Марија Радовановић, Драгана Сотировић[1], Слободан Кончар-Ђурђевић[2], Богдан Ђосовић, Мића Дракић и Винка Вујошевић[3]

НЕКЕ ОСОБИНЕ ЦРВЕНОГ МУЉА ЗНАЧАЈНЕ ЗА ЗАШТИТУ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

SOME PROPERTIES OF THE RED MUD IMPORTANT FOR THE PROTECTION OF THE ENVIROMENT

Извод

Транспорт, одлагање и могуће промене на површини црвеног муља захтевају што потпуније познавање његових физичких и физичко-хемијских особина.

Приказана испитивања односе се на црвени муљ настао у Алуминијском комбинату у Титограду и то црвени муљ пре испирања водом (узорак 1) и црвени муљ који се одлаже у базен (узорак 2).

Испитивања су укључила: хемијске особине боксита и црвеног муља, затим гранулометријски састав, снимање електронским микроскопом и одређивање коефицијената динамичке вискозности црвеног муља, као и дисконтинуалну екстракцију натријум-хидроксида из црвеног муља водом.

Synopsis

Transport, storage and possible changes on the surface of red mud require complete knowledge of its physical and physico-chemical properties.

Researches described in this paper are dealing with the red mud produced in the Aluminium Factory in Titograd; this means with the red mud before leading with water (sample 1) and the red mud which is stored into the storage — pond (sample 2).

The researches have included: chemical properties of boxite and red mud, granulometric composition, investigation with electronic microscope, determination of red mud dynamic viscosity as well as the bach extraction of sodium-hydroxide from the red mud by water.

---

[1] Институт за хемију, технологију и металургију — Београд
[2] Технолошко-металуршки факултет — Београд
[3] Алуминијски комбинат — Титоград

УВОД

Овај рад представља део ширег програма истраживања везаних за црвени муљ који настаје прерадом боксита у Алуминијском комбинату у Титограду.

Шири програм рада представља потпуније упознавање хемијских, физичких и физичко-хемијских особина и хемијско-инжењерских параметара црвеног муља. Ово као основа за боље разумевање и решавање проблема у погонима, проблема при одлагању црвеног муља и испитивања могућности за његово практично искоришћавање.

Није ново да се, у свету и код нас, црвени муљ проучава и да се одређени број сазнања успешно и користи. Но, специфичности његовог настајања, специфичности услова за одлагање и евентуално његово искоришћавање намећу шири прилаз који и захтијева постављени програм рада. Стога је сасвим разумљиво да се овај програм остварује координацијом научноистраживачког рада у самом Комбинату и институцијама изван њега.

Сва питања у ширем програму, а тиме и у овом раду, на која се настоји добити одговор непосредно су у вези са заштитом животне средине. С једне стране, да се у непосредној близини Комбината не угрозе здравље људи и опстанак фауне и флоре, а, с друге, да се преко подземних вода не угрози живот у удаљеним регионима. При томе треба имати у виду да средства уложена у системе за одлагање црвеног муља не пређу могућности Комбината.

МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДИКА

За испитивање употребљен је црвени муљ настао прерадом боксита у Алуминијском комбинату у Титограду и то пре испирања водом — означен као узорак 1 и који се одлаже у базен — означен као узорак 2. Према технологији процеса испирања црвеног муља водом, у узорку 2 присутан је и флокулант.

Хемијске анализе боксита и црвеног муља, узорак 1 и 2, вршене су у Алуминијском комбинату у Титограду на начин који је устаљен.

Тежински састав црвеног муља, узорак 1 и 2, утврђен је на уобичајени начин, а гранулометријски састав, узорак 1, одређиван је на аутоматској седиментационој ваги („Sartorius-Werke“, Model 1961); кумулативна метода одређивања расподеле величине честица заснована на Стокс-овом закону слободног падања у флуидима; обрада резултата извршена је Оден-овом методом.

За одређивање облика честица црвеног муља и промена у овом смислу због присуства флокуланта, извршена су снимања на електронском микроскопу, узорка 1 и 2. Снимање је вршено (JEM-7 напон 80 kV) методом једностепене угљеничне реплике сенчене легуром Au-Pd 85/15 и напаравани графитом. Увећање на фотографијама износи 11 500 пута.

