

Vladimir G. Logomerac¹

UKLANJANJE OPASNOSTI OD ZAGADIVANJA ČOVJEKOVE OKOLINE CRVENIM MULJEM I NJEGOVA KOMPLEKSNA PRE- RADA RADI POTPUNOG ISKORIŠTAVANJA

THE DANGER OF ENVIROMENT POLLUTION BY RED MUD AND THE PRE-
VENT OF ITS AND ITS COMPLEX PROCESSING FOR COMPLETE
UTILIZATION

Izvod

Otpadni crveni mulj, kao redovni pratilac proizvodnje glinice, sa slobodnom natrijevom lužinom koju sadrži, što se ne može izbjeći, predstavlja latentnu opasnost ne samo za okolinu tvornica glinice nego i za određene pojaseve i šire područje oko njih, a da se ne govori o opasnosti zagadivanja tekuće vode, rijeka, jezera i mora.

Autor iznaša načine uskladištenja crvenog mulja u tvornicama glinice i načine otpreme suspenzije crvenog mulja iz tvornica. Po mišljenju autora, vraćanje na nekadašnje načine izrade više ugušćenog otpadnog mulja upotrebom modernih vacuum-filtera pomoglo bi rješavanju problema, čime bi se ujedno dobila sirovina vrednija od glavnog produkta tvornica glinice.

Daje se u glavnim crtama opis postupka, razrađenog u našoj zemlji, kompleksne prerade crvenog mulja radi iskorištavanja svih korisnih sastojaka u njemu.

Synopsis

Red mud is a very important waste byproduct of alumina production. The presence of free sodium leach in the red mud, which cannot be avoided, present a latent danger not only to alumina factory surroundings but also to wide areas around such factories, not to mention the pollution of river water supplies and sea.

Author outlines the storage conditions of red mud in alumina works today as well as the ways of removing the suspension of red mud. Also, he suggests the use of modern vacuum filters, which, from author's point of view, could help the solving of storage problems, and, at same time give an important industrial raw material, more valuable than the alumina produced. The complex process of red mud, developed in Yugoslavia is described also.

¹ Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

UVOD

Dobivanje metalnog aluminija završni je industrijski postupak za čije je ostvarenje potrebno prethodno provesti čitav niz drugih postupaka, koji zapravo svaki za sebe čine odvojenu cjelinu, te se mogu smatrati i posebnim industrijskim granama. Prva i osnovna grana dobivanja metalnog aluminija je proizvodnja čistog aluminijskog oksida, glinice iz boksita, iz koje se zatim elektrolizom dobiva metalni aluminij.

Za proizvodnju 1 tone metalnog aluminija potrebne su 2 tone glinice, a za proizvodnju te količine glinice potrebne su 4 tone boksita. Pri preradi boksita dobrog kvaliteta, na 1 tonu proizvedene glinice nastaje nešto više od 1 tone crvenog mulja, izuzev prilikom prerade hidrargilitičkih, uglavnom tropskih boksita, kod kojih se dobiju manje količine crvenog mulja. S druge pak strane, količina crvenog mulja raste sa opadanjem kvaliteta upotrebljenog boksita.

Crveni mulj, ta vrlo „nekonvencijalna“ željezna ruda sa 30—65% Fe_2O_3 , po kome je dobio boju i ime, smjesa je željeznih oksida, titanovog dioksida, silicijevog dioksida, glinice, sode i raznovrsnih drugih korisnih sastojaka. Već decenijima se pokušava pronaći neko tehnološki opravdano i ekonomično rješenje iskorištavanja tog vrlo značajnog otpatka u proizvodnji glinice. U tim nastojanjima je i Jugoslavija igrala i igra značajnu ulogu, (W a e s e r, 1932., S u c h a n e k, 1958., L o g o m e r a c, 1965, 1973).

Prisustvo u tom mulju slobodne natrijeve lužine, što se ne može izbjeći, predstavlja latentnu opasnost ne samo za okolinu tvornica glinice nego i za određene pojaseve i šire područje oko tih tvornica, a da se i ne govori o opasnosti zagađivanja vode, rijeka i mora.

ODLAGANJE CRVENOG MULJA I ZAŠTITA OD NJEGA

U prvim decenijima ovog stoljeća, kada je proizvodnja glinice bila još relativno mala, otpadni crveni mulj predstavljao je samo teret. Odlagao se u blizini tvornice glinice, što je zahtijevalo prilično skupa transportna sredstva (kranovi, mostovi za istovar i sl.), koja se zbog propadanja u mulj često nisu mogla demontirati, a bilo ih je teško, a često i nemoguće, premjestiti na neko drugo podeseo mjesto.

Zbog toga se prišlo razređivanju crvenog mulja u samoj tvornici glinice i transportiranju cjevovodima na prostrane halde i lagune, te prirodna i umjetna jezera u blizini tvornica glinice. Crveni mulj se, naime, ne može lako osloboditi od vode koju sadrži u stvari više od 60% crvenog mulja ima veličinu zrna sipod 1 mikrona, što mu daje veliku finoću i koloidna svojstva. Zbog toga je u sadašnjoj praksi uobičajeno da se crveni mulj nakon ofiltriranja u tvornici glinice i ispiranja radi uštede što većeg dijela u njemu prisutne natrijeve lužine, u stvari dekantacionog ispiranja, prevede u ugušćenu suspenziju sa otprilike 250 g/l krute supstance i u tom obliku odstranjuje pumpanjem u bližu ili daljnju okolicu tvornice glinice.

