

Vörösiszap minták titrálási görbéinek vizsgálata

Research of titration curves of red mud samples

R. VÁRADI¹, I. SZÉKELY²

¹Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, MSc Hidrogeológus mérnöki hallgató, v.renata97@gmail.com

²Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Környezetgazdálkodási Intézet, tudományos segédmunkatárs, hgszi@uni-miskolc.hu

Absztrakt. A világ alumínium szükséglete egyre csak fokozódik, így az előállítás folyamata során létrejövő vörösiszap mennyisége is folyamatosan nő. A melléktermék gazdaságos feldolgozására már régóta folynak kutatások, de a minden szempontból megfelelő hasznosítási technológia ipari méretű megvalósítása még nem történt meg. A melléktermék felhasználása mellett, hogy csökkentené a környezeti elemek szennyezésének veszélyét, a benne található értékes fémek kinyerése szempontjából is célszerű lehet.

Abstract. The aluminium demand is increasing worldwide, so the amount of red mud, which produced during the production of aluminium, is constantly increasing, also. The researching of the economical processing of the by-product has been under way for a long time, but the industrial implementation of recovery technology, that is suitable in all aspects, has not yet been realized. The use of by-products, in addition to reduce the risk of contamination of environmental elements, may be useful for the recovery of valuable metals, which contained therein.

Bevezetés

Napjainkban világszerte a lerakott vörösiszap mennyisége folyamatosan gyarapszik, a világ alumínium szükségletének növekedése eredményeként. A már lerakásra került nagy mennyiségű melléktermék feldolgozhatóságára már régóta folynak kutatások, de gazdasági és technológiai szempontból egyaránt megfelelő hasznosítási eljárás ipari méretekben még nem valósult meg.

A vörösiszap hulladék helyett másodlagos nyersanyagként tekinthető, mivel stratégiai jelentőséggel bírhat egyes fémalkotóinak kinyerése, továbbá a feldolgozásával csökkenthető a környezetterhelés – hiszen kisebb terület szükséges a tároláshoz – illetve az esetleges víz-, talaj- és levegőszennyezés veszélye.

1. A vörösiszap keletkezése és jellemzése

A timföld az alumíniumgyártás alapanyaga. A bauxitok timfölddé való feldolgozásának legelterjedtebb módja a Bayer-eljárás, melynek alkalmazásával többféle melléktermék keletkezik. Ezek közül kiemelkedő jelentőségű mind összetételét, mind mennyiségét tekintve a vörösiszap. Fajlagosan 1,2-

1,3 tonna vörösiszap jön létre 1 tonna timföld előállításakor, melyet elsősorban a feldolgozott bauxit összetétele, valamint a Bayer-technológia paramétereinek változékonysága határoz meg. [1][2]

A lerakásra kerülő vörösiszap szemcseösszetételére a rendkívül finom szemcseméret a jellemző, amely a bauxit érc tulajdonságaiból, illetve az előkészítési folyamat részeként történő továbbörlésből adódik. A legfinomabb szemcsetartományt az alumínium- és vas-hidroxidok, oxihidroxidok és a gyártási műveletek során képződött alkáli-alumoszilikátok alkotják. Ezek a vegyületek adják a vörösiszap jelentős kolloid aktivitását méretük és felületi tulajdonságaik miatt. Ebből adódik a melléktermék gélszerű állaga, amely dinamikus erőhatásra viszont tixotrop tulajdonságúvá válik. Jellemzője emellett a nagy adszorpciós kapacitás és vízmegkötő képesség. [3][4]

A tározókban elhelyezett vörösiszap a maradék lúgtartalom, illetve a végbemenő átalakulási folyamatok miatt nagymértékben tartalmaz nátriumionokat. Ez okozza az újonnan lerakott gél 11-13 pH értékét, vagyis erősen lúgos kémhatású. Az idő előrehaladtával azonban az a tapasztalat, hogy a felszín közeli mintákban a pH 9-11 értékre csökken. Ez az úgynevezett gélöregedés, amelyet több fázisátalakulási folyamat magyaráz. Egyrészt a bauxit anyagközetből származó, valamint a technológiai műveletek során keletkező Fe(III)-hidroxid alakul át oxihidroxidokká, majd Fe(III)-oxidá (Fe_2O_3). A folyamat oka a vízvesztés, ami jellemzően a felszín közeli rétegekben hat, az időszakos kiszáradás miatt. A kémhatás csökkenésének további okozója a szén-dioxid és a maradék alumínátlúg reakciója, vagyis a lejátszódó karbonátosodás. [1][3]

