

## Ługowanie glinianów $C_{12}A_7$ i $CA_2$ w roztworze sody

## Extraction of calcium aluminates – $C_{12}A_7$ and $CA_2$ in sodium carbonate solutions

### 1. Wstęp

We współczesnej technice zarówno wodorotlenek glinu, jak i tlenek glinu, znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Należą do nich hutnictwo aluminium, produkcja soli glinu, ceramika specjalna, nośniki katalizatorów itp. Przemysł aluminiowy w Polsce obejmuje: hutę w Koninie, w której prowadzona jest produkcja aluminium z importowanego tlenku glinu i zakład przerobu wieloskładnikowych złomów w Skawinie. Równocześnie ze względu na szczególne właściwości glinu i jego stopów obserwujemy stały wzrost zapotrzebowania na ten surowiec.

Jedną z metod produkcji tlenku glinu z surowców nieboksytowych, opracowaną w Polsce przez pracownika AGH prof. Jerzego Grzymka i wprowadzoną do praktyki przemysłowej w 1954 roku w cementowni w Groszowicach koło Opola jest metoda spiekowo-rozpadowa (1-3). W spieku uzyskiwanym w tej metodzie glin występuje w formie glinianu wapniowego  $C_{12}A_7$ . Wodorotlenek glinu uzyskuje się ługując spiek słabymi roztworami sody, a następnie poddając roztwór działaniu gazowego  $CO_2$ .

Badania przeprowadzone przez B. Weryńskiego oraz Z. Konik (4) wykazały, iż glin bardzo dobrze ługuje się słabymi roztworami sody gdy występuje on w formie glinianów wapniowych;  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ) i  $CA$  ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ). Ługowanie zależy także od składu ziarnowego ługowanych próbek (5).

W celu dokładniejszego zbadania wpływu składu fazowego spieku na przebieg procesu ługowania oraz wyznaczenia kinetyki procesu podjęto próbę zbadania wpływu temperatury i czasu na stopień wyługowania glinu z otrzymanych laboratoryjnie spieków  $C_{12}A_7$  i  $CA_2$  ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ). Badania z zakresu kinetyki objęły: dopasowanie numeryczne wybranego modelu matematycznego do danych pomiarowych, wyznaczenie stałych szybkości reakcji i pozornej energii aktywacji procesu.

### 2. Preparatyka i charakterystyka materiałów wyjściowych

W celu uzyskania glinianów wapniowych:  $CA_2$  i  $C_{12}A_7$  zastosowano mieszaninę  $CaCO_3$  i  $Al(OH)_3$  o odpowiednim stosunku stechiometrycznym. Odważone substraty ucierano w moździerzu agatowym, a następnie prażono w tyglach platynowych w temperaturze

### 1. Introduction

In contemporary technology both aluminum hydroxide and alumina have been widely used in many industrial branches: in aluminum metallurgy, aluminum salts technology, special ceramic materials, catalyst-bearing systems production and others. The aluminum industry in Poland covers the metallurgical plant in Konin and the aluminum containing multi-component wastes processing plant in Skawina. Because of special properties of alumina and alumina containing alloys, a continuous growth of demand for the aluminum raw materials is observed.

Among the ways of alumina production, the so-called sintering - self-disintegration alumina technology, based upon the non-bauxite raw materials, was invented in Poland by Professor Jerzy Grzymek of University of Science and Technology (AGH). This method was introduced into industrial use in 1954 in the cement plant Groszowice (1-3). In this method alumina is present in the sinter as  $C_{12}A_7$ . Aluminum hydroxide is leached out from the sinter by means of weak sodium carbonate solutions and then by the use of gaseous  $CO_2$ .

Weryński and Konik found out (4) that the extraction by the use of weak sodium carbonate solutions is very effective when Al is bound in calcium aluminates, such as  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ) and  $CA$  ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ). The extraction yield is dependent also on the fineness of material (5).

In this work the experiments consisting in the determination of temperature and time parameters on the yield of extraction were carried out in order to characterize more precisely the mechanism and kinetics of alumina extraction. The calcium aluminates  $C_{12}A_7$  and  $CA_2$  ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ) were produced in the laboratory. The kinetic studies covered the numerical fitting of the selected mathematic model to experimental data, determination of the reaction rate constants as well as the calculation of the apparent activation energy of the process.

### 2. Materials and sample preparation

The calcium aluminate  $CA_2$  and  $C_{12}A_7$  were synthesized from the mixtures of  $CaCO_3$  and  $Al(OH)_3$  of the stoichiometric composition. The initial materials were homogenized in the laboratory agate

1350°C przez 10 godzin, przy czym proces ten powtarzano trzykrotnie. Otrzymane spieki ponownie ucierano w moździerzu i wykonano ich analizę rentgenowską. Otrzymano rentgenogramy zawierające wyłącznie linie syntezy faz. Przykładowy rentgenogram  $C_{12}A_7$  pokazano na rysunku 1.

