

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**A Bayer-féle timföldgyártás során képződő melléktermékek  
reaktív komponenseinek képződési és semlegesítési folyamatai,  
valamint adszorbensként történő felhasználásuk**

**Kása Eszter**

**TÉMAVEZETŐ:**

**Dr. Sipos Pál**  
Egyetemi tanár



**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi és Informatikai Kar  
Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék  
Kémia Doktori Iskola**

**Szeged 2025**

# DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

## 1. Bevezetés és célkitűzések

Az alumíniumiparban általában a Bayer-eljárás során a bauxitból alumínium-oxid keletkezik, majd a Hall-Héroult-elektrolízissel tiszta alumíniumot állítanak elő. Az előbbi folyamat melléktermékeként keletkezik, a mindenki által jól ismert vörösiszap, aminek magas pH-ja és nagy mennyisége számtalan katasztrófát okozott már világszerte. Bár az ipar és az akadémia komoly erőfeszítéseket tesz a vörösiszap mennyiségének csökkentése érdekében, még nem született meg egy globális, mindenki által elfogadható megoldás a problémára. Munkám során arra törekedtem, hogy megértsem a Bayer-eljárás során végbemenő folyamatokat, illetve feltérképezzem a melléktermékekben rejlő lehetőségeket.

Doktori munkám első részében különböző módon – kezeletlenül, mechanokémiai és/vagy termikus eljárással – előkészített kaolinitok oldódási kinetikáját vizsgáltam nátrium-aluminát-oldatban, amely összetételében az ipari Bayer-féle eljárásban használt oldatnak felel meg. Mivel a kaolinit a bauxit egyik fontos alkotóeleme, fizikai-kémiai jellemzői ipari szempontból meghatározóak. Különösen lényeges a kioldódott szilícium koncentrációja adott idő alatt, amely a kaolinit oldódásának, illetve az ebből keletkező szodalit képződésének sebességétől függ. A mechanokémiai kezelés például előnyösen módosíthatja a reakciókinetikát azáltal, hogy növeli a reaktív felületet és az aktív (savas) helyek számát, így elősegítve az alumínium- és szilíciumionok, valamint a hidroxidionok közötti kölcsönhatásokat és gyorsítva az oldódási folyamatot. Kísérleti eredményeim alapján a fizikai és kémiai átalakulások elsődleges hajtóerői a részecskék fragmentációja, delaminációja és az amorfizációval járó szerkezeti hibák megjelenése. Emellett az Al/Si–OH csoportok dehidroxileződése is érdemi mértékben járult hozzá ezekhez a változásokhoz.

A szodalit tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolta a kiindulási kaolinit jellege, valamint az aluminát-oldatban jelen lévő szennyeződések összetétele. A szodalitot szerves szennyezők jelenlétében is előállítottam, és az így kapott termék adszorpciós képességét vizsgáltam a Basic Violet 14 (BV14) festék molekulára vonatkozóan. A kristályszerkezetre, az infravörös spektroszkópiai jellemzőkre, a morfológiára és az elemi összetételre vonatkozóan nem tapasztaltam számottevő eltérést a különböző minták között. Ezzel szemben a fajlagos felületük jelentős különbséget mutatott, amely erős korrelációt jelez a szerves szennyezők teljes mennyiségével – akár a szodalit felületéhez kötődve, akár a szerkezet pórusaiban elhelyezkedve. Ugyanakkor a vizsgálatok nem mutattak egyértelmű kapcsolatot a szodalit képződése közben jelen lévő szerves szennyezők és az adszorbeált festékmennyiség között. A szodalit adszorpciós kapacitását összehasonlítva egy azonos célra alkalmazott zeolitéval,

## DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

megállapítottam, hogy a szodalit akár három-négyszer több BV14 megkötésére képes, annak ellenére, hogy fajlagos felülete jóval kisebb. Ebből arra következtethetünk, hogy az adszorpciós képesség nem a fajlagos felülettel, hanem nagyobb valószínűséggel a festékmolekulák és a pórusszerkezet méretbeli hasonlóságával van összefüggésben.