Takav mulj sadrži 10—20% krutih čestica. U lagunama, jezerima ili pak zato specijalno izgrađenim bazenima, od kojih neki zauzimaju velike

površine, krute čestice se polagano talože, a od njih oslobođena tekućina ponovo se upotrebljava u tvornicama glinice i tako se iskorišćava u njoj prisutni Na_2O , odnosno NaOH . Na haldama pak, djelovanjem sunčane topline i cijedenja, dobije se vremenom grudvasta masa crvenog mulja, koja još uvijek sadrži do 35% vlage, od koje je 5—12% kemijski vezane vode.

Takve halde, bazeni, lagune i jezera moraju biti izgrađeni na nepropusnom tlu, jer se inače vodeni, lužnati dio, kojima se one ispunjavaju, „provlači“ kroz propusna tla i može dospjeti u obližnje bunare, rijeke ili na polja, gdje njegov alkalični dio može prouzrokovati manje štete, teške posljedice, pa čak i uništavanje bilja i drugih živih organizama. S druge pak strane, halde, bazeni, lagune ili jezera, ma koliko bili veliki, razmjerno se brzo pune, pa je potrebna njihova stalna, daljnja izgradnja, koja je vrlo skupa.

Priobalno locirane tvornice glinice obično rješavaju ovaj inače krupan problem jednostavnim potapanjem crvenog mulja u more, kao nepovratno izgubljeni i za njih neinteresantnu materiju. I ovdje se ispušta vodena masa iz tvornice glinice, nakon dekantacionog ispiranja, u stvari ugušćena suspenzija sa 250 g/l krute supstance.

Međutim, ispuštanje crvenog mulja u more ili ocean nije tako jednostavan problem, pogotovo u današnje vrijeme, kada se shvatilo koliko je za čovječanstvo važna borba za zaštitu okoline (L o g o m e r a c, 1974, 1975, 1975a). Moraju se preduzeti sve mjere opreza da se mulj ne ispusti u blizini obala, ni u manjim dubinama, kako ne bi doveo do uništenja ne samo riblje faune nego i flore, u stvari svega živoga u okolini mjesta ispuštanja ove ugušćene suspenzije. Ona se smije ispuštati u more tek nakon ozbiljnog i dugogodišnjeg ispitivanja svih eventualnih posljedica. Na sreću, priobalne dubine našeg Jadranskog mora su takve da nitko nije došao na ideju da u njih ispušta crveni mulj.

Prema tome, osnovni problem u kontinentalno lociranim tvornicama glinice, kao u Titogradu, svodi se na uklanjanje ove za okolinu neprijatne supstance na mjesta gdje ne bi mogla naškoditi. To ujedno ukazuje na činjenicu da odlaganje crvenog mulja iz modernih, velikih kapaciteta glinice, uz primjenu tehnologije višestepenog dekantacionog ispiranja, treba da postane jedan od opredjeljujućih faktora za određivanje lokacije tvornice. Izgleda, međutim, da je pri izgradnji svih naših sadašnjih a i budućih tvornica glinice baš ta činjenica ili potpuno zaboravljena ili nedovoljno uzimana u obzir.

Na temelju izloženog očigledno je da se odlaganju crvenog mulja u našim tvornicama glinice u Kidričevu i Titogradu nije posvetilo dovoljno pažnje. Ništa bolja situacija ne može se očekivati u tvornicama glinice u Mostaru i Obrovcu, pa možda čak i u Vlasenici — Zvorniku. Odlaganje crvenog mulja je rješavano u posljednji čas, nekada i „ad hoc“, a takva rješenja mogu samo izazvati ozbiljnu zabrinutost svih koji misle na zaštitu i unapređenje čovjekove životne i radne okoline.

Kako je već rečeno, crveni mulj se odlaze — deponira u vidu suspenzije ugušćene na oko 250 g/l krute supstance. Ako tvornica glinice raspolaže nekom prirodnom, više ili manje nepropusnom jamom dovoljne zapremine, tada je problem odlaganja crvenog mulja za samu tvornicu riješen. No, već za neko vrijeme, pogotovo za neko iskorišćavanje crvenog mulja, pojavit će

se manipulativni i tehnički problemi u najoštrijem obliku. Smatramo da bi se takav slučaj mogao očekivati u budućoj tvornici glinice u Zvorniku.

S druge strane, ako su tereni propusni, sa strogom ekološkom zabranom od zagađivanja (Titograd, Mostar i Obrovac), odlaganje crvenog mulja pojavljuje se u novoj dimenziji. Nužno se postavlja zahtjev za izgradnjom umjetnih, nepropusnih i skupih odlagališta — deponija, koja financijski opterećuje tvornice glinice. Ne spominjemo ovdje tvornicu glinice u Kidričevu, gdje se tom problemu uopće nije posvetila pažnja. Tadašnje prilike omogućile su toj tvornici „rješenje“ koje se u današnje vrijeme ne bi smjelo niti moglo zamisliti.