### 3. Ługowanie glinu z faz $C_{12}A_7$ i $CA_2$

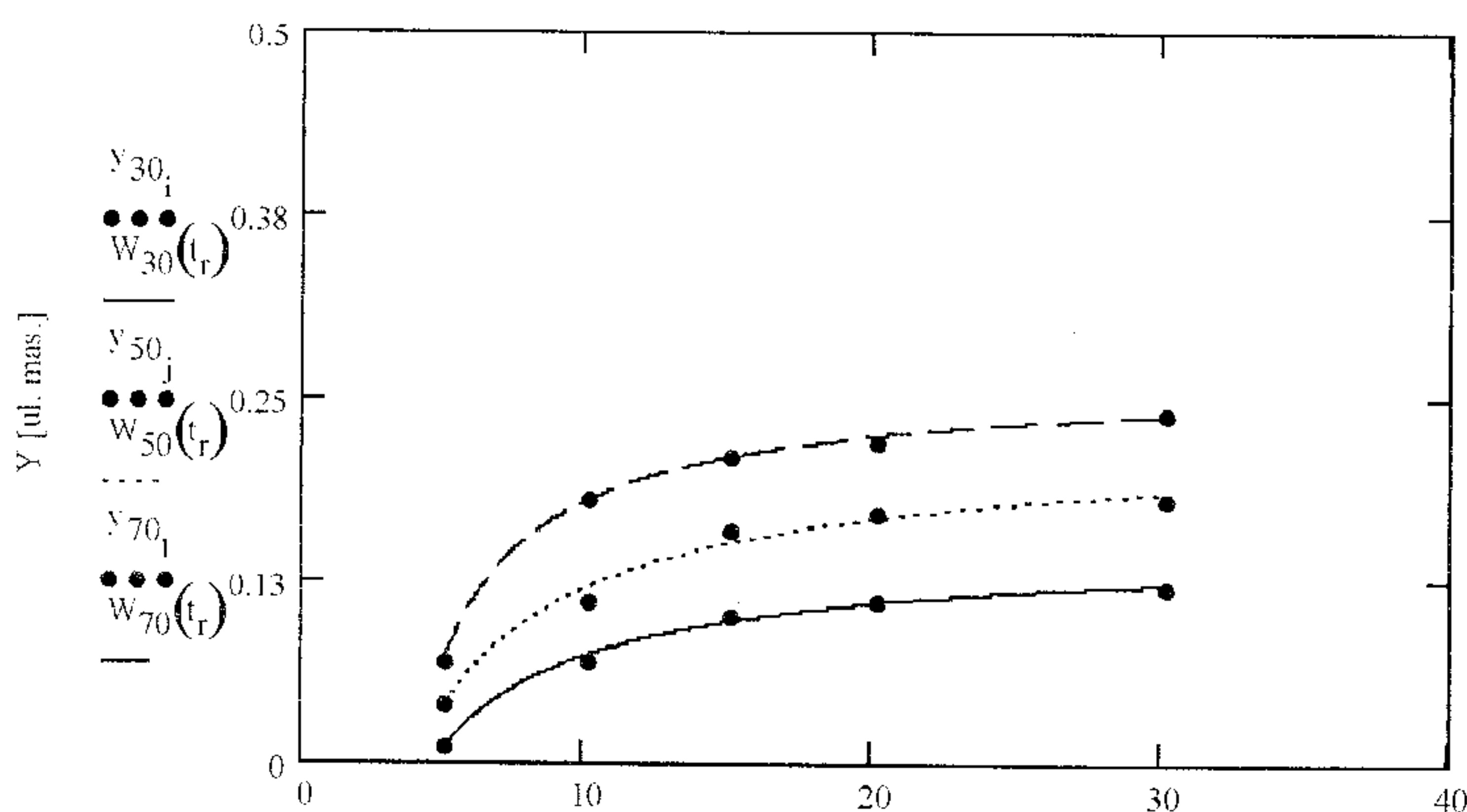
Uzyskane gliniany wapniowe rozdrabniano przez godzinę w młynku kulowym. Tak przygotowane próbki w ilości 1 g poddawano ługowaniu roztworem sody o stężeniu 120 g/l przy stosunku fazy stałej do cieczy 1 g/10 ml. Proces ługowania prowadzono w zbiorniczku szklanym wyposażonym w mieszadło, przy czym szybkość mieszania wynosiła 600 obr/min.

Otrzymany ług sączono przez średni sączek i oznaczono zawartość glinu metodą wersenianową wobec 3,3' dimetylonafitydiny jako wskaźnika redox (6). Uzyskane wyniki podano w tabelicy 1.

Sporządzono wykresy zależności stopnia wyługowania od czasu w danej temperaturze dla  $CA_2$  i  $C_{12}A_7$  (rysunki 2, 3). Do otrzymanych doświadczalnie wartości dopasowano funkcję Weibull'a mającą postać:  $Y = a - b \exp(-c \cdot t^d)$ , jako najlepiej opisującą uzyskane wyniki.

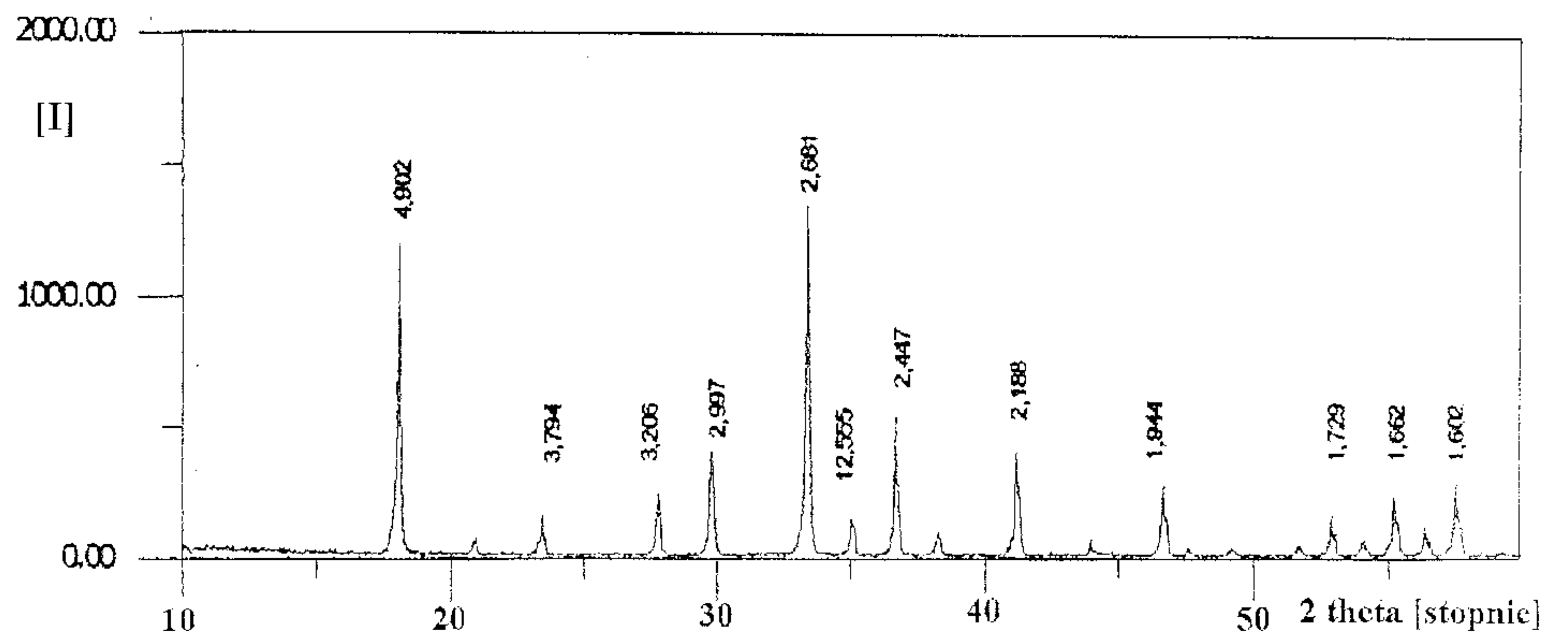
Jak wynika z krzywych proces ulega po pewnym czasie spowolnieniu, a następnie znacznemu zahamowaniu. W miarę postępu reakcji zwiększa się ilość  $CaCO_3$ , który osadza się na ziarnach. Przebieg krzywych prawdopodobnie wykazuje, że warstwa  $CaCO_3$  ma początkowo luźną budowę, co umożliwia dyfuzyjny transport jonów, który jednak staje się coraz wolniejszy.