2. A vörösiszap felhasználási lehetőségei

A vörösiszap hasznosításának alapvetően két módja lehetséges, melyet azonban számos tényező befolyásol, mint a lúgtartalom, a nedvességtartalom, a fázisviszonyok, a fajlagos felület, a szemcseméret, illetve az alkotó fémek és ritkafémek koncentrációja.

Az egyik hasznosítási esetben a vörösiszap adott fizikai és kémiai tulajdonságait felhasználva, esetleges előkészítést követően alkotóinak szétválasztása nélkül hasznosul. A másik lehetőség az iszap egy vagy több alkotójának elválasztása, hogy további feldolgozást követően értékes termék alakuljon. A legtöbb esetben a megfelelő hasznosítási megoldás nem egyetlen technológiai lépést vagy módszert jelent, hanem több eljárás kombinálása szükséges. [3]

Építőipar	Vegyipar	Környezetvédelem	Mezőgazdaság	Metallurgia
Cementgyártás	Katalizátorok	Szennyvizek kezelése	Általános talaj adalék	Fémek kinyerése
Építőelemek	Kerámiák, bevonatok	Savas bányavizek kezelése	Talajok pH normalizálása	Acélgyártás
Geopolimerek	Műanyag töltőanyagok	Savas füstgázok kezelése	Foszforháztartás javítása	Ritkafémek kinyerése
Útépités	Pigmentek		Szennyezett talajok kezelése	

1. táblázat. A vörösiszap hasznosításának lehetőségei. [5]

A számos felhasználási lehetőség mellett az egyik legnagyobb figyelmet napjainkban a vörösiszapban található néhány értékes ritkaföldfém kinyerésének kutatása kapja. A vörösiszapok átlagos összes

ritkaföldfém koncentrációja meghaladja a 0,1%-ot. Ezek az értékek jóval a földkéreg felső 16 km-es rétegére vonatkoztatott Clarke-értékek felett vannak, ezáltal a vörösiszap potenciális ritkafém forrásnak tekinthető. [3]

A savas ártalmatlanítás alkalmazásával létrejövő vas-klorid oldatban a ritkaföldfémek mennyisége elég alacsony, de a modern ipari technológiák növekvő nyersanyag igénye mára már olyan piaci helyzetet teremtett, amikor ezek fiziko-kémiai eljárásokkal történő kinyerése gazdaságos lehet. Ellenben egyértelmű, hogy a ritkaföldfémek kinyerését szükséges összekapcsolni a vörösiszap főalkotóinak hasznosításával, a még komplexebb és gazdaságosabb felhasználhatóság érdekében. [6]

3. Vörösiszap minták titrálási görbéinek felvétele

3.1. Mintaelőkészítés

A vörösiszapban megtalálható ritkaföldfémek más és más pH tartományban (pH 1,8-3) vihetők oldatba, amelyhez elengedhetetlen a hozzáadni kívánt savmennyiség pontos ismerete. A lerakott vörösiszap tulajdonságai világszerte eltérőek, sőt egy tározón belül is jelentős eltérések adódhatnak vertikális és horizontális irányban egyaránt. Annak érdekében, hogy a laboratóriumi mérések során egy magyarországi vörösiszap-tárolóról átfogóbb képet kapjunk 9 darab fúrás mintáit vizsgáltuk különböző mélységekben (2. táblázat).

Fúrás jele	Fúrás mélységköze [m]	
	-tól	-ig
4	7,0	7,3
6	1,3	1,6
6	7,7	8,0
16	1,0	1,6
16	7,4	7,7
29	2,0	2,3
29	10,0	10,3
30	2,0	2,25
34	1,5	1,75

2. táblázat. Előkezelés alkalmazása nélkül vizsgált vörösiszap minták.