Мерењима на апарату ROTOVISKO, RV 3, HAAKE одређиван је напон смицања (τ_{yx}) у зависности од градијената брзина $/-\left(\frac{d_{wx}}{d_y}\right)/$, односно одређиван је коефицијенат динамичке вискозности (η) црвеног муља у узорку 1 и 2. Дисконтинуална екстракција натријум-хидроксида из црвеног муља изведена је на узорку 2, на уобичајени начин.

РЕЗУЛТАТИ И ЗАКЉУЧЦИ

Хемијски састав боксита и црвеног муља. У табели 1 дати су резултати рутинских анализа боксита у периоду када су узети узорци црвеног муља 1 и 2.

Таб. 1. Хемијски састав боксита
Tab. 1. Chemical composition of boxite

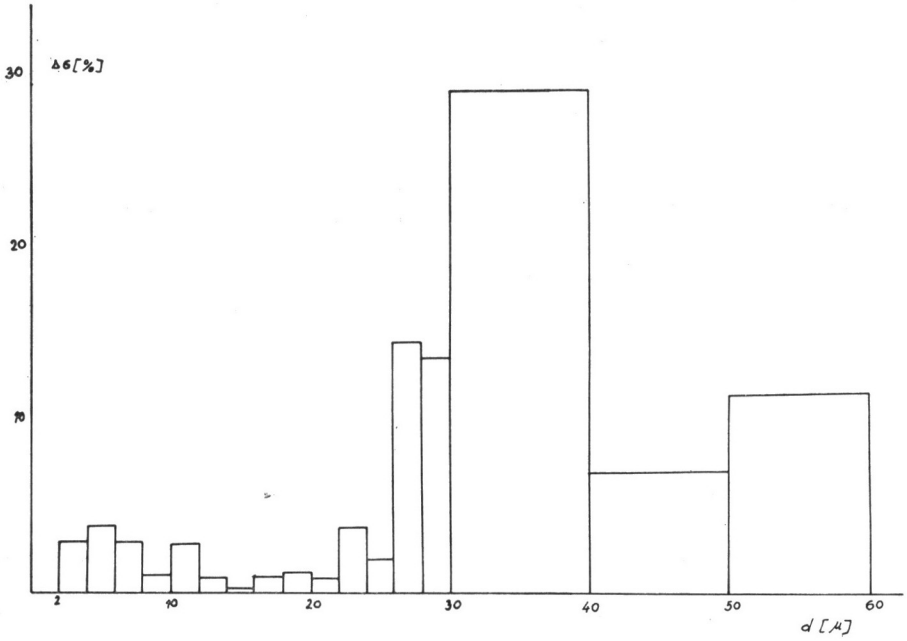
	I етапа (%)	II етапа (%)
G. Z.	12,60	15,00—13,86
Al_2O_3	58,80	56,67—57,43
Fe_2O_3	19,70	19,40—19,70
CaO	0,24	1,68— 2,62
влага		1,9 — 3,8
SiO_2	5,06	
Zn	0,04	

Таб. 2. Хемијски састав црвеног муља, узорак 1 и 2
Tab. 2. Chemical composition of red mud, sample 1 and 2

	Узорак 1 Sample 1	Узорак 2 Sample 2
Al_2O_3	13,65—20,90	18,15—17,42
Fe_2O_3	48,00—40,80	42,20—42,40
SiO_2	10,20—11,52	10,75—17,65

Тежински састав црвеног муља. Утврђено је да у црвеном муљу без флокуланта, узорак 1, има 55,05 теж. % чврсте материје, а у црвеном муљу са флокулантом, узорак 2, 27,36 теж. %. Мањи садржај чврсте материје у црвеном муљу са флокулантом разумљив је с обзиром на захтеве његовог транспорта до базена. Постојање разлике у садржају чврсте материје у овим узорцима чини да се непосредна упоређивања, нпр. вискозност, не могу потпуно извести.

Гранулометријски састав. Овај састав одређиван је на узорку 1 црвеног муља у коме није додат флокулант и који је претходно у лабораторији испран водом до pH 7. Гранулометријски састав овог црвеног муља приказан је на графикону, сл. 1.