Przebiegi krzywych na rysunkach 2 i 3 są podobne. Za każdym razem obserwujemy znaczny wpływ temperatury i czasu na ługowanie glinu. Wpływ temperatury jest szczególnie widoczny w pierwszych kilkunastu minutach procesu. Stopień wyługowania glinu z  $CA_2$  jest mały, dochodzi jedynie do 24% po 30 min w 70°C. Znacznie większe ilości glinu wyługowano z  $C_{12}A_7$  – 87% po 30 min w 70°C. Krzywa dla  $C_{12}A_7$  pokazuje, że powolne zahamowanie procesu nastąpiło już po 15 minutach w temperaturze 30° i 50°C



Rys. 2. Zależność stopnia wyługowania glinu z  $CA_2$  od czasu w temperaturach: - 30, --- 50, - - - 70°C

Fig. 2. Yield of aluminum extraction from  $CA_2$  vs. time and temperature: - 30, --- 50, - - - 70°C



Rys. 1. Rentgenogram  $C_{12}A_7$

Fig. 1. XRD pattern of  $C_{12}A_7$

Tablica 1 / Table 1

WYNIKI ŁUGOWANIA UZYSKANE DLA  $CA_2$  I  $C_{12}A_7$  W TEMPERATURACH 300, 500 I 70°C

RESULTS OF ALUMINUM EXTRACTION FROM THE  $CA_2$  AND  $C_{12}A_7$  AT TEMPERATURES 300, 500 AND 70°C RESPECTIVELY

t min	Y ułamek masowy Al w roztworze Y mass fraction of Al in the solution					
	$CA_2$			$C_{12}A_7$		
	30°C	50°C	70°C	30°C	50°C	70°C
5	0,01	0,04	0,07	0,16	0,33	0,5
10	0,07	0,11	0,18	0,36	0,57	0,7
15	0,1	0,16	0,21	0,47	0,66	0,72
20	0,11	0,17	0,22	0,52	0,71	0,85
30	0,12	0,18	0,24	0,60	0,74	0,87

mortar and subsequently heated in platinum crucibles at 1350°C for 10 hours; this operation was repeated three times. The sinters produced in such a way were ground in a mortar and subjected to the XRD examination. On XRD patterns only the peaks attributed to the aluminate phases are present. The XRD pattern of  $C_{12}A_7$  is shown in figure 1 as an example.

### 3. Extraction of aluminum from $C_{12}A_7$ and $CA_2$

The calcium aluminate sinters were ground for 1 hour in a ball mill. The 1 g samples of material produced in this way were subjected to the extraction using the sodium carbonate solution of concentration 120 g/l, at a solid-to-liquid ratio of 1 g/10 ml. The reaction was held in the glass vessel equipped with a stirrer rotating at 600 rotations/min.

The produced leachate was filtered through the mean filter. Aluminum concentration was determined by the versenate method, in the presence of 3,3' dimethyl-naphthydiny as reduction-oxidation indicators (6). The results are given in table 1.

The extraction yield vs. time for  $CA_2$  and  $C_{12}A_7$  was plotted for every temperature of the process (figures 2, 3). The Weibull's function: was fitted to the experimental data, as a function well compatible with them.

As it can be concluded from the plots, the process becomes slower after some time, and then hampers significantly. As the reaction runs, the amount of  $CaCO_3$  precipitating on the grains

oraz po 5 minutach w temperaturze 70°C. Dalszy przebieg procesu ma mały wpływ na stopień wylugowania. W przypadku CA<sub>2</sub> znaczne zahamowanie procesu można zauważyć po 15 minutach, niezależnie od temperatury.

#### 4. Kinetyka procesu lugowania

Według M. Wójcika (7) najlepiej opisuje szybkość reakcji lugowania glinu z glinianów wapniowych równanie Ginstlinga - Brounsztejna, które można opisać wzorem:

$$\frac{dY}{dt} = k_{GB} \cdot \frac{(1-Y)^{1/3}}{1-(1-Y)^{1/3}},$$

gdzie:

$dY/dt$  – szybkość lugowania wyrażona w ułamku masowym·min<sup>-1</sup>,

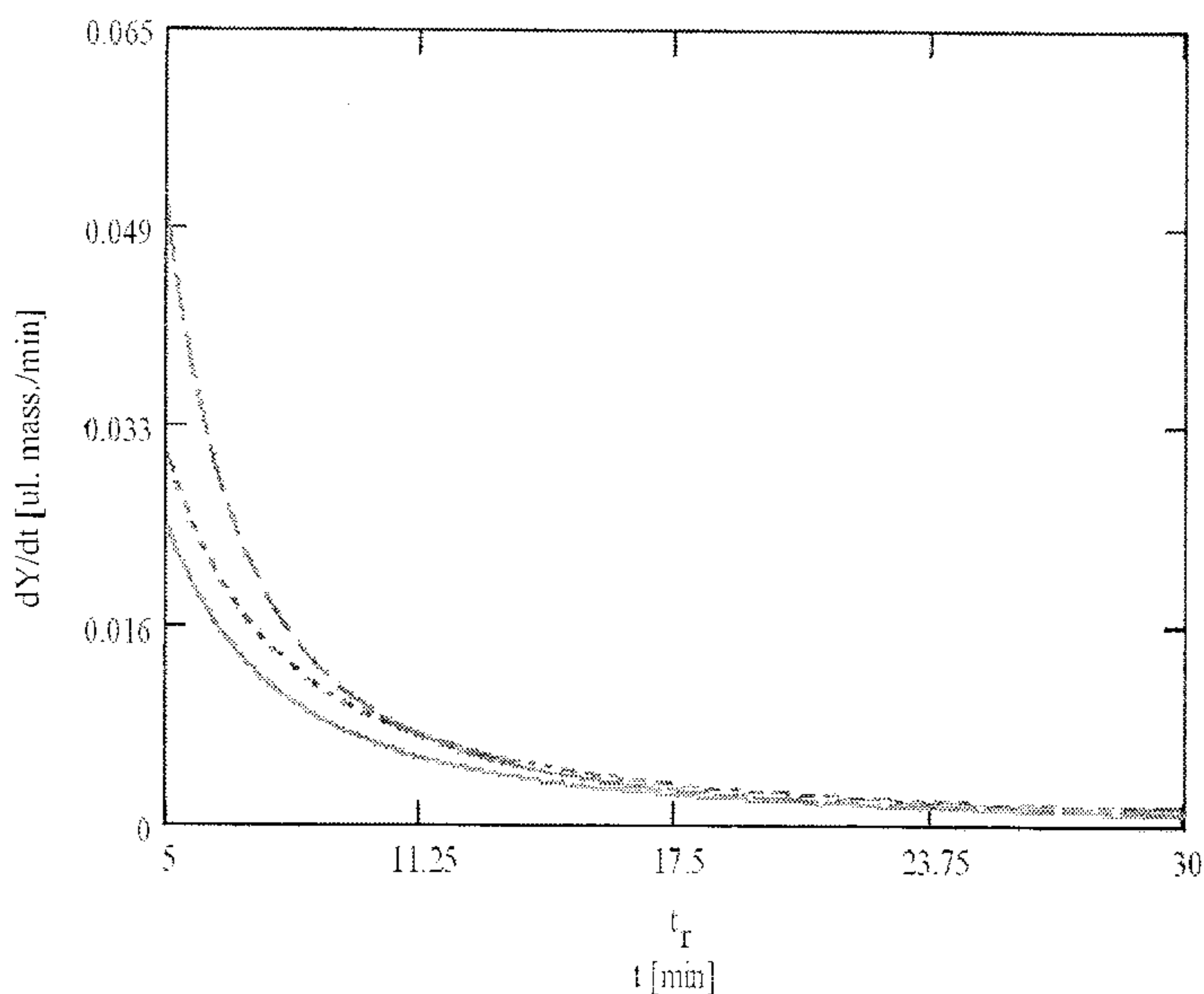
$\Delta c$  – różnica stężeń glinu w fazie stałej i w cieczy po czasie  $t$  wyrażona w ułamkach masowych,

