

Application Note AN-PAN-1034

Analisi dei liquori di alluminato Bayer mediante titolazione termometrica online

Il processo Bayer è il metodo utilizzato per raffinare l'allumina dal minerale di bauxite, poiché la fusione dell'alluminio direttamente dall'allumina è molto più efficiente in termini di costi ed energia. In questo processo si creano «liquori di allumina» digerendo ad alte temperature la bauxite frantumata con CaO e NaOH. Inoltre, il CaO causticizza il carbonato che si forma nella soluzione alcalina dalla degradazione organica e dalla CO₂ assorbimento dall'atmosfera. Le contaminazioni vengono rimosse in varie fasi del processo e il liquore viene filtrato dai cristalli di

allumina prima di essere riciclato di nuovo alla fase di digestione. Prima che il liquido esaurito possa essere riutilizzato, è necessaria una determinazione delle concentrazioni di idrossido totale («caustico»), carbonato e allumina.

Questa Application Note di processo è incentrata sul monitoraggio online delle concentrazioni totali di idrossido, carbonato e allumina nei liquidi di alluminato tramite titolazione termometrica con il 2060 TI Process Analyzer o il 2035 Process Analyzer - Thermometric di Metrohm Process Analytics.

INTRODUZIONE

L'alluminio è usato ovunque: nelle automobili, nelle biciclette, nelle lattine di bibite, nelle pentole e si trova anche nella maggior parte degli antitraspiranti, ma non si trova allo stato naturale. L'alluminio è un metallo di base reattivo ed è principalmente raffinato dal minerale di bauxite, che contiene circa il 60% di allumina (Al_2O_3). Fondere l'alluminio direttamente dalla bauxite sarebbe estremamente costoso a causa del suo alto punto di fusione.

Il processo Bayer è stato sviluppato alla fine del XIX

secolo per estrarre l'allumina dalla bauxite, poiché l'allumina purificata è molto più facile da fondere e questo ciclo è ancora utilizzato dalla maggior parte delle raffinerie di allumina oggi. Il minerale di bauxite deve essere macinato finemente per aumentare la superficie e quindi miscelato con liquore esaurito pulito, calce (CaO) e soda caustica (NaOH). Questo impasto liquido viene digerito ad alte temperature sotto pressione per diverse ore (Figura 1).

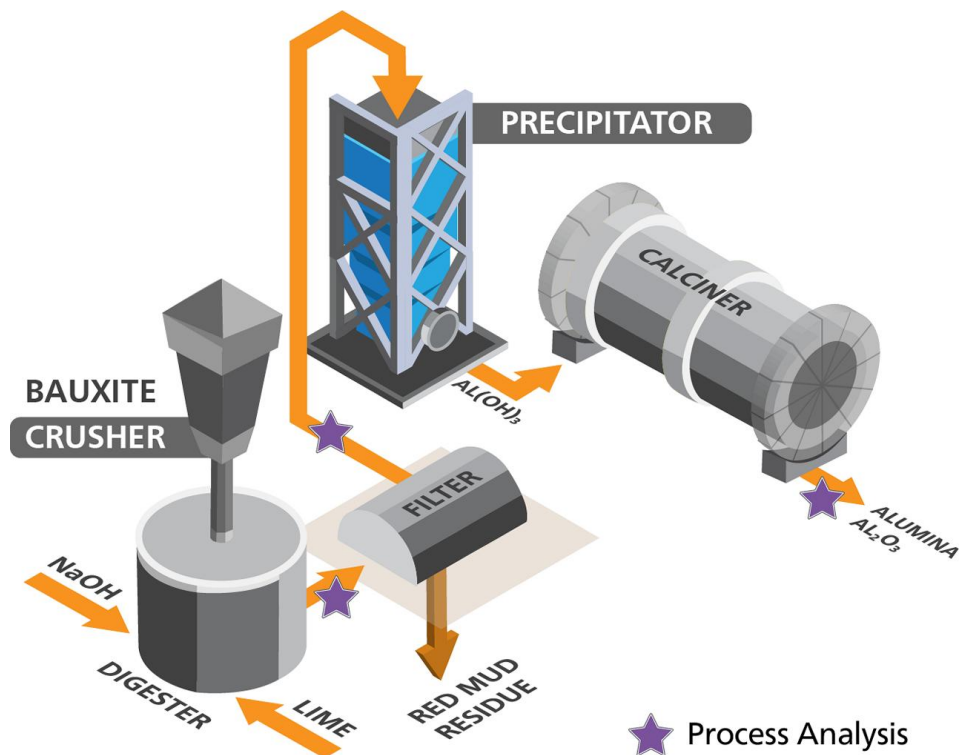


Figure 1. Diagramma del processo Bayer con stelle che notano le aree in cui è possibile integrare la titolazione termometrica online per l'analisi del processo.