A disszertáció utolsó szakaszában a nagy tisztaságú trikálcium-aluminát-hidrát (TCA) előállítását vizsgáltam, olyan körülmények között, amelyek jellemzőek az alumíniumipari technológiákra. Az új szintetikus eljárással előállított TCA-t összehasonlítottam egy hagyományos módszerrel készített mintával, mely referenciaként szolgált munkám során. A fizikai és kémiai tulajdonságaikban nem találtam szignifikáns eltérést, és az oldhatóságuk is azonosnak bizonyult mind desztillált vízben, mind 1 M NaCl oldatban. Vizsgálataim kiterjedtek az 1 M HCl és a TCA közötti reakciómechanizmus tanulmányozására is, amely során egy új, irodalomban még nem publikált mechanizmust javasoltunk. Az eredmények szerint a TCA oldódását követően hidrokalumit (LDH) képződik, amelynek mennyisége a savkoncentráció növekedésével arányosan emelkedik. Semleges pH-nál ( $\text{pH} = 7$ ) azonban már csak alumínium-hidroxid jelenik meg szilárd fázisként.

Doktori munkám elsődleges célja az volt, hogy jobban megértsük az ipari körülmények között végbemenő folyamatokat, elsősorban a kaolinit beoldódására és a szodalit képződésére fókuszálva. Céлом volt feltárni a szodalit tulajdonságai és az oldódási folyamatok közötti kapcsolatot, hogy a végbemenő folyamatokat kontrollálni tudják az iparban, ily módon felgyorsíthatóvá és hatékonyabbá téve a Bayer-féle eljárást. Ugyanakkor, az így képződő szodalitban rejlő lehetőségeket is szerettem volna feltérképezni. Úgy gondolom, hogy munkám ezen részére még számos tanulmány épülhet, megvizsgálva az adszorpciót különböző átfolyásos reaktorokban, illetve kitérve az ipari méretekre történő felskálázást is.

A dolgozatom utolsó részét képező vörösiszap semlegesítés hatalmas feladatnak bizonyult, mely túlnyúlik egy doktori munka határain. Szerencsére a kutatócsoport több tagja is dolgozik rajta valamilyen formában, így remélem, hogy egy kerek munkának lehet része a trikálcium-aluminát-hexahidrát (TCA) semlegesítésére fókuszáló munkám. Itt főként az volt a céloom, hogy ipari körülmények között állítsak elő TCA-t, hogy olyan tulajdonságú anyagot vizsgáljak meg, amilyennel az iparban is találkozhatunk. A TCA pontos reakciómechanizmusának megismerése egyszerű savakkal jelenti az első lépést a teljes semlegesítési folyamat megismeréséhez.

## 2. Kísérleti módszerek

A szintézisek alapját az általam készített nátrium-aluminát-oldat képezte. Első lépésként előállítottam egy karbonátmentes, túltelített nátrium-hidroxid-oldatot. Ehhez NaOH pelyheket oldottam fel desztillált vízben, majd leszűrtem a keletkező  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  csapadékot PTFE membránon keresztül. Végül HCl oldattal standardizáltam egyszerű sav-bázis titrálással. Az így kapott túltelített oldatból 9 M-os NaOH oldatot készítettem és ebben oldottam fel az alumínium granulátumokat, szén-dioxid pipát használva, hogy karbonátmentes maradjon a rendszer. Miután hozzáadtam az alumíniumot, és beállt az egyensúly, leszűrtem az oldatot és meghatároztam a pontos koncentrációját klasszikus titrálással. Az aluminát-oldat végső koncentrációja a szodalit előállítása során 2,6 M NaOH és 1,9 M of  $[\text{AlOH}_4]^-$ , míg a trikálcium-aluminát szintézisekor 3,4 M NaOH és 4,6 M  $[\text{AlOH}_4]^-$  volt.