$k_{GB}$  – stała szybkości procesu lugowania, min<sup>-1</sup>.

Równanie Ginstlinga–Brounsztejna (8) zakłada powstanie warstwy stałego produktu AB na powierzchni reagującego substratu A, a transport jonów odbywa się dyfuzyjnie. Reakcja na granicy faz jest dużo szybsza niż transport jonów, zatem obserwowana szybkość reakcji jest determinowana przez szybkość dyfuzji. Transport jonów B do powierzchni ziaren zachodzi szybciej niż dyfuzja w warstwie produktu AB, a więc stężenie substratu B na granicy faz B/AB jest stałe. Natomiast na granicy faz AB/A jest równe zero na skutek szybko zachodzącej reakcji.

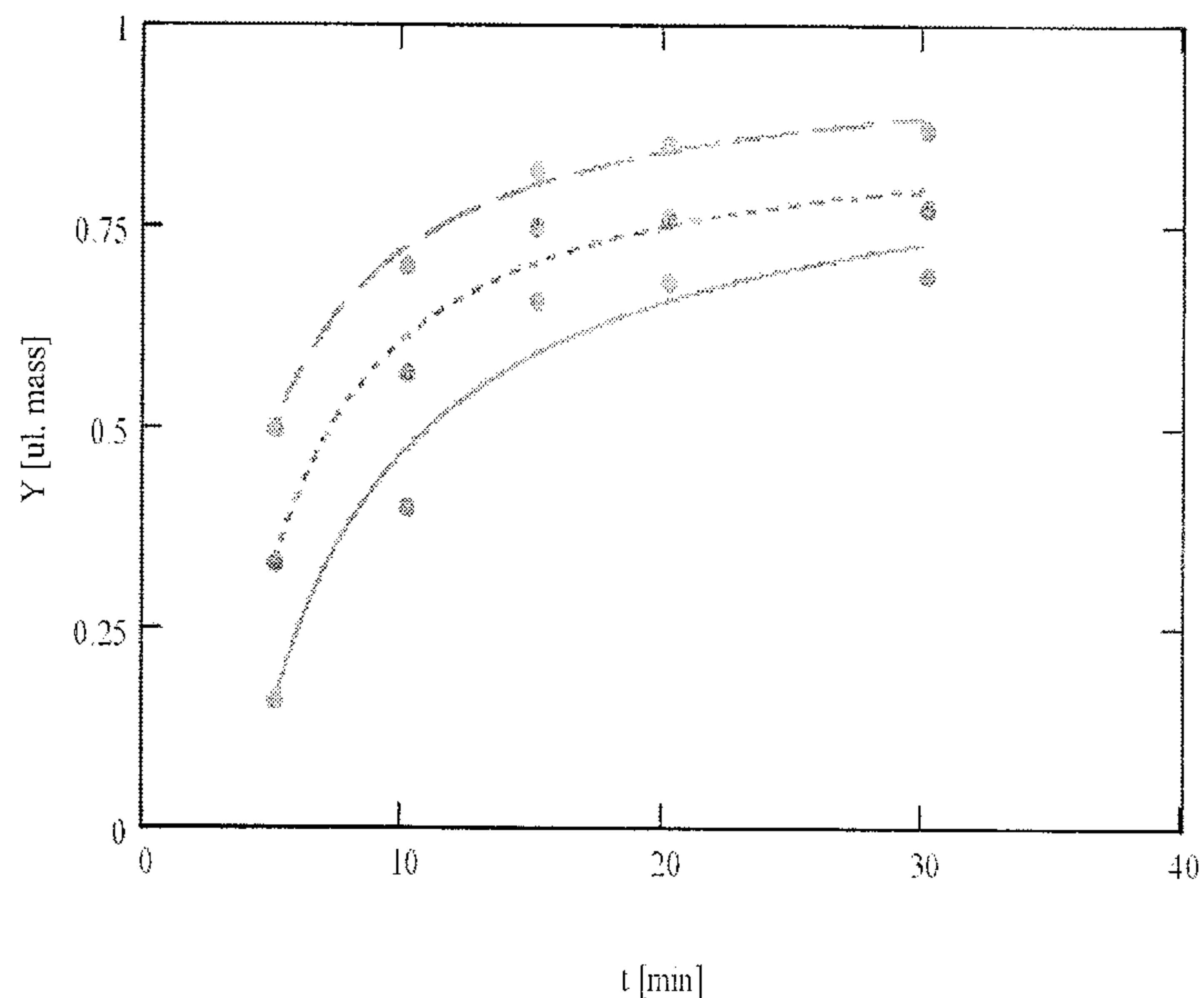
Aby wyznaczyć stałą szybkości procesu uzyskane wyniki pomiarowe opisano funkcją Weibulla, a następnie wykorzystując parametry dopasowania wyznaczono numeryczną pochodną (rysunki 4 i 5), która obrazuje zmianę szybkości procesu w czasie.

Na podstawie uzyskanych wykresów szybkości lugowania od czasu odczytano szybkości procesu w czasie, w którym prowadzone były pomiary stopnia wylugowania.