Očigledno je da crveni mulj sa deponija nije podesan za bilo kakvu eksploataciju. Imajući u vidu bilo koji način njegovog eventualnog iskorištavanja, što se sve više postavlja kao imperativ, moralo bi se unaprijed razmisliti i odlučiti o postupku njegovog prevođenja u neko stanje pogodnije za deponovanje na izlasku iz tvornica glinice, nego što je to sadašnja, opće korištena ugušćena suspenzija. Odlaganje ugušćene suspenzije sa oko 250 g/l krute supstance treba spriječiti. To se može postići upotrebom modernih vakuum-filtera, istina skupih, na kojima se može dobiti odfiltrirani kolač mulja sa sadržajem vlage ispod 40% iz navedene ugušćene suspenzije crvenog mulja iz posljednjeg ekantacionog isparivača. Filtrat se vraća u proces kao lužnata voda, a odfiltrirani crveni mulj se odlaže na znatno jeftinije, manje i jednostavnije bazensko odlagalište.

Odfiltrirani crveni mulj, zapravo kolač crvenog mulja sa 35—40% vlage, nije idealno pogodan za deponiranje kao kruta supstanca, zbog svojih tiksotropnih osobina, ali se može odlagati u bazenima jednostavnije izvedbe sa glinom i pijeskom kao podlogom, da bi se osigurala tražena nepropusnost, a osim toga takav je mulj manipulativno sposoban pri eventualnom iskorištavanju.

Bilo bi interesantno i vrlo korisno istražiti do koje granice je potrebno smanjiti sadržaj vlage u odfiltriranom kolaču crvenog mulja, kada nestaju tiksotropna svojstva, i na koji efikasan i jeftin način se može ukloniti višak vlage, da bi se dobio crveni mulj u stanju u kojem bi se mogao odlagati u raspoloživom slobodnom prostoru, bez bazena, samo sa glinenom podlogom, da bi se osigurala nepropusnost u slučaju većih atmosferskih oborina.

U takvom slučaju crveni mulj bi bio manipulativno sposoban za sve predviđene operacije pri eventualnom korištenju, a deponiranje bi predstavljalo jeftinije rješenje od bazenskog. Osim toga, prirodno osušeni gornji sloj odlagališta može se pokriti humusom i ozeleniti travom, što bi ekološki predstavljalo kompletno rješenje, a crveni mulj bi ostao potencijalna sirovina za eventualno buduće iskorištavanje.

MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA CRVENOG MULJA

Opće je poznata upotreba crvenog mulja za izradu opeka, raznog građevinskog materijala i cementa. Dodatkom crvenog mulja mješavini za izradu cementnog klinkera dobije se kvalitetan cement. Na žalost, mogućnosti po-

trošnje crvenog mulja u ovim oblastima su ograničene i predstavljaju tek parcijalno rješenje.

Imajući u vidu porast cijene nafte i konkurentno moguće hidriranje ugljena, mogao bi crveni mulj da postane interesantan kao kontaktna masa u ne baš zanemarivim količinama od 0,0825 g/t benzina, tj. 82 500 tona suhog mulja za 1 milion tona benzina.

Tehnološka rješenja za iskorištavanje i preradu crvenog mulja su predmet brojnih istraživanja u čitavom svijetu. Međutim, za sada se ostalo na više ili manje ohrabrujućih tehnološkim rješenjima, kao dokazu „da je proces

Tab. 1. Vrijednost sastojaka crvenog mulja iz Titograda
Tab. 1. Value of components of red mud from Titograd

Komponente Components	%	1 t mulja 1 t of mud	Cijena din/t Value din/t	Vrijednost 1 tone crvenog mulja u din. Value of 1 t of red mud
Al ₂ O ₃	19,48	194,8	1.253,00	224,08
Fe ₂ O ₃	44,50	445,0		
Sirovo željezo Pig Iron	31,12	350,0	1.664,92	582,72
SiO ₂	11,41	114,1		
TiO ₂	5,65	56,5	10.100,00	570,65
ZrO ₂	0,10	1,0	18.930,00	18,93
CaO, MgO	3,00	30,0		
Na ₂ O	7,85	78,5	2.580,00	202,53
Mn ₂ O ₃	0,35	3,5		
Cr ₂ O ₃	0,20	2,0		
V ₂ O ₅	0,075	0,75	8.560,00	6,42
ZnO	0,000518			
Uran	0,00116	0,01	?	?
Rijetke zemlje Rare earths	?			
P ₂ O ₅	0,125	1,25		
Gubitak žar. L. O. S.	5,50	55,0		
S	0,74	7,4		
Ostalo Rest	1,02	10,2		
U k u p n o	100,00%	1.000,0		1.625,33 din.

prerade moguć“, bez odlučujućih ekonomskih pokazatelja. U svakom slučaju, kod nas razvijena kompleksna prerada crvenog mulja, izvedena i u prvoj fazi prerade u industrijskom, a u ostalim fazama u poluindustrijskom obujmu, predstavljala bi rješenje problema iskorištavanja ovog važnog otpatka. Ovo tim više što je ekonomičnost ove prerade vrlo dobra i primamljiva, iako je ona za sada izrađena samo za naše prilike.