Сл. 1. Гранулометријски састав црвеног муља, узорак 1
Fig. 1. Granulometric composition of red mud, sample 1

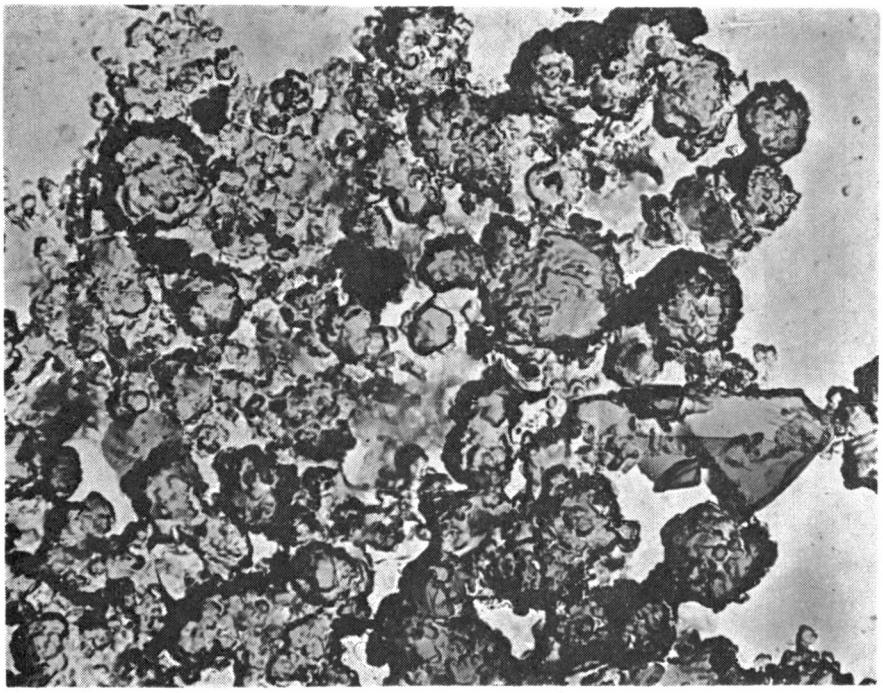
Са графикона се види да овај црвени муљ у највећем делу садржи честице величине од 26 до 60 микрометара и то око 76 теж. %. Остале су честице мањих димензија; према методи одређивања, регистроване су честице величине до 2 микрометра.

Као што је наведено, у овај црвени муљ није додат флокулант. Његовим додавањем могу се брже и потпуније издвојити финије честице таложењем; у случају филтрирања талога агломериране честице могу имати због могуће стисљивости негативан утицај. Испитивања у овом правцу имају смисла уколико се буде и филтрирање примењивало у технолошком процесу производње, у циљу усавршавања поступка, у првом реду због заштите животне средине W e n z e l et al. (1960).

Облик честица. Већ и проучавањем црвеног муља микроскопом могло се закључити да се ради о честицама центричног облика, што је и потврђено снимцима на електронском микроскопу.

Електронским микроскопом снимљени су узорци 1 и 2 црвеног муља без флокуланта (узорак 1) и црвеног муља с флокулантом (узорак 2). Оба узорка испрана су у лабораторији претходно водом до pH 7.

Са фотографије, слика 2, узорак 1, види се да се честице додирују мањом површином, односно да су доста слободне. На фотографији, сл. 3, узорак 2, честице су повезане у веће целине, што се може тумачити присуством флокуланта као атхезива. Уколико би, због присуства флокуланта, настале веће флексибилне површине и компресибилни агрегати, ово би могло знатно утицати на протицање оцедине при филтрирању. То би филтрирање црвеног муља могло учинити тежим и скупљим