Rys. 4. Zależność szybkości lugowania glinu z CA<sub>2</sub> od czasu w temperaturach: - 30, ---- 50 i - - - 70°C

Fig. 4. Yield of aluminum extraction from CA<sub>2</sub> vs. time and temperature: - 30, ---- 50 and - - - 70°C



Rys. 3. Zależność stopnia wylugowania glinu z C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> od czasu w temperaturach: - 30, ---- 50, - - - 70°C

Fig. 3. Yield of aluminum extraction from C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> vs. time and temperature: - 30, ---- 50, - - - 70°C

augments. From the course of curves it can be presumed that the CaCO<sub>3</sub> layer shows a loose structure at the early age and this promotes the transport of ions by diffusion but this process becomes slower with time.

The courses of curves in figures 2 and 3 are similar. In both cases we can notice a substantial influence of time and temperature on the yield of alumina extraction. The effect of temperature is particularly visible in the first minutes of extraction. The yield of alumina extraction from CA<sub>2</sub> is low, reaches only 24% after 30 min of processing at 70°C. A significantly higher amount of aluminum is leached out from C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> – 87% after 30 min at 70°C. The curve for C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> reveals a slight hindering of the process as early as after 15 min at temperature 300 and 50°C, as well as after 5 min, at 70°C. Further on, the yield of extraction is less affected. In case of CA<sub>2</sub> a significant hindering of the process can be observed after 15 min, regardless of the temperature.

#### 4. Kinetics of extraction

According to Wójcik (7), the best formula for the rate of aluminum extraction from calcium aluminates is that of Ginstling-Brounshtein, which is as follows:

$$\frac{dY}{dt} = k_{GB} \cdot \frac{(1-Y)^{1/3}}{1-(1-Y)^{1/3}},$$

where:

$dY/dt$  – rate of aluminum extraction given as mass fraction·min<sup>-1</sup>,

$\Delta c$  – difference between aluminum concentration in the solid and liquid phase after time  $t$ ; given in mass fractions,

$k_{GB}$  – reaction rate constant for extraction, min<sup>-1</sup>.

The Ginstling-Brounshtein (8) equation assumes the formation of a solid layer of the product AB on the surface of reactant A; the transport of ions occurs by diffusion. The reaction in the interfacial zone is much faster than the transport of ions, therefore the rate of

Wykreślono zależność  $\ln((dY/dt)/\Delta c)$  od  $\ln((1-Y)^{1/3}/(1-(1-Y)^{1/3}))$  oraz dopasowano do otrzymanych punktów prostą o nachyleniu równym stałej szybkości reakcji w danej temperaturze. Zależności te pokazano na rysunkach 6, 7.

Na podstawie powyższych wykresów wyznaczono stałe szybkości procesu ługowania. Wyniki podano w tabelicy 2.

Znając stałą szybkości procesu na podstawie równania Arrheniusa:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

wyznaczono pozorną energię aktywacji procesu. W tym celu uzyskane wartości stałej szybkości reakcji naniesiono na wykres  $\ln(k)$  od  $1/T$  i przez punkty poprowadzono prostą. (rysunek 8).

Następnie na podstawie wzoru:

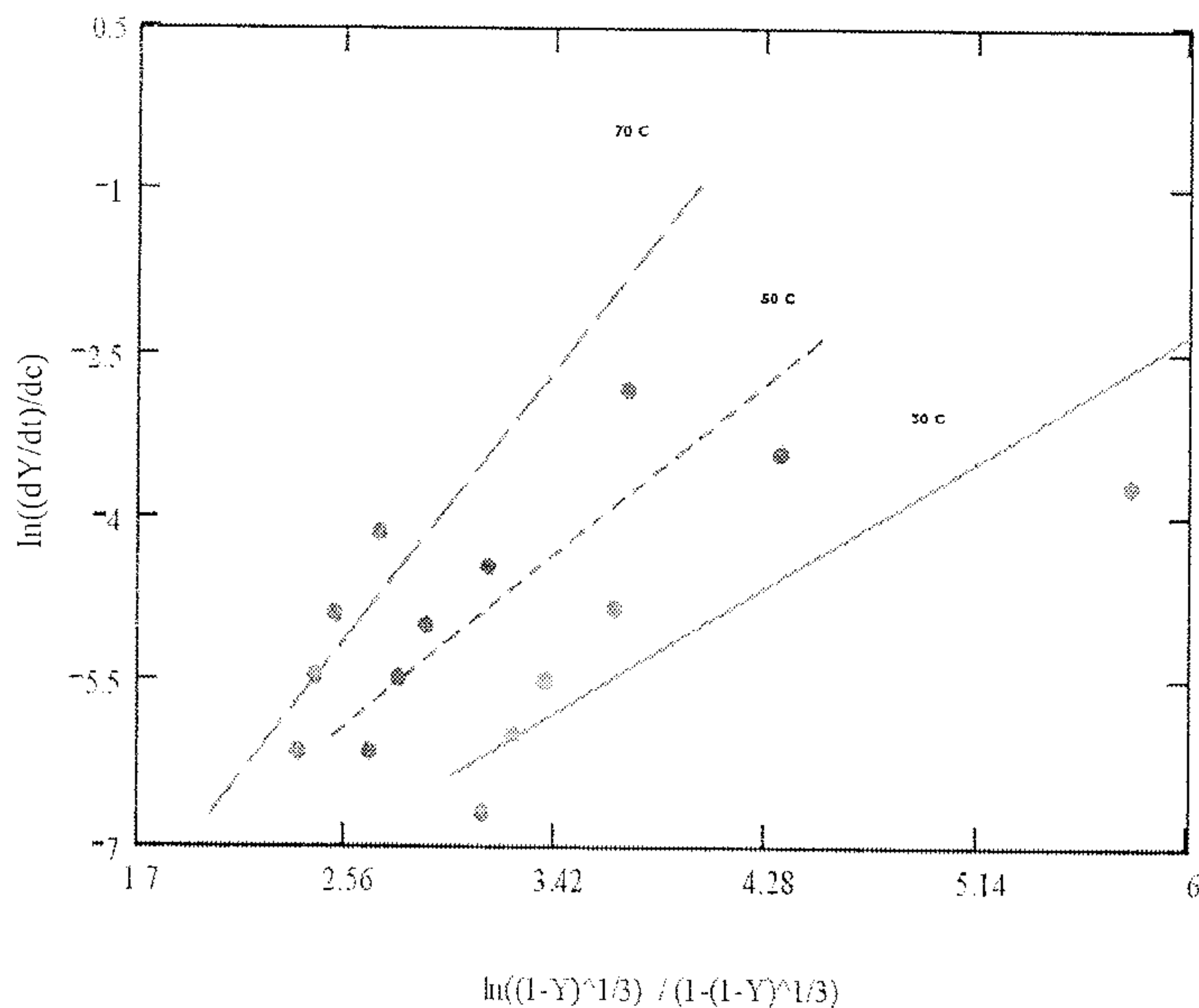
$$\frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R}$$

wyznaczono pozorne energie aktywacji dla  $CA_2$  i  $C_{12}A_7$ ; wyniki zestawiono w tabelicy 3.