Ilustracije radi, pogledajmo sliku vrijednosti crvenog mulja koji otpada u tvornici glinice Titograd, za koji ćemo izraziti količinsku vrijednost njegovih sastojaka, sa računom njegove novčane vrijednosti prema današnjoj vrijednosti na tržištu pojedinih njegovih sastojaka (tab. 1).

Ako računamo da se u tvornici glinice u Titogradu dobije oko 200 000 tona crvenog mulja godišnje u vrijednosti $200\,000 \times 1.625,33 = 325,066.000,00$ din., to je više od vrijednosti istovremeno proizvedene glinice, inače jednog od glavnih produkata te tvornice. A crveni mulj se odbacuje kao otpadak i predstavlja još i veliki ekološki problem!

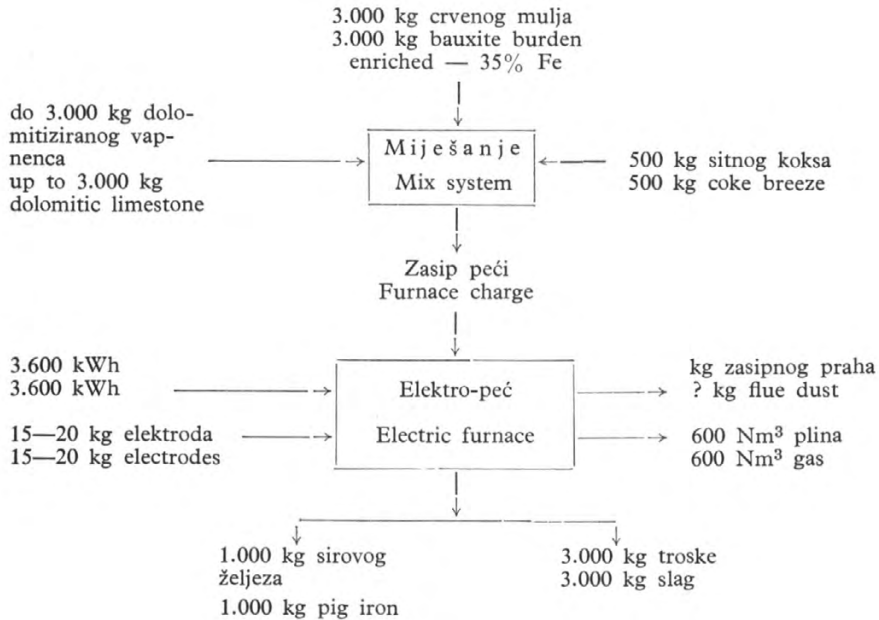
Treba ovdje još spomenuti i nikako ne izgubiti iz vida situaciju Željezare u Nikšiću, koja potrebe svoje čeličane podmiruje dovozom sirovog željeza iz Željezare u Zenici. Taj prevoz sirovog željeza opterećuje Željezaru u Nikšiću, a osim toga njezinu proizvodnju čini ovisnom o Željezari u Zenici — i u slučaju rata dovodi joj u pitanje rad. Posve je jasno da bi oko 70 000 tona sirovog željeza, daleko kvalitetnijeg nego što ga može proizvesti Željezara u Zenici, ili bilo koja druga željezara u Jugoslaviji, uveliko rasteretilo Željezaru u Nikšiću, jer bi se moglo razmotriti pitanje eventualne lokacije tvornice za preradu crvenog mulja. Čini se da bi u Titogradu trebalo podići postrojenje za sušenje i metaluršku pripremu crvenog mulja, dok bi se njegovo topljenje, kao i daljnja prerada, mogli vršiti ili u Titogradu ili u Nikšiću. U svakom slučaju Željezara u Nikšiću bi se oslobodila troškova za dovoz sirovog željeza iz Zenice, ili bi ih barem znatno smanjila.

Svojevremeno je dat prijedlog i sačinjen prvi projekat u smislu spomenutog rješenja ovog za Crnu Goru značajnog pitanja (L o g o m e r a c 1960). Danas, kada je zaštita čovjekove okoline postala važan zadatak našeg društva, problem odlaganja i eventualne prerade crvenog mulja iz tvornice glinice u Titogradu postalo je još aktuelniji, pogotovo ako se uzme u obzir stvarna vrijednost crvenog mulja, te mogućnost istovremenog rješenja spomenute problematike Željezare u Nikšiću.

Jedan od najviše razrađenih postupaka za preradu crvenog mulja predstavlja kod nas razrađena kompleksna prerada crvenog mulja sa ciljem iskorištavanja svih u njemu sadržanih korisnih komponenata (L o g o m e r a c, 1975b, 1973a, 1973b, 1974a). U toku dugogodišnjeg rada u laboratorijskom, poluindustrijskom te u industrijskom razmjeru za pojedine faze, postupak je dobio oblik koji se sastoji u slijedećem:

Okrupnjeni crveni mulj postupkom briketiranja, sinterovanja ili peletiziranja topi se u elektro-peći. U cilju sniženja temperature topljenja i postizanja povoljnijeg viskoziteta troske kao topitelj se upotrebljava dolomit ili dolomitizirani vapnenac. Shema topljenja je prikazana na slici 1.