A szodalitok az előszilikátmentesítést imitáló oldódási kísérletek termékei voltak. A munka során egy saját tervezésű PTFE reaktort használtam, mely ellenállt a magas pH-nak és hőmérsékletnek. Első lépésként,  $95 \pm 0.5^\circ\text{C}$ -ra melegítettem az aluminát-oldatot, majd folyamatos keverés közben hozzáadtam a nátrium-szulfátot (0,05 M) és a nátrium-karbonátot (0,2 M), majd a 0,09 M kaolinitet is. Bizonyos kísérletekben egyéb adalékanyagok is hozzá lettek adva, utánaozva az iparban is jelenlévők szerves szennyezőanyagokat. A hatórás reakciót követően leszűrtem a reaktorban lévő diszperziót, mostam desztillált vízzel, és levegőn kiszáritottam,  $60^\circ\text{C}$ -on.

A trikálcium-aluminát-hexahidrát előállítása során kalcium-oxidot adtam az aluminát-oldathoz a saját tervezésű reaktorban, szintén  $95 \pm 0.5^\circ\text{C}$ -on. A reakció ezúttal négy óra alatt végbement, majd ezt a diszperziót is szűrtem, desztillált vízzel mostam, és a keletkezett iszapot  $\text{N}_2$  atmoszféra alatt szárítottam. Egy másik, már publikált receptet követve elkészült egy másik trikálcium-aluminát-hexahidrát is, amit referenciaként használtam. Ez a módszer a trikálcium-alumínium-oxid hidratálásán alapszik, és megtalálható az irodalomban.

Az általam előállított szilárd anyagok jellemzése végett több vizsgálati módszert is alkalmaztam, illetve bizonyos esetben alkalmaztunk (tekintve, hogy nem tudtam minden műszeren személyesen én mérni):

- A röntgen-diffraktometriás (XRD) mérések elvégzéséhez egy Rigaku MiniFlex II type Röntgen diffraktométert használtam.
- A kristályok morfológiáját pásztázó elektron-mikroszkópiával (SEM) vizsgáltuk, egy Hitachi S-4700 pásztázó elektron mikroszkópot használva. A gép tartalmazott egy beépített Röntec QX2 spektrométert, ami lehetővé tette az elemtérképek készítését is.
- Az IR spektrumokat egy BIO-RAD Digilab Division FTS-65A/896FT-IR

## DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

spektrofotométerrel vettem fel, DRS technikával, referenciaként KBr-ot használtam.

- A víz és szervesanyag tartalmat egy Hiden Analytical, HPR-20 EGA tömegspektrométerrel csatolt termogravimetriás műszerrel (Discovery TGA) vizsgáltuk.
- A fajlagos felületet egy BELCAT-A műszerrel határoztuk meg, míg a savasságot egy TCD által tudtuk meghatározni, mérve a deszorbeált  $\text{NH}_3$  mennyiségét.
- A teljes szerves szén (TOC) tartalmat egy NDIR detektorral felszerelt Analytik Jena N/C 3100 műszerrel mértük.
- A dinamikus fényszórást egy Malvern NanoZS műszerrel mértem, híg diszperziókat készítve a szilárd anyagokból.
- A PZC meghatározásához és úgy általánosan a diszperziók pH-jának meghatározásához egy SenTix H üvegelektrodot használtam.

Az oldatok szilícium, alumínium és nátrium koncentrációját egy Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES DUO spektrométerrel mértük meg. A festékoldatokat Analytik Jena Specord 210 Plus UV-Vis spektrofotométerrel mértem le, hogy követni tudjam a szilárd anyagok adszorpciós hatékonyságát. A potenciometriás titrálásokat egy Metrohm 888 Titrando segítségével végeztem el, InLab Expert Pro-ISM kombinált pH elektródot használva.