La NaOH dissolve selettivamente l'allumina come alluminato di sodio (NaAlO_2). Il CaO viene aggiunto al liquore per causticizzare il carbonato (CO_3^{2-}) che entra nella soluzione attraverso la degradazione delle sostanze organiche nella bauxite e l'assorbimento di $\text{CO}_2(\text{g})$ presente nell'atmosfera. La causticizzazione di CO_3^{2-} produce OH- e precipita CaCO_3 , che possono poi essere rimossi insieme alle altre impurità e depositi insolubili. Dopo aver raffreddato il liquore di alluminato saturo [$\text{Al}(\text{OH})_4^-$], viene seminato con allumina pura per la cristallizzazione e il liquore digestivo viene filtrato. Il precipitato risultante viene lavato e riscaldato a circa 1000 °C per asciugarlo, formando una polvere che può essere ulteriormente raffinata in metallo di alluminio. Il liquore viene riciclato nuovamente alla fase di digestione, dopo la rimozione delle impurità e l'ulteriore arricchimento sia in CaO che in NaOH, ricominciando il ciclo. Esiste un rapporto di circa 4:1 tra la quantità di bauxite necessaria per produrre infine alluminio, il che significa che si forma una quantità significativa di sottoprodotti.

L'analisi della soluzione di alluminato in ricircolo è il compito analitico più importante nel controllo del processo Bayer. È necessaria una conoscenza accurata e precisa delle concentrazioni di idrossido totale («caustico»), carbonato e allumina per mantenere la

massima produttività di processo dai liquidi di alluminato supersaturato mantenendo le perdite di processo a livelli tollerabili.

La conoscenza della quantità di carbonato è necessaria per ottimizzare il funzionamento dei processi di rimozione del carbonato, nonché per regolarne il livello rispetto alla causticità richiesta del liquore.

Metrohm Process Analytics offre soluzioni online veloci e affidabili per l'analisi della **sostanza caustica**, **soda totale**, e **allumina** in liquori di alluminato Bayer mediante titolazione termometrica (**figura 2**). La titolazione termometrica è ideale per l'analisi del flusso di processo industriale. Questo metodo può essere utilizzato per un'ampia varietà di analisi di titolazione ed è adatto per gestire matrici di campioni aggressive grazie al robusto sensore termometrico. Il sensore non richiede praticamente alcuna manutenzione e poiché i punti finali vengono rilevati dalla seconda derivata della curva di temperatura della soluzione di titolazione, non è richiesta alcuna calibrazione. Inoltre, le titolazioni sono in genere rapide, portando a un'elevata produttività analitica. La titolazione termometrica è un risolutore di problemi per campioni difficili che non possono essere titolati potenziometricamente.

