előadás: III. Országos Ritkafém Konferencia. Ajka, 1974.

(2) M. BEJA: Le Gallium. Chimie et Industrie. 1952. január.

(3) P. de la Breteque: Ausztrál, 2.793.179 és 2.798.845 sz. USA, 1.047.181 sz. NSZK, 797.501 és 797.502 sz. angol szabadalom.

(4) DR. PAPP E., ÜVEGES J.: 145.919 sz. Bp. 1958. 146.992 sz. Bp. 1958. 145.729 sz. Bp. 1958, továbbá DR. PAPP E.,– SOLYMÁR,K.,– UVEGES J.: 147.787 sz. Bp. 1959. magyar szabadalmak.

(5) HUSZÁK,P., SZIGETI,GY., BORLAI,O., HENSZELMANN,F.: 148.617 sz. Bp. 1959, továbbá HUSZÁK,P., SZIGETI,Gy., DR. POLINSZKY,K.: 148.413 sz. Bp. 1958. magyar szabadalmak.

(6) SOMOSI ISTVÁN: Doktori értekezés. KLTE. DEBRECEN, 1961.

(7) SOLYMÁR, K., I. SOMOSI und E. PAPP: Bergakademie 2/1962/80 és 3/1962/159.

(8) DR. TÓTH BÉLA: Előadás: III. Országos Ritkafém Konferencia. Ajka, 1974.

(9) TÓTH,Z., DR. SOMOSI,I.: a 148.952 sz. magyar szabadalomhoz a 150.470 sz. pótszabadalom. Bp. 1961.

(10) DR. TÓTH,B., PAIS,Z., KESZLER, J., DR. SOMOSI,I., MÁDL,J.,és MOLNÁR,G.: 161.253 sz. magyar szabadalom, BP. 1970.

(11) KESZLER JÓZSEF: Kandidátusi értekezés. Bp. 1969.

(12) DR. SOMOSI,I., PÁLOVITS P.-né: Kohászat. 108/1975/131. Előadás: III. Országos Ritkafém Konferencia. Ajka, 1974.

(13) O.G.KOCH, G.A. KOCH, DEDIC.: Handbuch der Spurenanalyse. Springer-Verlag. Berlin, 1964.

(14) DR. SOMOSI,I., PÁLOVITS P.-né: Az Ajkai Timföldgyár és Alukohó laboratóriumának jelentése. Ajka, 1973.

(15) ZOMBORI,L., MAJOR,G.: Timföld és alumíniumipari elemzések. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1965.

(16) SHEKA, J.A., CHAUS,T.S.: The Chemistry of Gallium. Elsevier Publishing Co. London 1966.

(17) DR. SOMOSI,I., VITÉZ,J.: Kohászat. 104/1971/40.

(18) DR. BUJDOSÓ,E., DR. MISKEI,M., – ORMOS: Kohászati Lapok, 100/1967/236

(19) DR. BUJDOSÓ,E. DR. MISKEI,M.: Kohászati Lapok. 99/1966/281

(20) NAGY, TÖRÖK, SZOKOLYI, GIBER: Magyar Kémiai Folyóirat 75/1969/496.

(21) DR. KLUG,O., SZÜCSNÉ, DR. LOVASI,J.: Kohászati Lapok 103/1970/90.

(22) DR. KOTSIS,T.-né: Fémipari Kutató Intézet Zárójelentése. 1963. Bp.

(23) DR. KOTSIS,T.-né: Fémipari Kutató Intézet Zárójelentése. 1968. Bp.

(24) SZÜCSNÉ, DR. LOVASI,J.: A Fémipari Kutató Intézet Közleményei. VIII./1964. Bp.

(25) PAPP, E., SOLYMÁR, K.: Acta Chim. Hung. 24/1960/456.

(26) PAPP, E., KOTSISNÉ: Acta Chim. Hung. 28. 29. (1961)

(27) MIKA, TÖRÖK: Emissziós színképelemzés. Akadémiai Kiadó. Bp. 1968. p. 491.

(28) DR. WÉBER J.-né, DR. BERECZ, E.: Előadás: III. Országos Ritkafém Konferencia. Ajka, 1974.

(29) DR. HORVÁTH Z., DR. WÉBER J.: Előadás: III. Országos Ritkafém Konferencia. Ajka, 1974.