Topljenje crvenog mulja je izvršeno u industrijskim razmjerima u više navrata i postignuti su manje-više jednaki rezultati kao pri analognim rado-



Sl. 1. Shematski prikaz topljenja crvenog mulja
Fig. 1 Flow sheet of electric furnace smelting process

vima u inostranstvu. Topljenjem se dobije visoko kvalitetno sirovo željezo sa sadržajem vanadija, nikla, titana i drugih, te troska koja ide na daljnju preradu, iako bi se mogla već direktno upotrijebiti za izradu cementa i raznog građevinskog materijala.

Kemijski sastav nekoliko trosaka dobivenih topljenjem crvenog mulja, gledajući na njene glavne sastojke, prikazan je u tab. 2.

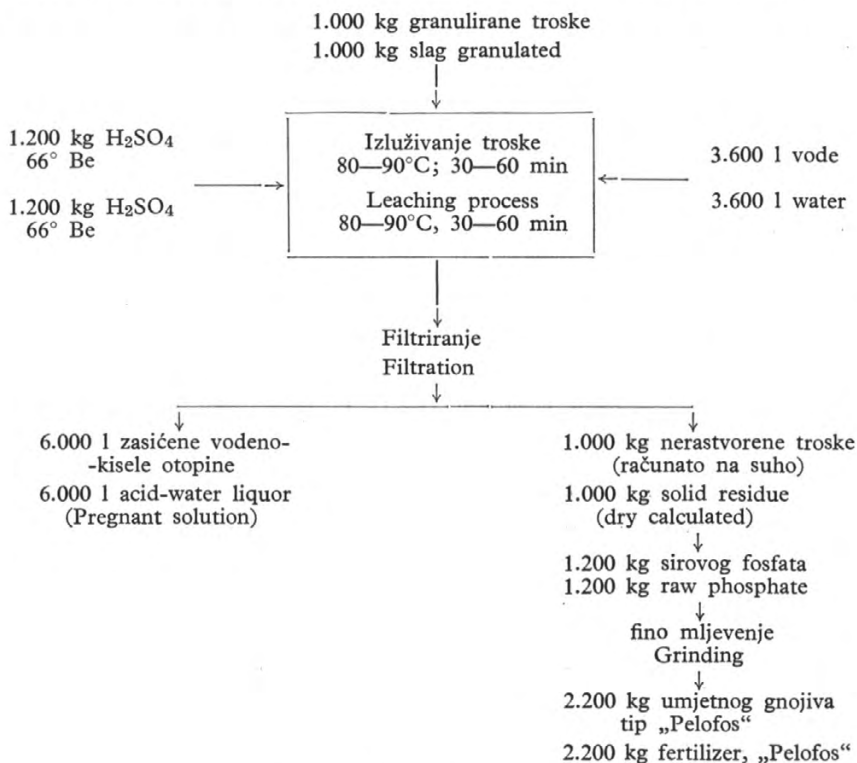
Tab. 2. Kemijski sastav nekoliko trosaka proizvedenih topljenjem crvenog mulja (%)

Tab. 2. Chemical composition of slag produced by smelting of red mud (%)

SiO ₂	7,85	8,50	10,20	16,40	16,67	16,77
Al ₂ O ₃	34,70	33,20	34,43	18,70	31,20	34,19
TiO ₂	10,30	8,75	9,20	5,12	8,34	8,07
FeO	3,47	2,96	3,21	3,54	1,72	1,57
CaO	31,64	40,10	29,38	37,52	31,27	29,58
MgO	10,20	4,80	11,19	18,36	8,72	7,94
CaO/SiO ₂	0,98	1,08	0,89	1,68	0,83	0,73

Izluživanje procesom topljenja stvorene troske vršeno je u poluindustrijskim razmjerima. Granulirana troska se obrađuje 30%-tnom otopinom

sumporne kiseline, za 30 minuta do 1 sat, na temperaturi 80—90°C uz kontinuirano miješanje. Omjer troska : kiselina otopina iznosi 1 : 6. Po završetku reakcije nerastvorena troska se odijeli filtriranjem ili dekantacijom, pri čemu se mora paziti da otopina bude kisela, kako bi se spriječila hidroliza u otopini dobivenih titanovih spojeva. Shema izluživanja prikazana je na slici 2.