## 5. Wnioski

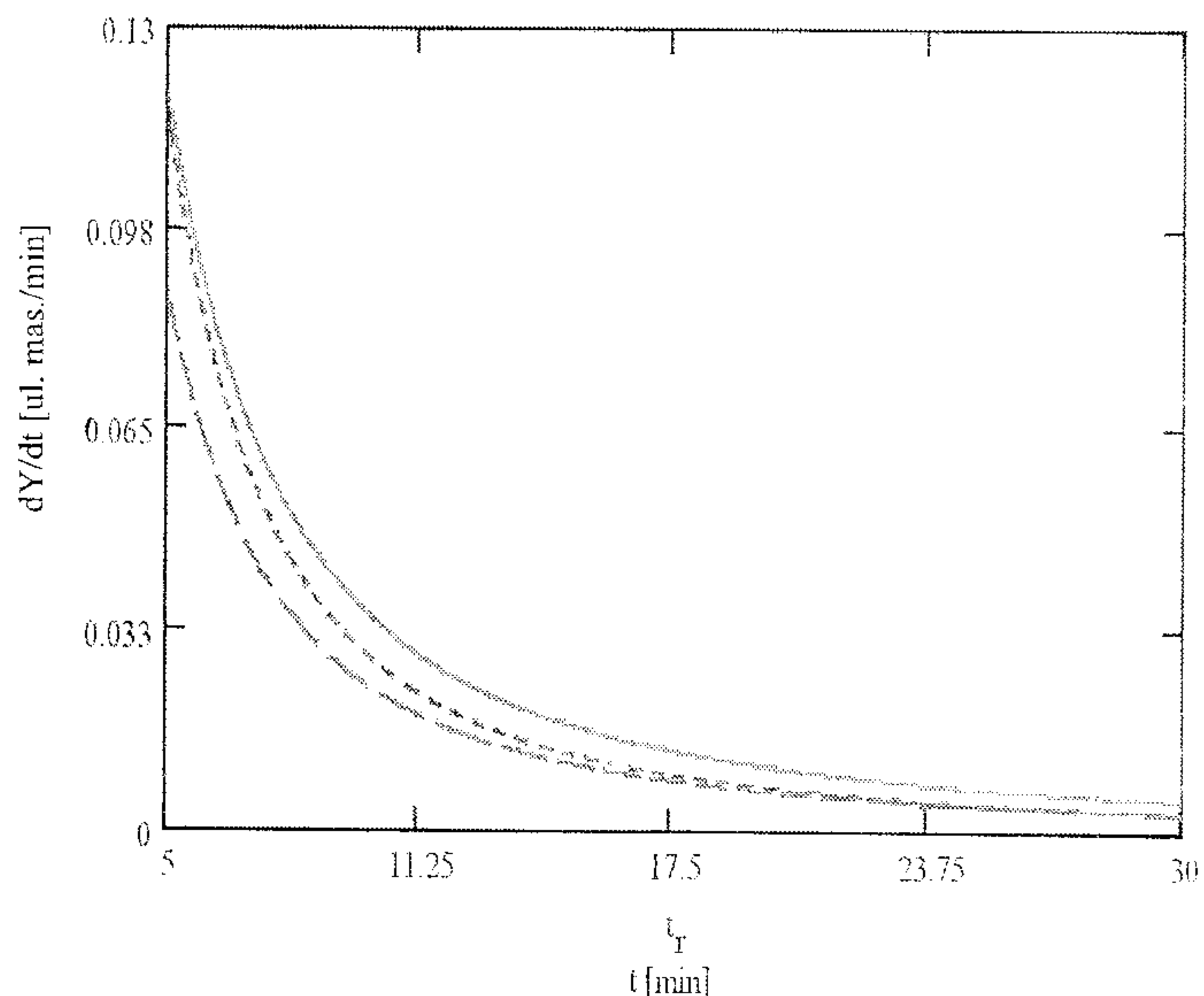
Przeprowadzone badania ługowania glinu z glinianów wapniowych  $CA_2$  i  $C_{12}A_7$  roztworem sody wykazały, że glin ługuje się szybciej z  $C_{12}A_7$  niż z  $CA_2$ . Stopień wyługowania w temperaturze  $70^\circ C$  wynosi około 87%. Znacznie mniejszy stopień wyługowania obserwujemy w przypadku  $CA_2$  i wynosi on w tych warunkach tylko 24%. Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że pył samorzpadowy do produkcji tlenku glinu powinien zawierać duże ilości  $C_{12}A_7$ , oraz że niepożądana faza  $CA_2$  powinna występować w niewielkich ilościach. Dla wyjaśnienia trzeba dodać, że w spieku przemysłowym występuje również faza  $CA$ , która według danych literaturowych ługuje się szybciej od  $CA_2$ .

Na podstawie wykresów zależności stopnia wyługowania od czasu można założyć, że reakcja jest limitowana przez dyfuzję re-



Rys. 6. Punkty pomiarowe ługowania  $CA_2$  i proste opisujące równanie Ginstling'a-Brounsztejna

Fig. 6. Experimental points corresponding to aluminum extraction from  $CA_2$  and straight lines corresponding to Ginstling-Brounshtein equation



Rys. 5. Zależność szybkości ługowania glinu z  $C_{12}A_7$  od czasu w temperaturach: - 30, ---- 50 i - - - 70°C

Fig. 5. Yield of aluminum extraction from  $C_{12}A_7$  vs. time and temperature: - 30, ---- 50 and - - - 70°C

Tablica 2 / Table 2

STAŁE SZYBKOSCI PROCESU W RÓŻNYCH TEMPERATURACH DLA  $CA_2$  I  $C_{12}A_7$

RATE CONSTANTS FOR THE  $CA_2$  AND  $C_{12}A_7$  EXTRACTION PROCESS

T, °C	k, 1/min	
	$CA_2$	$C_{12}A_7$
30	1,363	2,323
50	1,831	3,499
70	2,88	3,711

observed reaction is determined by the diffusion rate. The transport of ions B toward the surface of grains occurs faster than the diffusion in the layer of product AB and that is why the concentration of B reactant in the area of B/AB interfacial zone is constant. At the same time in the area of AB/A interfacial zone it is equal to zero as a consequence of the reaction occurring very quickly.