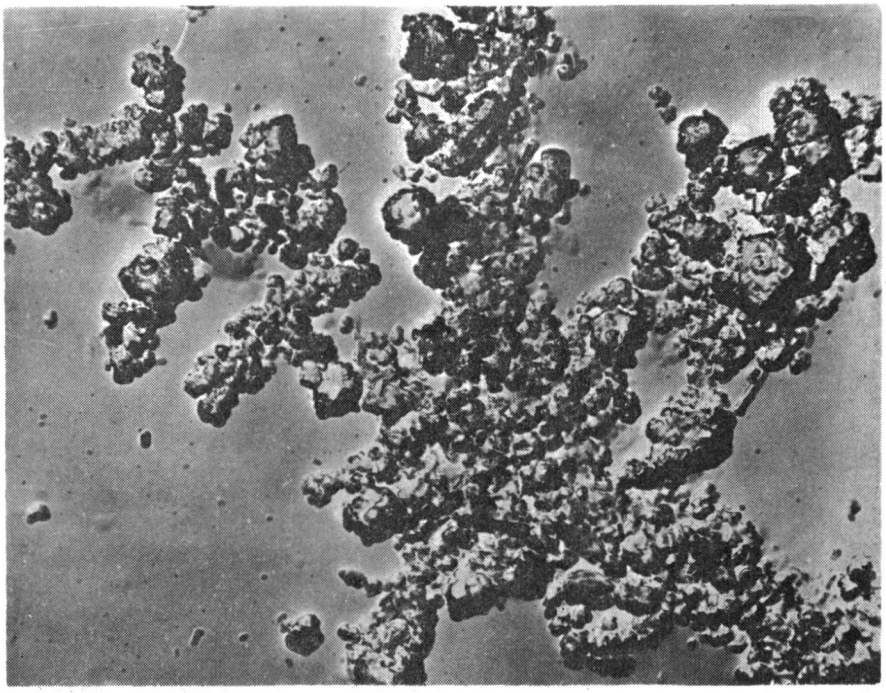


Сл. 2. Снимак електронског микроскопа, узорак 1
Fig. 2. Photo taken by electronic microscope, sample 1

Вискозност. И у овом случају испитивани су узорак 1 и узорак 2, односно црвени муљ без флокуланта и црвени муљ са флокулантом.

Као што је познато, црвени муљ представља суспензију чврсте материје у раствору електролита, што одговара узорку 1 без флокуланта и суспензији чврсте материје у раствору електролита са флокулантом, што одговара узорку 2. С обзиром на природу ових суспензија морало се и очекивати да ће се оне понашати као нењутновски флуиди. То је потврђено и мерењем наведеним апаратом.

У табели 2 дати су, примера ради, резултати мерења и израчунавања за узорак 2, из којих се може донети закључак да испитивани црвени муљ припада групи тиксотропних, односно реопектних нењутновских



Сл. 3. Снимак електронског микроскопа, узорак 2
Fig. 3. Photo taken by electronic microscope, sample 2

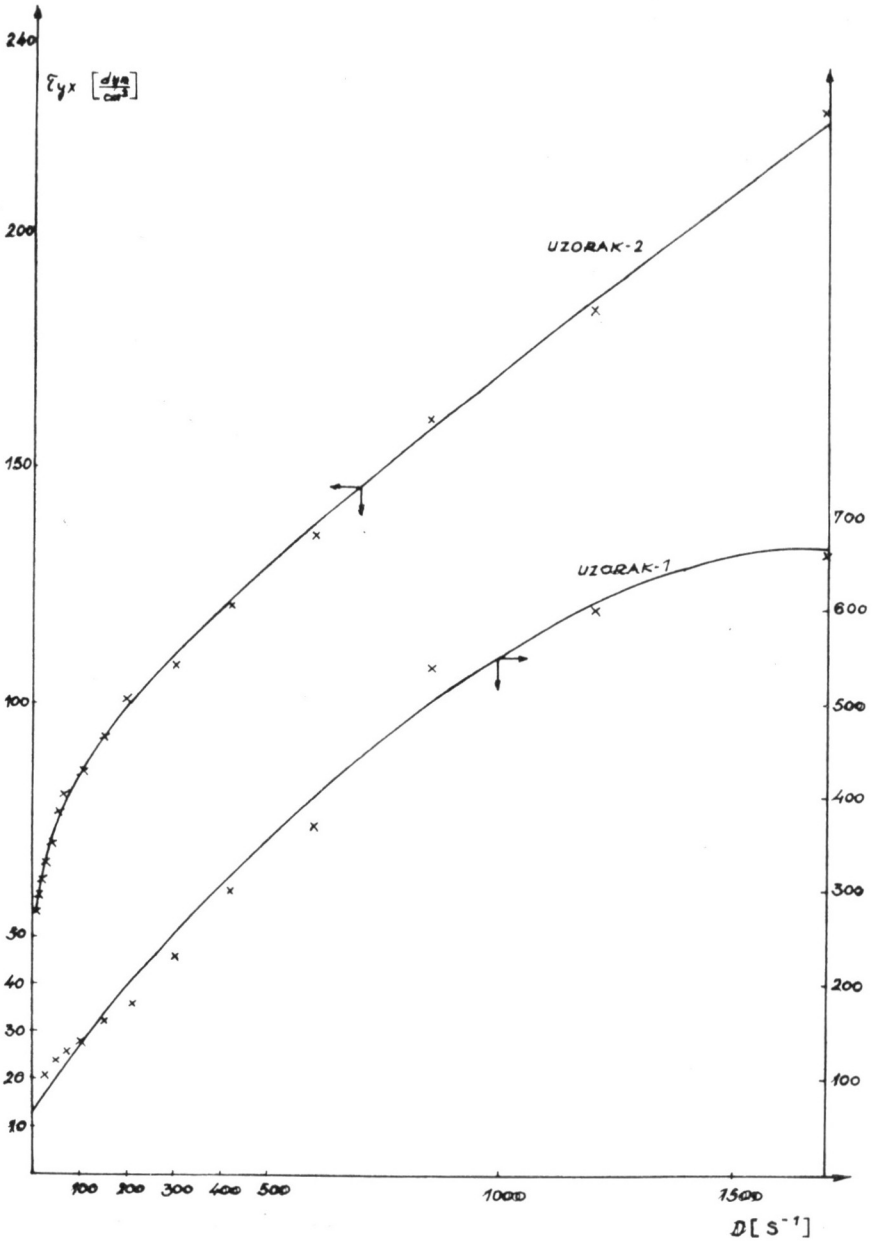
флуида. Ово показује чињеница да се тачке за одређивање брзине поклапају независно од тога да ли се иде из области већих брзина ка мањим, или обрнуто. То показује да се ради о флуиду чији коефицијенти вискозности не зависе од времена, односно претходних збивања.