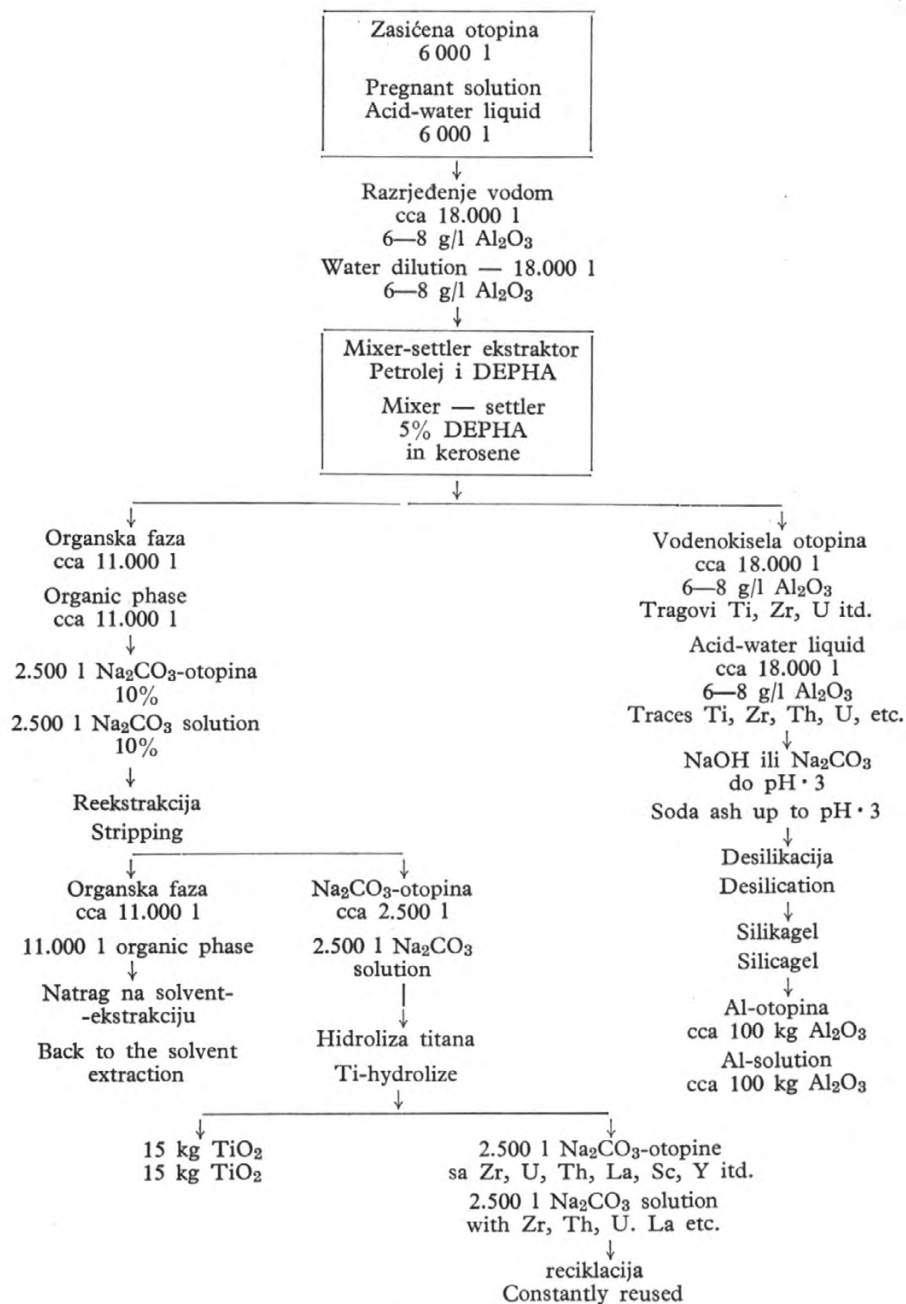
Sl. 2. Shematski prikaz izluživanja troske

Fig. 2. Flow sheet of leaching process

Ovako dobivena nerastvorena troska, bez ikakvog daljnjeg ispiranja i sušenja, miješa se sa odgovarajućom količinom sirovog fosfata, a u cilju dobivanja umjetnog gnojiva, poznatog kod nas i u svijetu pod imenom „Pelofos“, koje sadrži oko 18% P_2O_5 i koje je po svom kvalitetu jednako ili bolje od superfosfata i Thomasovog brašna.

Ofiltrirana ili dekantacijom dobivena bistra vodeno-kisela otopina, koja sadrži najveći dio u ishodnoj troski sadržanih TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i FeO , te urana, rijetkih elemenata i rijetkih zemalja, uglavnom lantanida grupe cerija: Sr, Pb, Th, U, La, Sc, Hf, Eu, Sm, Ni, Co, Nb, Ce, Sb, Rb i Cs, ide sada na daljnju preradu.

Primjenom postupka solvent-ekstrakcije, koji nam prikazuje slika 3, odvajaju se iz te otopine naprijed navedeni elementi. Sama ekstrakcija se



Sl. 3. Shematski prikaz procesa solvent-ekstrakcije
Fig. 3. Flow sheet of solvent extraction process

vrši organskom otopinom sastavljenom iz kerozena, koji sadrži 5% Di-2-etilheksil-fosforne kiseline sa nešto etilheksanola.

Laboratorijskim radovima većih razmjera, u „Mixer-Settler“ uređajima zapremine od 50 litara, tipa Denver, utvrđeno je da početna, zasićena vodeno-kisela otopina mora biti razrijeđena vodom, kako bi tada sadržavala 6—8 g/l Al_2O_3 , 3—5 g/l Fe_2O_3 i 0,6—1 g/l TiO_2 . Odnos vodeno-kisele otopine: organska otopina mora biti 1,6 : 1.