In order to find the reaction rate constant of the process, the experimental data were described using the Weibull's function, and subsequently using the parameters of fitting, the numeric derivative was determined (figures 4 and 5). This derivative shows the reaction rate changes with time.

The detailed values of rates corresponding to the particular extraction yields measurements were found, based upon the extraction rate vs. time plots.

The relation  $\ln((dY/dt)/\Delta c)$  vs.  $\ln((1-Y)^{1/3}/(1-(1-Y)^{1/3}))$  was plotted and a straight line was fitted to the obtained points, with the slope corresponding to the reaction rate constant at a given temperature. These relationships are shown in figures 6, 7.

The rate constants for the extraction process were determined basing upon the plots presented above. The results are given in table 2.

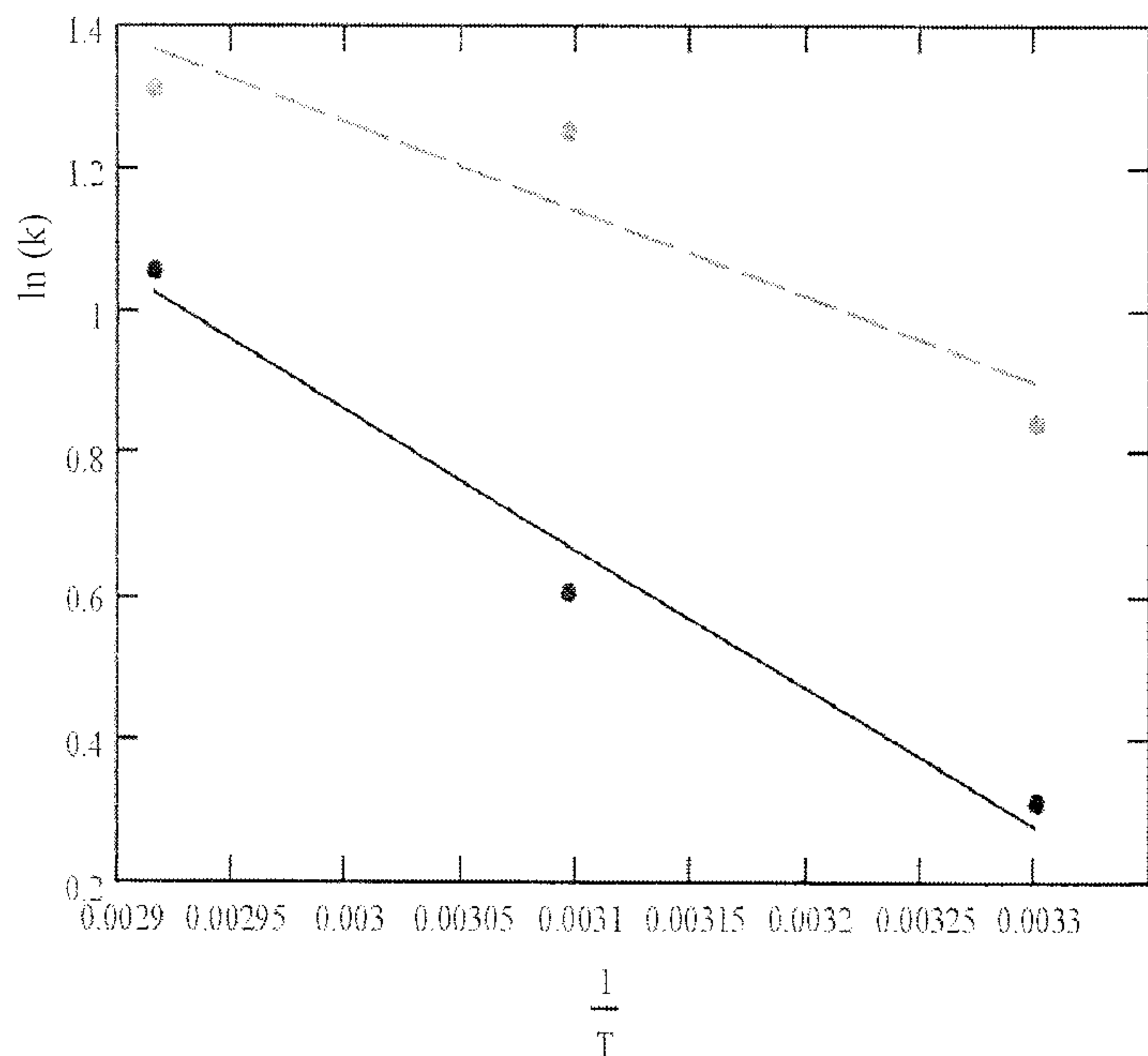
According to the Arrhenius equation for the reaction rate constant:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Tablica 3 / Table 3

POZORNA ENERGIA AKTYWACJI REAKCJI  $CA_2$  I  $C_{12}A_7$  Z  $Na_2CO_3$   
 APPARENT ACTIVATION ENERGY FOR  $CA_2$  AND  $C_{12}A_7$  REACTION WITH  $Na_2CO_3$