На дијаграму на слици 4 дати су резултати мерења узорка 1 и узорка 2 и представљени у координатном систему напона смицања (τ_{yx}) у зависности од градијента брзине $/-\left(\frac{d_{wx}}{d_y}\right)/$.

Непосредно поређење ове две групе резултата није могуће, с обзиром да се ради о суспензијама различитим по садржају чврсте материје. Узорак 1 садржи више чврсте материје од узорка 2.

Ипак, независно од садржаја чврсте материје, види се да линије за оба узорка нису праве и не полазе видљиво из координатног почетка; оне су конкавне према x-оси. Овакав облик кривих линија приближава се највише псеудопластичним нењутновским флуидима као двопараметарски флуид типа Ostwald de Walle. Експонент n мањи је од 1 у једначини

$$\tau_{yx} = -m/\frac{d_{wx}}{d_y}/^{n-1} \left(\frac{d_{wx}}{d_y}\right)$$



Сл. 4. Дијаграм напона смицања (τ_{yx}) — градијената брзина $\left(\frac{d_{wx}}{d_y}\right)$ узорак 1 и 2

Fig. 4. Diagram of shear stress (τ_{xy}) — rate of shear $\left(\frac{d_{wx}}{d_y}\right)$ sample 1 and 2

Преко ових дијаграма може се одредити актуелни (apparent) динамички вискозитет (η) за сваки смицајни напон као тангенс угла дате тачке криве.

Tab. 3. Одређивање напона смицања (τ_{yx}), градијената брзина $\frac{d_{wx}}{d_y}$ и коефицијената динамичне вискозности (η) узорак 2

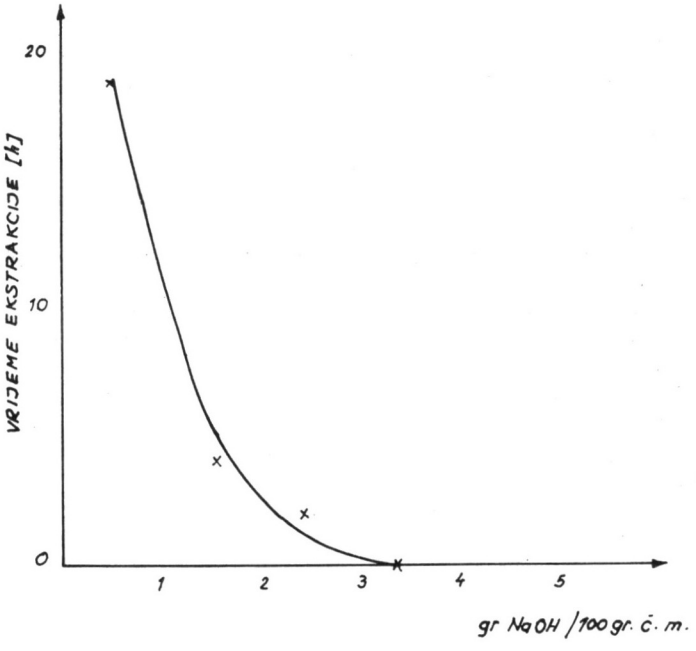
Tab. 3. Determination of shear stress (τ_{yx}), rate of shear $\left(\frac{d_{wx}}{d_y}\right)$ and dynamic viscosity (η), sample 2 A (50); M = 2,34 t = 20,1°C