Prva faza solvent-ekstrakcije vrši se kod pH ispod 1 i traje vrlo kratko. Na kraju ekstrakcije osnovna vodeno-kisela otopina sadrži samo još tragove TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 i većine naprijed spomenutih rijetkih elemenata i rijetkih zemalja. U cilju dobivanja tih važnih i korisnih sastojaka, organska otopina se podvrgava reekstrakciji 10%-tnom otopinom Na_2CO_3 , u omjeru 5 : 1, nakon čega organska faza ide na ponovnu upotrebu u proces solvent-ekstrakcije. U karbonatnoj otopini se sada istaloži hidrolizirani $\text{Ti}(\text{OH})_3$, dok se ostali navedeni elementi tu gomilaju i povremeno vade, u određenim vremenskim razmacima. Dobiveni $\text{Ti}(\text{OH})_3$ se pere i prečišćava, nakon čega se kalcinira u TiO_2 i prodaje kao bijela boja najvišeg kvaliteta, koju Jugoslavija uvozi. Izvadak titana, u odnosu na onaj u početnoj troski, kreće se između 85—90%, a dobiva se prosječno 15 kg TiO_2 po toni proizvedenog sirovog željeza.

Tokom procesa odvajanja $\text{Ti}(\text{OH})_3$ stalno se akumulira sadržaj cirkona, rijetkih elemenata i rijetkih zemalja u karbonatnoj otopini — iz koje se nakon nekoliko uzastopnih reekstrakcija dobiva koncentrat ZrO_2 i uglavnom rijetkih zemalja (lantanida Ce-grupe) sa oko ZrO_2 .

Tokom razrađivanja vodeno-kisele otopine ispada silikagel, koji se mora odstraniti prije ekstrakcije. Količina dobivenog silikagela, u kome se djelomično adsorbiraju neki rijetki elementi, zavisi od temperature i vremena izluživanja troske sumpornom kiselinom. Taj silikagel sadrži 3—4% Al_2O_3 , čiji se gubitak nastoji što više smanjiti.

Vodeno-kisela otopina, iz koje je praktički izvađen sav titan, cirkon te ostali već spomenuti elementi, sada se dodatkom baza zaluži da se pH popne na oko 3, pri čemu, u slučaju da ga prethodno nismo odijelili prilikom razređivanja, ispada silikagel, koji moramo odvojiti. Daljnjim podizanjem vrijednosti pH do vrijednosti 3,5 postizemo fazu u kojoj se solvent-ekstrakcijom istim organskim otapalom odjeljuje trovalentno željezo Fe^3 , koje se odjeljuje. Daljnjim podizanjem pH ispod ili oko vrijednosti 5,0 dobiva se mogućnost ekstrakcije aluminijskih spojeva, u formi glinice ili pak aluminijskog sulfata.

Izvadak Al_2O_3 u odnosu na onaj u početnoj troski iznosi 85—90%, pri čemu se dobiva oko 100 kg glinice ili najmanje 500 kg aluminijskog sulfata, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, po toni proizvedenog sirovog željeza.

Proizvedeno željezo, TiO_2 i aluminijski spojevi, uz željezne soli i ZrO_2 predstavljaju glavne proizvode opisane kompleksne prerade crvenog mulja, čija vrijednost obilno premašuje, uz vrijednost istovremeno proizvedenog umjetnog gnojiva tipa „Pelofos“, troškove cijele prerade crvenog mulja.

Ovdje predloženi i opisani način kompleksne prerade crvenog mulja, prema podacima literature i radom dobivenim rezultatima, spada u red vrlo interesantnih procesa za preradu crvenog mulja, tim više što se na ovaj način

dobivaju svi sastojci crvenog mulja, izuzev u njemu sadržanih natrijskih spojeva. Ukoliko pak stoji na raspolaganju jeftina vodena para, to se uparavanjem vodeno-kisele otopine konačno mogu iz nje dobiti i natrijevi spojevi u obliku natrijevog sulfata.