### 3. Új tudományos eredmények

**T1. Igazoltuk, hogy a különböző eredetű kaolinitek oldódási kinetikáját a Bayer-eljárásra jellemző körülmények között több fizikai és kémiai paraméter együttesen befolyásolja. Ezek közül kiemelt szerepe van a fajlagos felületnek, a teljes pórustérfogatnak, a primer részecskék aggregációs állapotának, valamint a Lewis-savas felületi pontok számának.**

Az oldódási kinetika nem köthető a kaolinitek egyetlen tulajdonságához, csakis több paraméter változtatásával finomhangolható a folyamat. Tehát, a nagyobb fajlagos felület és teljes pórustérfogat gyorsítja a beoldódást, de csak abban az esetben, ha közben nem csökken jelentősen a Lewis-savas felületek száma.

**T2. Elsőként mutattuk ki, hogy az őrléssel létrejövő új fázis jelenléte gyorsítja a kaolinitek oldódását. Az előkezelések hatására a különböző fizikai-kémiai jellemzőkkel rendelkező kaolinitek oldódási kinetikája hasonló lefutásúvá válik, mivel ezek a kezelések hasonló módosulásokat idéznek elő a tulajdonságaikban.**

Az eredmények alapján az amorf metakaolinit képződése felgyorsítja az oldódást, és egységesíti a szodaliképződés folyamatát. A kristályszerkezet amorfizációja, a részecskék delaminálódása és dehidratációja nemcsak felgyorsítja a reakciót, de a beoldódott Si(IV) mennyisége is megnő az alumínát-oldatban, függetlenül a kaolinit kezdeti tulajdonságaitól. Továbbá, azt is megállapítottuk, hogy az előkezelések, nevezetesen az őrlés és a hőkezelés sorrendje rendkívüli fontossággal bír a kaolinit oldódási kinetikájának szempontjából. A beoldódott szilícium mennyisége tovább növelhető, ha először őrljük, majd kalcináljuk a mintát.

**T3. Megállapítottuk, hogy az őrlés hatására delaminált és fragmentált kaolinitek az alumíniumipar jellemző körülményei között pillanatszerűen oldódnak. A dehidroxilezés megnövelte a maximálisan beoldódó szilícium mennyiségét az oldatban. Dimetil-szulfoxid interkalálásával sikerült gyengíteni a rétegek közötti hidrogénkötéseket, ezáltal elősegítve a delaminációt és az oldódást.**

A kaolinit oldódását befolyásoló tényezők feltérképezésének érdekében sikeresen interkaláltunk dimetil-szulfoxidot a rétegek közé. Az interkaláció hasonló hatást ért el, mint a mechanokémiai kezelés vagy a kalcinálás 500°C-on: elősegítette az oldódás közbeni delamináció folyamatát, mivel meggyengítette a rétegeket összekötő hidrogénhidas kötéseket.

- T4. Kísérleti úton igazoltuk, hogy az általunk előállított szodalit adszorpciós kapacitása a Basic Violet 14 festékmolekulával szemben meghaladja a referenciaként használt zeolitét. A fokozott hatékonyság a szodalit felületén jelenlévő nagyobb mennyiségű hidroxil(át)-csoportnak tulajdonítható, amely kölcsönhatásba lép a festékmolekula protonált aminos csoportjával.**

Mindkét adszorbens, a szodalit és a zeolit, felületén hidroxil(át)-csoportok vannak, melyek a PZC feletti pH-n elektrosztatikus vonzás és hidrogénhidas kötések hatására kötik meg a molekulákat. Az elméleti számítások alapján a szodalit felületén lényegesen több kötőhely található, így valószínűleg emiatt hatékonyabb adszorbense a Basic Violet 14-nek. A nagy festékmolekula esetén a zeolit nagyobb fajlagos felülete nem érvényesül, mert az adszorbeátum nem jut be a pórusokba.