Бр. мер.	n (s^{-1})	Скретање S_p	Казаљке S_s	$\frac{dwx}{dy}$ s^{-1}	τ_{yx} $\left(\frac{dyn}{cm^2}\right)$	η $\frac{dyn\ s}{cm^2}$
1	1,0	0,4	4,2	2,34	12,32	5,26
2	2,0	9,2	9,2	8,38	12,34	6,06
3	2,83	14,0	14,0	6,62	43,12	6,51
4	4,0	18,0	18,5	9,36	55,44	5,92
5	5,66	19,2	19,5	13,24	59,14	4,47
6	8,0	20,4	21,5	18,72	62,83	3,36
7	11,3	21,5	21,5	26,40	66,22	2,50
8	16,0	23,0	23,0	37,40	70,84	1,89
9	22,6	25,0	25,0	52,88	77,00	1,46
10	32,0	26,5	26,7	74,88	81,62	1,09
11	45,2	28,0	28,0	105,77	86,24	0,82
12	64,0	30,2	13,7	145,76	93,02	0,62
13	90,5	33,0	33,0	211,77	101,64	0,48
14	128,0	35,5	35,5	299,52	109,34	0,37
15	181,0	39,5	39,6	423,54	121,66	0,29
16	256,0	44,3	44,5	599,04	136,44	0,23
17	362,0	52,0	51,7	147,08	160,16	0,19
18	512,0	60,0	60,4	1198,08	184,80	0,154
19	724,0	73,5	73,5	1694,16	266,38	0,134

Оваква мерења показала су да су коефицијенти вискозности разблажених суспензија нижи од концентрованих, што је у потпуној сагласности и са теоријом и са праксом. R. Byron Bird et al. (1960).

Екстракција натријум-хидроксида водом. На дијаграму, сл. 5, дати су резултати дисконтинуалне екстракције натријум-хидроксида из црве-

ног муља водом у зависности од времена, узорак 2. Као што се и очекивало, са временом се смањује количина екстрахираног натријум-хидроксида водом Ћатовић et al. (1975).



Сл. 5. Дисконтинуална екстракција NaOH из црвеног муља водом, узорак 2
Fig. 5. Bach extraction of NaOH from red mud by water, sample 2

ЛИТЕРАТУРА

Bird, R. Byron, Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (1960): Transport phenomena. John Wiley and Sons, Inc. New York.

Ћатовић, Ф., Њелица, В., Сеферовић, Ф.: Пречишћавање отпадних вода творнице глинице и алуминијума, Мостар.

Foust, A. S., Wenzel, A. (1960): Principles of Unit Operations John Wiley and Sons, Inc. New York.

Nonhebel, G. (1972): Gas Purification Processes. For Air Pollution Control. Second edition London Newnes — Butterworths.

* * * Зборник радова. Саветовање о искуствима у пречишћавању индустријских отпадних вода у Југославији, Дубровник 12—14. новембар 1975.

Marija RADOVANOVIĆ, Dragana SOTIROVIĆ, Slobodan KONČAR-ĐURĐEVIĆ, Bogdan ĆOSOVIĆ, Mića DRAKIĆ and *Vinka VUJOŠEVIĆ*

SOME PROPERTIES OF THE RED MUD IMPORTANT FOR THE PROTECTION

Summary

In order, to find the best possible solution of the problem of polution by red mud it has been made a detailed working programme for the red mud produced in the Aluminium Factory in Titograd.

In this paper we have shown a part of a detailed programme research including examination of the red mud leached by water 55,05 weight % of solid matter (sample 1) and of the red mud with floculant which is stored into the storage — pond with 27,36 weight % of solid matter (sample 2).

Granulometric composition of sample 1 was determined by the automatic sedimentary balance. Results of these measurement have shown that the size of particles was from 2 to 60 micrometres, and that the particles from 26 to 60 with 76 weight % (picture 1) were predominant. Photos taken by the electronic microscope (picture 2 and 3) with blow up of 11 500 times, showed us that the particles were of centric shape (sample 1 and 2). In presence of floculant, sample 1, smaller particles were joined into the groups which surrounded bigger particles (picture 3). The use of rotating viscosimetre helped us to find out that the red mud, sample 1 & 2 correspond to pseudoplastic non — Newton's fluids as two-parametric fluid of Ostwald de Walle type (table 3 and picture 4). Multiple bach extraction of sodium-hydroxide from red mud was done on the sample 2 (picture 5).