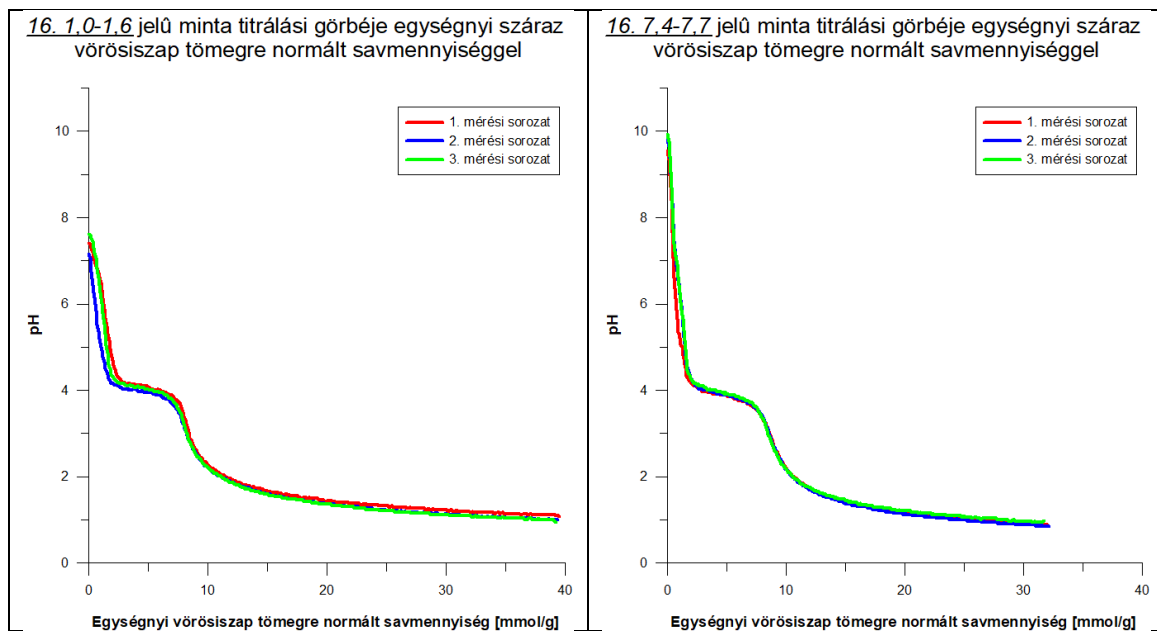
A begyűjtött minták természetes állapotukban állagukat tekintve nem voltak alkalmasak a tervezett vizsgálatok elvégzésére, előzetes homogenizálására, valamint 1:10 arányú száraz vörösiszap – desztillált víz szuszpenziók előállítására volt szükség a titrálási görbék felvételéhez.

3.2. Vörösiszap minták vizsgálata előkezelés alkalmazása nélkül

Az 1:10 arányú szuszpenziók titrálási görbéinek meghatározását egy automata titráló berendezés segítségével végeztük. A mérés során a mintákhoz az elektronikusan vezérelhető titrátor 10 másodpercenként 0,05 ml 0,45 mólos sósav oldatot adagolt folyamatos keverés mellett. A pH változás

detektálását egy, a mintába helyezett pH-mérő elektróda és a hozzá kapcsolt adatgyűjtő szoftver végezte 10 másodpercenkénti adatrögzítéssel. Egy-egy minta titrálási görbéjének felvétele 4000 sec-ig, összesen 20 ml sósav hozzáadagolásáig tartott, háromszori ismétléssel.

A 16-os jelű fúrás két mélységközéből vett mintáinak titrálási görbéjén látható (1. ábra), hogy a szabad lúgtartalom folyamatosan csökken a hozzáadagolt sósav mennyiségével arányosan, de csak 4-es pH értékig. A 4-es pH környékén egy kémhatásbeli stagnálás figyelhető meg az összes vizsgált minta esetében, amelyet feltehetőleg a vörösiszapban jelenlévő egy vagy több ásvány bomlása okoz.