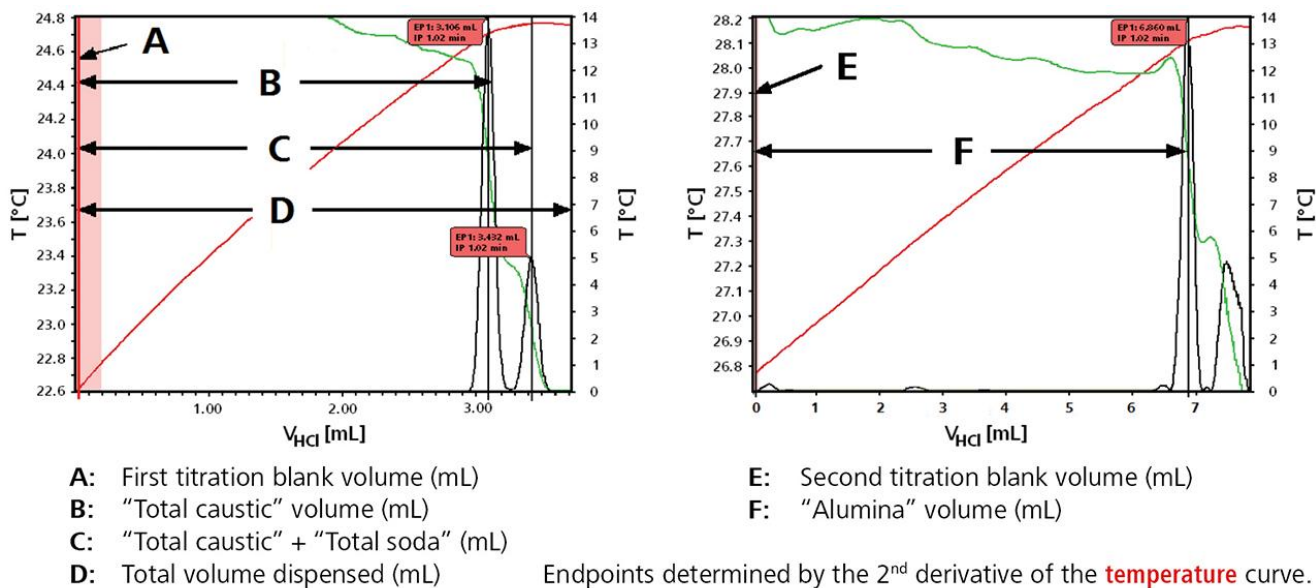
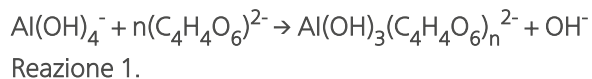


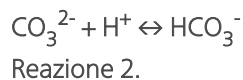
Figure 2. Grafici di titolazione termometrica dalla determinazione della sostanza caustica totale, della soda totale e dell''allumina da un campione di liquore di alluminato di sodio.

APPLICAZIONE

Il liquido di alluminato di sodio viene diluito con acqua deionizzata e complessato con tartrato di sodio e potassio, rilasciando una mole di idrossido per ogni mole di alluminato presente (Reazione 1).

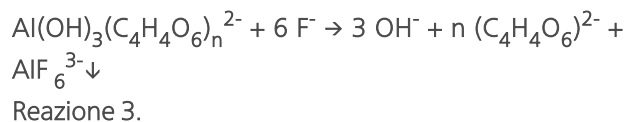


Il contenuto di idrossido totale del liquido (causa totale) e il contenuto di carbonato (soda totale) sono determinati mediante titolazione con HCl (Reazione 2).



La soluzione di fluoruro di potassio viene quindi aggiunta per distruggere il complesso di alluminotartrato, formando fluoruro di sodio e

alluminio di potassio insolubile e rilasciando tre moli di idrossido (determinato anche da HCl) per ogni mole di alluminato (Reazione 3).



Una seconda titolazione viene quindi eseguita automaticamente e immediatamente per determinare il contenuto di allumina. La caustica totale è definita come il contenuto totale di idrossido del liquido comprendente ioni idrossido non associati e uno ione idrossido dei quattro presenti nell'anione alluminato $[\text{Al(OH)}_4^-]$. La soda totale è definita come la somma del contenuto totale di caustica più il contenuto di carbonati del liquore.



Figure 3. Analizzatore di processo TI 2060 di Metrohm Process Analytics.



Figure 4. 2035 Analizzatore potenziometrico - Termometrico.

Tabella 1. Diversi parametri misurati online con titolazione termometrica durante il monitoraggio del processo Bayer.

Parametri	Gamma
Totale caustico	17–150 g/L (come Na ₂ O)
Soda totale	1–155 g/L (come Na ₂ O)
Allumina	17–170 g/L (come Al ₂ O ₃)

NOTE

Liquori altamente concentrati possono richiedere una dimensione del campione ridotta e quantità di titolante modificate per complessare efficacemente tutto l'alluminato con il reagente tartrato. Liquori molto diluiti possono essere titolati direttamente.

Vengono inoltre prodotte soluzioni di alluminato di sodio puro da utilizzare nella depurazione dell'acqua, nella fabbricazione della carta e delle zeoliti sintetiche; il metodo qui descritto è adatto anche per queste soluzioni.