LITERATURA

- Logomerać, V. G. (1960): Prerada nepripremljenog crvenog mulja. Nepublicirani referat za Zavod za rudarsko-geološka i tehnološka istraživanja, Beograd.
- Logomerać, V. G. (1965): Die metalurgische Verarbeitung des Rotschlammes zur Gewinnung nützlicher Elemente, Symposium sur les bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium, Zagreb 1963, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Vol. III, 153—166.
- Logomerać, V. G. (1973): Obzor prerabotki krasnogo šlama i zaključiteljnije isledovanji v Jugoslaviji na e tu temu s osobenijim otnošenijem k proizvodstvu čuguna i drugih elementov kak pobočnih produktov, Institut za metalurgiju Sisak — po zahtjevu Rumunije za SEV.
- Logomerać, V. G. (1973a): Obtaining of titanium, minor and rare earths elements by solvent extraction during complex processing of high silicion bauxite, *Ibid.*, Nice — France, 605—611.
- Logomerać, V. G., Črnko, J. (1973b): Extraction of iron (III) from acid solutions got from slag away by appropriate sulphuric acid concentration and extraction of titanium, III. Congres International du ICSOBA, Nice — France, 599—604.
- Logomerać, V. G. (1974): Opasnost zagadivanja Jadrana od crvenog mulja i uklanjanje te opasnosti kompleksnim postupkom, Konferencija o zaštiti Jadrana, Opatija, Zbornik referata, 575—590.
- Logomerać, V. G., Šargić, V. (1974a): Leaching and Extraction in the Complex Processing of Red Mud, *Travaux du ICSOBA*, 11, 71—78.
- Logomerać, V. G. (1975): Opasnost zagadivanja Neretve od crvenog mulja i prijedlog uklanjanja te opasnosti, Naučno-stručni skup „Naše tehničko-tehnološke i ekonomske mogućnosti zaštite i unapređenja čovjekove radne i životne okoline“, Mostar, Zbornik radova, tom II, 95—99.
- Logomerać, V. G. (1975a): Stanje i mogućnosti iskorištavanja industrijskih otpadaka na području SR Hrvatske, Savez inženjera i tehničara Hrvatske, I konferencija SITH o tehnološkom razvoju SR Hrvatske, Zbornik radova, I, 2—9.
- Logomerać, V. G. (1975b): The Agglomeration and Complex Utilization of Red Mud, International Colloquium of ICSOBA, Czechoslovakia Scientific and Technical Society, Banska Bystrica, juni 1972, *Travaux du Comite International pour l'etudes bauxites, des oxydes et des hydroxydes d'aluminium*, Budapest, № 12, 163—174.
- Suchanek, H. (1958): Die Verwendung des Rotschlammes, *Techniker Zeitung*, No 11, 390—392.
- Waeser, B. (1932): Zur Kenntnis der bei der Aluminium Fabrikation entstehenden Rotschlamm, *Die Metallbörse*, No 52, 2075—2077, No 54, 2122—2124, No 57, 2192—2193, No 58, 2219.

Vladimir G. LOGOMERAC

THE DANGER OF ENVIROMENT POLLUTION BY RED MUD AND THE PREVENT OF ITS AND ITS COMPLEX PROCESSING FOR COMPLETE UTILIZATION

S u m m a r y

To produce on ton of aluminium metal two tons of alumina are needed, and to produce that amount of alumina, four tons of bauxite are needed. If bauxite of good quality is processed, over one ton of red mud is produced per one ton of alumina, except for hydrargilital, mainly tropical bauxites which yield smaller amounts of red mud. On the other hand, the amount of red mud increases with the decrease in quality of bauxite used.

Red mud, that very „unconventional“ iron ore, which often contains up to 65 percent Fe_2O_3 and gets colour form it, is a mixture of iron oxydes, titanium dioxydes, silicon dioxydes, alumina, caustic soda and other useful constituents. Reasearch workers have been working efforts for years to find technologically feasible and economical way of using this very important waste byproduct of alumina production and Yugoslav contribution to these efforts has been considerable.

The presence of free sodium leach in the red mud, which cannot be avoided, present a latent danger not only to factory surroundings but also to wides areas around such factories, not to mention the pollution of sea and river water supplies.

With on intention to justify or criticize the claims that the storage of red mud in specially built basins or even dumps, can prevent the pollution of nearby waters, one cannot deny the danger which penetration of leach waters of red mud presents to environment, considering the way the suspension of red mud is removed in alumina works today.

This can and must be prevented by means of modern vacuum filters at which filtered cake of red mud is obtained, whose dampness content is below 40 percent, from the thickened suspension of red mud of the last decantation vaporiser. Filtrate goes back to process as leach water, and filtered mud is stored in much cheaper, smaller and simpler dumps and the pollution danger is now greatly reduced, almost negligible.

The red mud stored in this way is now an important industrial raw material, more valuable than the main product, alumina, the more so as the complex process of red mud has been worked out in our country, the process which can solve all the problems which might appear in Yugoslavia in a few years when alumina works under construction now will be able to produce over one and half million tons of red mud.

By complex processing of red mud our country will obtain valuable raw materials. We shall be able to satisfy the demands of our industry for TiO_2 , as in our dye-works, shielded electrodes industry and ferrous metallurgy, ZrO_2 , as well as for aluminium compounds and a series of rare earths elements, which are not yet on our production list.

Besides, those parts of Yugoslavia which are poor in iron ore, such as Montenegro, will be able to produce pig iron of high quality thus solving the problem of transporting the same from Zenica, by continous smelting of red mud at Nikšić Iron Works (Figure 1.). After leaching with sulphuric acid of slag obtained by smelting of red mud in order to produce pig iron and with the purpose of get into solution titanium, zirconium, aluminium and a number of rare elements and rare earths, and finally solvent extraction of those elements (Figure 3.) conversion of the solid residue after filtration into „PELOFOS“ fertilizer, which was yielded excellent results in agriculture of Yugoslavia and some other countries, (Figure 2.) „round off“ the complex processing of red mud, leaving practically no waste.