- T5. Igazoltuk, hogy a szodalit szintézise során jelen lévő szerves komponensek (pl. karbonsavak) hatással lehetnek a végtermék adszorpciós tulajdonságaira. Bizonyos esetekben a karboxilátcsoportok felületi megkötődése révén növelhető az adszorpciós hatékonyság.**

A TOC mérések eredményei alapján a szerves vegyületek benne maradtak a szodalitokban. A további vizsgálati módszerek kimutatták, hogy le is csökkentették a minták fajlagos felületét, ami nem volt negatív hatással az adszorpciós hatékonyságra. Ugyanakkor, a felületen megkötődött karboxilátcsoportok egyes esetekben még pozitívan is hatnak a szorpcióra. a SOD-NaPAC: 40 mg/g-al többet köt meg, mint az adalékanyagmentes szodalit.

- T6. Feltártuk a hidratált trikálcium-aluminát és sósav közötti reakció mechanizmusát. Elsőként bizonyítottuk, hogy  $\text{pH} \approx 11$  körül réteges kettőshidroxid (hidrokalumit) képződik, amely sósav hatására fémkloriddá alakul. Megállapítottuk, hogy savas közegben a nátrium-klorid koncentrációjának növelésével gyorsítható az alumínium-hidroxid oldhatósági egyensúlyának kialakulása.**

Az általunk feltárt reakciómechanizmus alapja, hogy a semlegesítés során a TCA először réteges kettőshidroxiddá alakul, mielőtt teljesen átalakul  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -á. Megfigyeltük, hogy szintézis módszertől függetlenül ez a reakciómechanizmus írja le a semlegesítést és 6 ekvivalens sav kell a TCA teljes semlegesítéséhez. A közegnek fontos szerepe van a reakcióban, a NaCl oldat koncentrációjának növelésével jelentősen csökken az egyensúly beállításához szükséges idő a savas tartományban.

## 4. Tudományos publikációk

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10069343  
h-index: 5

### Az értekezés alapját képező tudományos közlemények:

1. **Eszter Kása**, Ivett Petri, Márton Szabados, Áron Ágoston, András Sági, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, András Stirling, Pál Sipos, Bence Kutus, *Utilization of desilication products as efficient adsorbents for the removal of basic fuchsin*. Journal Of Hazardous Materials, 480 (2024) 136234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136234>. D1, IF<sub>2024</sub>: 11.3; number of independent citations: 2.
2. **Eszter Kása**, Yvette Szabó, Márton Szabados, Zsolt Kása, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Pál Sipos, Bence Kutus, *The neutralization of tricalcium aluminate hexahydrate and its spontaneous transformation into Friedel's salt, a layered double hydroxide*. Cement And Concrete Research, 177 (2024) 107414. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107414>. D1, IF<sub>2024</sub>: 13.1; number of independent citations: 5.
3. **Eszter Kása**, Kornélia Baán, Zsolt Kása, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, István Pálkó, Pál Sipos, Márton Szabados, *The effect of mechanical and thermal treatments on the dissolution kinetics of kaolinite in alkaline sodium aluminate solution under conditions typical to Bayer desilication*. Applied Clay Science, 229 (2022) 106671. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106671>. Q1, IF<sub>2024</sub>: 5.8; number of independent citations: 5.
4. **Eszter Kása**, Márton Szabados, Kornélia Baán, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz, Bence Kutus, István Pálkó, Pál Sipos, *The dissolution kinetics of raw and mechanochemically treated kaolinites in industrial spent liquor – The effect of the physico-chemical properties of the solids*. Applied Clay Science, 203 (2021) 105994. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105994>. Q1, IF<sub>2024</sub>: 5.8; number of independent citations: 9.