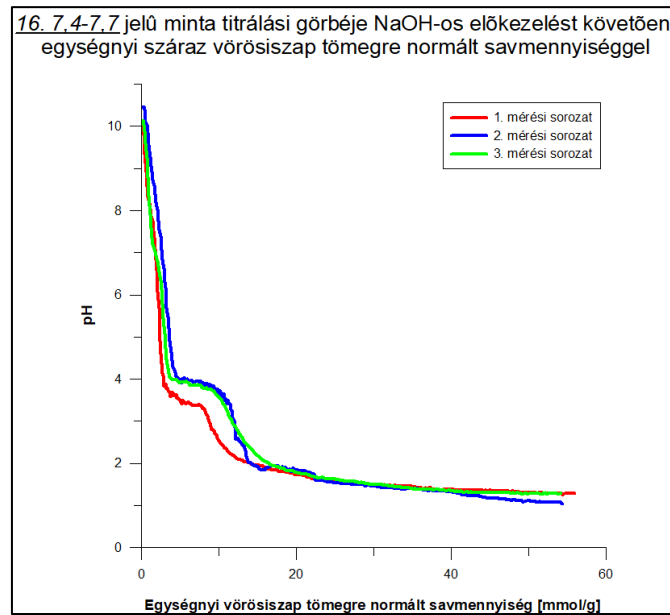


1. ábra. A 16-os jelű fúrásból vett felszín közeli, illetve mélyebb rétegből származó minták titrálási görbéi.

3.3. Vörösiszap minták vizsgálata nátrium-hidroxidos előkezelés alkalmazásával

A nátrium-hidroxidos előkezelés azért merült fel, hogy a savfogyasztást okozó ásvány(ok) szétesése még a titrálási görbe felvétele előtt megtörténjen. Gyakorlati jelentősége ennek az ipari méretekben történő alkalmazása során lehet, ugyanis a kívánt pH-ra történő beállításhoz kevesebb és kontroláltabb savmennyiség lesz adagolható.

Az előkezelés alkalmával 2,5 g 1:10 arányú vörösiszap – desztillált víz szuszpenzióhoz 10 cm³ 10 mol/l-es NaOH oldatot adagoltunk, majd három órás rázatást követően a mintákat lecentrifugáltuk, a maradék lúgtartalmat pedig háromszoros desztillált vizes mosatással eltávolítottuk. Az így előkezelt minták titrálási görbéinek felvételét pedig a fentebb ismertetett metodika szerint újra elvégeztük.



2. ábra. Egy a tározó mélyebb rétegéből származó vörösiszap minta titrálási görbéje NaOH-os előkezelést követően.

A 16-os jelű fúrás 7,4-7,7 m közötti mélységéből vett minta titrálási görbéjén (2. ábra) jól látható, hogy az előkezelést követően is fennáll a 4-es pH tartomány környéki stagnálás sósav adagolása mellett, akárcsak a többi minta esetében.

3.4. Titrálási eredmények varianciaanalízise

A titrálási görbék eredményeinek összehasonlítására kéttényezős varianciaanalízist alkalmaztunk, ahol a 4-es pH értéknél jelentkező vízszintes szakaszok hosszát vettük figyelembe. Elsőre azt vizsgáltuk, hogy a tározó különböző mélységeiből vett minták milyen eltérést mutatnak. Az összehasonlításhoz a 6-os, 16-os és 29-es jelű fúrások titrálási görbéit használtuk fel. A 4-es pH tartományban jelentkező horizontális szakaszok hossza a 3. táblázatban látható, valamint az is megfigyelhető, hogy a felszín közeli minták titrálási görbéinek szakaszhossza jelentősen meghaladja a mélyebb rétegekből vett mintákét (B átlag oszlop). Ebből arra következtethetünk, hogy a pH stagnálást okozó ásvány(ok) a felszín közeli vörösiszap rétegekben nagyobb mennyiségben van(nak) jelen.

AXB tábla	6	16	29	B átlag
Felszínközeli minta	7,33	7,59	8,62	7,84
Mélységi minta	2,58	8,17	6,20	5,65
A átlag	4,95	7,88	7,41	

3. táblázat. A 6, 16 és 29-es fúrásban a tározó alsó és felső tartományából származó vörösiszap minták titrálási görbéinek pH 4 körüli horizontális szakaszainak átlagos hossza, valamint azok átlagai fúrás (A átlag) és típus (B átlag) szerint (SZD_{5%} = 0,47).

Második lépésben szintén kéttényezős varianciaanalízist alkalmazva az előkezelés nélküli és a nátrium-hidroxiddal előkezelte vörösiszap minták titrálási görbéinek vízszintes szakasz hosszát vetettük össze (4. táblázat).