CONCLUSIONE

Il 2060 TI Process Analyzer e il 2035 Process Analyzer - Thermometric di Metrohm Process Analytics non solo possono misurare la concentrazione di allumina, ma anche la concentrazione totale di idrossido e carbonato nei liquori di alluminato tramite titolazione

termometrica. Questo metodo è la soluzione preferita poiché è adatto per matrici aggressive, non richiede manutenzione del sensore ed è una tecnica di analisi altamente sensibile.

APPLICATION NOTES CORRELATE

[AN-PAN-1037 Misura in linea del numero di acidità \(AN\) negli oli con titolazione termometrica](#)
[Brochure: 2060 Process Analyzer – Massima flessibilità per le sfide più difficili nell'analisi dei processi](#)

[Brochure: 2035 Process Analyzer – Analizzatore multiuso per il monitoraggio online di processi industriali e acque reflue](#)

VANTAGGI PER LA TITOLAZIONE TERMOMETRICA NEL PROCESSO

- Rileva i disturbi del processo tramite analisi automatizzate
- Aumento della produttività del prodotto, riproducibilità, tassi di produzione, dosaggio di sostanze chimiche e redditività
- Diagnostica completamente automatizzata – allarmi automatici per quando i campioni sono fuori dai parametri delle specifiche



CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



2035 Process Analyzer - Termometrico

Il 2035 Process Analyzer per la titolazione termometrica esegue titolazioni automatizzate con un sensore di temperatura a risposta rapida e ad alta sensibilità. Invece del potenziale elettrochimico, il punto finale viene determinato tramite entalpia, cioè dal cambiamento di temperatura della soluzione durante la titolazione. La titolazione termometrica è di gran lunga il metodo di titolazione più robusto disponibile sul mercato ed è eccellente per applicazioni di processo online 24 ore su 24, 7 giorni su 7, come ad esempio il monitoraggio dei bagni di incisione. Non è necessaria la calibrazione del sensore e sono necessari meno passaggi di pulizia. Questa tecnica consente un'analisi rapida; le miscele acide, ad esempio, possono essere analizzate in meno di tre minuti.

La titolazione termometrica può essere utilizzata per una grande varietà di analisi di titolazione ed è particolarmente adatta per gestire matrici di campione aggressive grazie al robusto sensore termometrico. Il sensore non richiede manutenzione quando è sporco e altre interazioni indesiderate sono minime, non ci sono problemi di membrana o diaframma come con altri metodi di titolazione. La titolazione termometrica risolve i problemi con i campioni difficili che non possono essere titolati con la potenziometria ed è anche una tecnica preferenziale in situazioni in cui l'HF è presente nei campioni.



2060 Process Analyzer

Il 2060 Process Analyzer è un analizzatore chimico per via umida online adatto a innumerevoli applicazioni. Questo analizzatore di processo prevede un nuovo concetto di modularità che consiste in una piattaforma centrale, chiamata «armadio di base».

L'armadio di base è composto da due parti. La parte superiore contiene uno schermo tattile e un PC industriale. La parte inferiore contiene una parte flessibile a umido in cui è alloggiato l'hardware per l'analisi effettiva. Se la capacità di base della parte a umido non è sufficiente a risolvere le sfide delle vostre analisi, è possibile aggiungere all'armadio di base fino a quattro ulteriori armadi con parte a umido per garantire uno spazio sufficiente a risolvere le sfide anche delle applicazioni più impegnative. Gli armadi aggiuntivi possono essere configurati in modo tale da combinare ciascun armadio con parte a umido con un armadio per reagente con rilevamento del livello (non a contatto) integrato, in modo migliorare il tempo di funzionamento dell'analizzatore.

Il 2060 Process Analyzer permette di eseguire diverse tecniche chimiche per via umida: titolazione, titolazione Karl Fischer, fotometria, misurazione diretta e metodi di aggiunta standard.

Per soddisfare tutti i requisiti del progetto (o tutte le vostre esigenze), sono disponibili sistemi di condizionamento del campione, a garanzia di una soluzione per analisi robusta. Possiamo offrire qualunque sistema di condizionamento del campione, ad esempio sistemi di raffreddamento o riscaldamento, degassificazione e riduzione della pressione, filtraggio e tanto altro.