(30) EGAMI, ICHIRO, MIYAKE, SHIGENOBU, AKASHI, KAZVO, SEISAN, KENKYU.: 23(3) 89-99.

(31) DR. SOMOSI I., VITÉZ, J.: Előadás: Műszaki Kémiai Napok '76. Keszthely.

(32) DR. SOMOSI I., DR. TÓTH, B., és PAIS, Z.: 162.186 sz. magyar szabadalom. Bp. 1972.

(33) DR. TÓTH, B., DR. SOMOSI, I.: 158.042 sz. magyar szabadalom. Bp. 1970.

(34) DR. TÓTH B., DR. SOMOSI, I.: Kohászat. 105/1972/39.

(35) SCHREITER W.: Seltene Metalle. Band I. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1960.

(36) JACSENKO, S.P. and N.V. DEMENÉV: Zh Neorgan. Khim. 5/1960/1618, 1626.

(37) WRIGGE, F.W., H. GINSBERG.: Z.anorg. und. allg. Chem. 269(1952). 179-187.

(38) BIELFELDT, K. und. LASPEYRES M.: Erzmetall. 12. (1959).173.

(39) LANDI. M.F.: Allumino. Vol. XXVIII. (1959)219.

(40) PAPP, E., HÉJJA, A., ÜVEGES, J.: Acta Techn. Tom. XIV. Fasc. 1-2 (1956).

(41) DR. PAPP, E., SOLYMÁR, K.: Fémipari Kutató Intézet Közleményei. IV. 1960. 117-140.

(42) JACSENKO, S.P., W.I. KONONENKO, W.N. DANNILIN, E.P. DRUZHININA: Akad. Nauk. UdSSR. Uralsk. Filial, Swerdlowsk (1966).

(43) Kane P.F.: Anal. Chem. 38 (1966) No. 3. 29A.

(44) KLUG O.: Reinststoffanalytik. (Tagungsber Dresden 1965), 2 (1966) 505.

(45) DETWILER D.P. and W.M.FOX: Metals 7, Trans. AIME, (1955) 203.

(46) MILENIN, E.S. and V.P. AVERYANOVA: Inform. Gos. Inst. Redkikh Metal. A (1959) 121.

(47) ZIMMERMANN, W.: Science. 119. 411 (1954)

(48) RICHARDS, T.W.: Nature, 177 (1956) 182

(49) A gallium zónás tisztítása. Technológiai leírás. Fémipari Kutató Intézet. 1978. Bp.

(50) GEBAUHR, W.: Ger. Pat. 1.013.075 (1955).

(51) GOLDSMITH, N., A MAYER and L. VIELAND. Less-Common METALS, 4 (1962) 564.

(52) PECHINEY Pat. 1.200.885 (1959).

(53) PLUST, H.G.: Ger. Pat. 1.015.632 (1958) und 1.022.012 (1958).

(54) Siemens Ger. Pat. 1.013.075 (1958).

(55) BROWN BOVERI, A.G. Ger. Pat. 1.047.447 (1958).

(56) SOLYMÁR, K., és DR. SOMOSI, I.: Fémipari Kutató Intézet Közleményei VI. 1963.

(57) CHUD TATEMONO CO. LTD. 6.935.471 sz. francia szabadalom

(58) DR. SOMOSI I., DR. TÓTH B., BOROS, J., és VITÉZ, J.: AA-814 sz. magyar szabadalmi bejelentés, illetve 4.0122.298 sz. USA szabadalom.

(59) M.F. LANDI. La Metallurgia Italiana, No. 7. (1967). 505-511.

(60) P. de la Breteque, M. BEERLI: 202.202 sz. svájci szabadalom (1972).

(61) OSWALD, Z., SKUTECZKY, E., DR. ZÁMBO, J., és DR. TÓTH B.: Fémipari Kutató Intézet Közleményei V. Bp. 1961.

(62) DR. TÓTH, B.: Kandidátusi értekezés. Bp. 1965.

(63) DR. SOMOSI, I.: III. Országos Ritkafém Ankét. (Hozzászólás).

(64) DR. SOMOSI, I. és PAIS Z.: VEAB pályázat. 1977.

Veszprémi Nyomda