<i>AXB tábla</i>	4. 7,0-7,3	6. 1,3-1,6	6. 7,7-8,0	16. 1,0-1,6	16. 7,4-7,7	29. 2,0-2,3	29. 10,0-10,3	30. 2,0-2,25	34. 1,5-1,75	<i>B átlag</i>
Előkezelés nélkül	5,01	7,33	2,58	7,59	8,17	8,62	6,20	9,17	8,76	7,05
NaOH-os előkezeléssel	5,16	6,68	2,43	7,47	7,79	7,87	6,60	7,76	10,53	6,92
<i>A átlag</i>	<i>5,09</i>	<i>7,00</i>	<i>2,51</i>	<i>7,53</i>	<i>7,98</i>	<i>8,24</i>	<i>6,40</i>	<i>8,47</i>	<i>9,65</i>	

4. táblázat. Az előkezelés nélküli, illetve a NaOH-dal előkezelt vörösiszap minták titrálási görbéinek pH 4 körüli horizontális szakaszainak átlagos hossza, valamint azok átlagai a minta helye (A átlag) és előkezelés típusa (B átlag) szerint (SZD_{5%} = 1,91).

A varianciaanalízis eredményei alapján az állapítható meg, hogy nincs jelentős különbség az előkezeléses és az előkezelés nélküli titrálási görbék lefutásában (B átlag oszlop). A feltételezés miszerint a titrálás során a hozzáadott sósav oldat fogyásával kialakuló pH stagnálásért felelős ásvány(ok) hideg NaOH-os kezeléssel szétbontható(k), vagyis a titrálási görbék vízszintes szakaszainak hossza csökkenthető nem igazolódott be.

4. Összefoglalás, jövőbeni célok

A titrálási görbék felvétele során 4-es körüli pH érték esetében egy vízszintes szakasz volt megfigyelhető, amely kialakulása valamely ásvány(ok) bomlására vezethető vissza. Továbbá, a laboratóriumi mérések igazolták, hogy nem csak a különböző technológiákból származó vörösiszapok tulajdonságai lehetnek eltérőek, hanem egy tározón belül a különböző mélységekből vett mintákhoz eltérő savmennyiség hozzáadása szükséges adott pH érték beállításához, amely az ásványok előfordulási, dúsulási változékonysága miatt következik be. A nátrium-hidroxidos előkezelés hatására szignifikánsan nem csökkent a mintákban a sav fogyasztást okozó ásvány(ok) mennyisége.

A jövőben további előkezeléses vizsgálatok végrehajtása a cél, mint például a forró NaOH-os kezelés, annak érdekében, hogy a savfogyasztást okozó ásvány(ok) szétesését elérjük, így a kívánt pH-ra történő beállításhoz szükséges sav mennyiségét csökkentjük.

5. Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutatómunka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A kutatómunka a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának GINOP-2.3.2-15-2016-00031 jelű „Innovatív megoldások a felszín alatti vízkészletek fenntartható hasznosítása érdekében” című

projektjének részeként – a Széchenyi 2020 program keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Strukturális és Beruházási Alapok társfinanszírozásával valósul meg.

Hivatkozások

- [1] *Magyar Tudományos Akadémia Talajtani és Agrokémiai Intézet, Magyarországi vörösiszaptározók (mint potenciális diffúz szennyezőforrások) felmérése*, Budapest, 2006.
- [2] Kolosy E. és Nagy P., *Timföldgyártás és alumíniumkohászat*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
- [3] Anton A., *Ember, természet, gazdaság, környezet Komárom-Esztergom megyében*, Gesher Kft., Budapest, 2014.
- [4] Luidold S. és Antrekowitsch H., *Vörösiszap – veszélyes hulladék, vagy értékes nyersanyag?* Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat, 144. évf. 3. szám, 34-39., 2011.
- [5] Lengyel A. és Lakatos J., *Vörösiszap hasznosításának lehetőségei*, Anyagmérnöki tudományok, Miskolc, 36. kötet 1. szám, 35-48., 2011.
- [6] Nyirádi Zs., *Vörösiszap hasznosítás, Falazóblokk és vasklorid termelése mellett, a titán és ritkaföldfém tartalom kinyerésével*, Synpetrol Hungary, Inc., Budapest, 2012.