Értekezéshez kapcsolódó ΣIF=36.0

### Az értekezéshez közvetlenül nem kapcsolódó közlemények:

1. Zsolt Kása, Enikő Bárdos, **Eszter Kása**, Tamás Gyulavári, Lucian Baia, Zsolt Pap, Klara Hernadi, *Myth or reality? A disquisition concerning the photostability of bismuth-based photocatalysts*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10 (2022) 107624. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107624>. Q1, IF<sub>2024</sub>: 7.2; number of independent citations: 3.
2. Zsolt Kása, **Eszter Orbán**, Zsolt Pap, Imre Ábrahám, Klára Magyari, Seema Garg, Klara Hernadi, *Innovative and Cost-Efficient BiOI Immobilization Technique on Ceramic Paper—Total Coverage and High Photocatalytic Activity*. Nanomaterials, 10 (2020) 1959. <https://doi.org/10.3390/nano10101959>. Q1, IF<sub>2024</sub>: 4.3; number of independent citations: 13.
3. Bence Kutus, Csilla Dudás, **Eszter Orbán**, Alexandru Lupan, Amr AA Attia, István Pálkó, Pál Sipos, Gábor Peintler, *Magnesium(II) d-Gluconate Complexes Relevant to Radioactive Waste Disposals: Metal-Ion-Induced Ligand Deprotonation or Ligand-Promoted Metal-Ion Hydrolysis?* Inorganic Chemistry, 58 (2019) 6832. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00289>. D1 (Inorganic Chemistry)/Q1 (Chemistry), IF<sub>2024</sub>: 4.7; number of independent citations: 7.
4. Lucian Baia, **Eszter Orbán**, et al., *Preparation of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge*. Materials Science In Semiconductor

## DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Processing, 42 (2016) 66. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.042>. Q2, IF<sub>2024</sub>: 4.6; number of independent citations: 38.

**Értekezéshez nem kapcsolódó ΣIF=20.8**

**Az összes tudományos publikáció hatástényezője ΣΣIF=56.8**

### Konferenciakiadványokban megjelent közlemények:

**Eszter Kása**, Yvette Szabó, Judit Papp, Márton Szabados, Bence Kutus, Pál Sipos, *Synthesis, characterization and dissolution of bauxite residue (BxR) components relevant to acid neutralization - overview on a bottom-up study conducted at University of Szeged*. Conference Proceedings of the 12th International Alumina Quality Workshop, 2024.

Zsolt Kása, **Eszter Orbán**, Zsolt Pap, Imre Ábrahám, Mohit Yadav, Seema Garg, Klara Hernadi, *Effect of the different BiOI immobilization technique on the coverage of ceramic paper and the photocatalytic activity*. Progressive Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry: Monograph Series of the International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry, 2019.

**Eszter Orbán**, Márton Szabados, Bence Kutus, István Pálinkó, Pál Sipos, *Comparison of kaolinites from different sources*. Progressive Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry: Monograph Series of the International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry, 2019.

### Az értekezéshez kapcsolódó konferenciárszvételek:

**E. Kása**, I. Petri, M. Szabados, B. Kutus, P. Sipos, Modified sodalite with O-type additives for efficient removal of basic fuchsine dye from aqueous solutions, 18th European Student Colloid Conference, Szeged, 2022.

**E. Kása**, M. Szabados, B. Kutus, P. Sipos, Neutralization of tricalcium aluminate hydrates with hydrochloric acid, 20th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes, Instituto Politécnico de Bragança, Portugália, 2022.

**E. Kása**, B. Kutus, P. Sipos, The synthesis and neutralization of hydroxysodalite, 28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2022.

**Kása E.**, Szabó Y., Szabados M., Kutus B., N. Bellahsen, Sipos P., A trikalcium-aluminát előállítása ipari körülmények között és semlegesítési folyamatainak feltérképezése, 55. Komplexkémiái Kollokvium, Debrecen, 2022.

**E. Kása**, M. Szabados, P. Sipos, Mechanochemical activation of kaolinite to manipulate the dissolution kinetics of the solid, 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2021.

**E. Kása**, Zs. Kása, M. Szabados, P. Sipos, Neutralization of tricalcium aluminate with various acids, Interdisciplinary Doctoral Conference, Pécs, 2021.

### Egyéb konferenciárszvételek:

Társszerzője 15 külföldi és hazai konferencián bemutatott előadásnak.

Társszerzője 15 külföldi és hazai konferencián bemutatott poszternek.