Faza / Phase	$E_a, kJ/mol$
$CA_2$	16,16
$C_{12}A_7$	10,12



Rys. 8. Zależność  $\ln(k)$  od  $1/T$  dla: -  $CA_2$  i - - -  $C_{12}A_7$

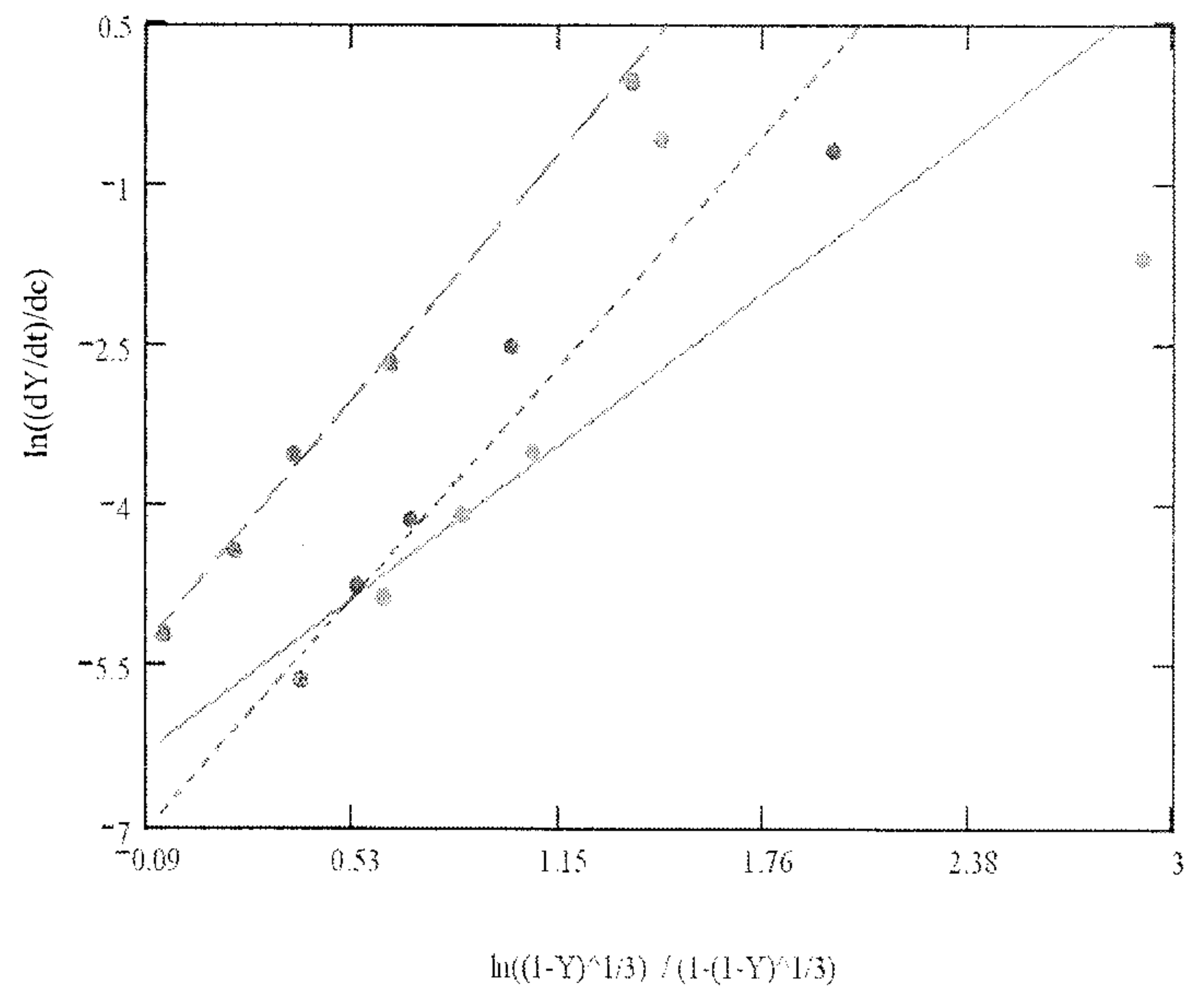
Fig. 8.  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  for: -  $CA_2$  and - - -  $C_{12}A_7$

agentów przez tworzącą się na powierzchni ziaren warstwę węglanu wapnia. Model dyfuzyjny Ginstlinga-Brounsztejna bardzo dobrze opisuje punkty pomiarowe, co stanowi potwierdzenie założonej tezy.

Tworząca się na ziarnach warstwa produktów węglanowych nie jest w każdym przypadku jednakowa. Jej grubość i mikrostruktura zależą od temperatury i czasu prowadzenia procesu. W wyższej temperaturze tworzy się ona dość szybko, nieco później pojawia się w temperaturze niższej.

## Literatura \ References

1. J. Grzymek, Patent polski nr 43444. Sposób wytwarzania wysokosprawnego cementu portlandzkiego przy jednoczesnym otrzymywaniu tlenku glinu jako produktu ubocznego. Warszawa 1960.
2. J. Grzymek, Patent polski nr 41976. Sposób wytwarzania wysokosprawnego cementu portlandzkiego przy jednoczesnym otrzymywaniu tlenku glinu jako produktu ubocznego. Warszawa (patent niepublikowany), 1960.
3. J. Grzymek, Patent polski nr 43443. Sposób wytwarzania samorozpadowego klinkieru krzemianu dwuwapniowego lub materiałów zawierających go. Warszawa 1960.
4. B. Weryński, Z. Konik, Ługowanie glinu z glinianów wapniowych. Cement-Wapno-Gips 1 (1980).
5. B. Weryński, Z. Konik, Ługowanie glinu z różnych frakcji ziarnowych samorozpadowego spieku. Cement-Wapno-Gips 8-9, 223 (1980).
6. J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna 2, Chemiczne metody analizy ilościowej. PWN, 1998.
7. M. Wójcik, Wpływ temperatury i ultradźwięków na szybkość procesu ługowania glinu z glinianów wapnia i tworzenie się warstw produktów węglanowych. Praca doktorska, AGH, Kraków 2002.
8. A.M. Ginstling, B.I. Brounsztejn, Ž.prikl.chim. 23, 1249 (1950).



Rys. 7. Punkty pomiarowe ługowania  $C_{12}A_7$  i proste opisujące równanie Ginstling'a-Brounshtein'a

Fig. 7. Experimental points corresponding to aluminum extraction from  $C_{12}A_7$  and straight lines corresponding to Ginstling-Brounshtein equation

the apparent activation energy of the process was determined. For this purpose the values of reaction rate constants were plotted as  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  and a straight line was put between them (figure 8).

Subsequently, starting from the formula:

$$\frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R}$$

the apparent activation energies for  $CA_2$  and  $C_{12}A_7$  extraction were determined; the results are listed in table 3.

## 5. Conclusions

The studies of aluminum extraction from calcium aluminates  $CA_2$  and  $C_{12}A_7$  using sodium carbonate solution revealed that aluminum could be leached out more effectively from  $C_{12}A_7$  than from  $CA_2$ . The extraction yield at temperature  $70^\circ C$  is about 87%. A significantly lower extraction yield is observed in case of  $CA_2$ ; it is not higher than 24% at the same parameters of the process. Basing on this, one can conclude that the calcium aluminate type  $C_{12}A_7$  should be the main component of the self-disintegration powder used in alumina production and that the undesirable  $CA_2$  phase should occur in small amounts, if any. It should be pointed out that the  $CA$  phase occurs in the industrially produced sinter and this phase is better leachable than  $CA_2$ .

Basing on the plots illustrating the extraction yield vs. time one can assume that the reaction rate is limited by diffusion of reactants through the calcium carbonate layer formed on the surfaces of aluminate grains. The Ginstling-Brounshtein diffusion model is very well compatible with the experimental points and the assumed mechanism is proved consequently.

The calcium carbonate layer formed on the surfaces of aluminate grains is not homogenous. Its thickness and microstructure are affected by time and temperature of the process. At higher temperature this layer appears earlier while at lower temperature it is observed later.