

Vörösiszap – veszélyes hulladék, vagy értékes nyersanyag?*

A vörösiszap a Bayer-féle bauxitfeldolgozás szilárd mellékterméke és a fő alkotói: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , valamint TiO_2 . Kisebbségi koncentrációban, illetve nyomokban még előfordul benne: K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, Zr, Y, Sc, Ga stb. sőt még radioaktív U és Th is. Jelenleg kb. 90 millió tonna keletkezik évente a Földön ebből a 10-12,5 pH-val jellemezhető lúgos hulladékgyűjtőből.

A lúgos kémhatása és az ásványi összetétele miatt ez a szilárd maradvány jelentős hatással van a környezetre és a megfelelő letárolása nagy kihívás. Jelenleg a legtöbb vörösiszap szabadtéri tárolókba, illetve a tengerekbe kerül, a környezeti veszélyek ellenére. Mostanáig a vörösiszapot kis mértékben használták csak útépitési, területfeltöltési és cementgyártási célokra és néhány új alkalmazás is fejlesztés alatt van. Az utóbbira példa a fémkinyerés (vas, alumínium, titán és egyéb szóróanyagok), építőanyagok, adszorbensek, kerámiák, talajjavító adalékok, katalizátorok és festékanyagok gyártása vörösiszaphoz.

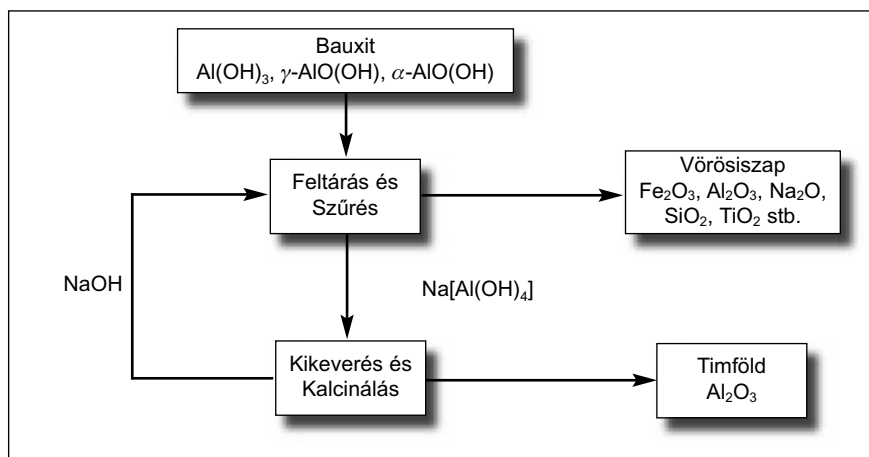
Az utóbbi években több kutatásnak is célja volt a vörösiszapot gáztisztítási adszorbensként, illetve szennyvízkezelési célra felhasználni. Azonban a jelen tanulmány középpontjában a vörösiszaphoz a vas, a titán és egyéb különleges fémek előállítására áll.

1. Bevezetés

Az alumínium jelentősége a mindennapi életben folyamatosan növekszik. A primer alumíniumtermelés 2010-ben kb. 41,4 Mt volt [1]. Előállítását az egész világon majdnem kizárólag ugyanazzal a módszerrel történik. Ez a bauxit lúgos feltárása (Bayer-eljárás), a timföldgyártás, amely után az olvadáselektrolízis (Hall-Héroult-eljárás) következik az alumínium előállítására.

A Bayer-eljárás során első lépésben a bauxitot nátrium-hidroxid oldattal kezelik (1. ábra) feltárási autoklavokban, vagy csőfeltárási reaktorokban. Ezáltal a nyersanyag alumíniumtartalmának nagy része nátrium-aluminát alakban kioldódik, míg az oldatlan maradékot szűréssel választják el a lúgtól. Az utóbbi a vörösiszap, amely a nevét a benne lévő Fe_2O_3 alakú vas-oxid miatt jellemző vörös színéről kapta.

A 2009-es 82,6 Mt [2] timföldtermelés, valamint a bauxit jellemző ál-



■ 1. ábra. A Bayer-eljárás egyszerűsített vázlatja

talános összetételének megfelelő 1–1,6 t vörösiszap/t timföld keletkezési arány alapján kb. 80–130 Mt vörösiszap keletkezik évente a Földön. Ez általában erősen lúgos (pH > 10) 15–30% szilárdanyag tartalmú iszapként jelenik meg, amit megfelelő tárolóba szivattyúznak. Ennek a nagy mennyiségű lúgos hulladék anyag-

nak a tárolása költséges (a timföld árának 1-2%-a), mivel nagy a területigénye (1 Mt/év kapacitású timföldgyár esetén kb. 1 km² / 5 év) és számos környezeti problémát okoz [3].

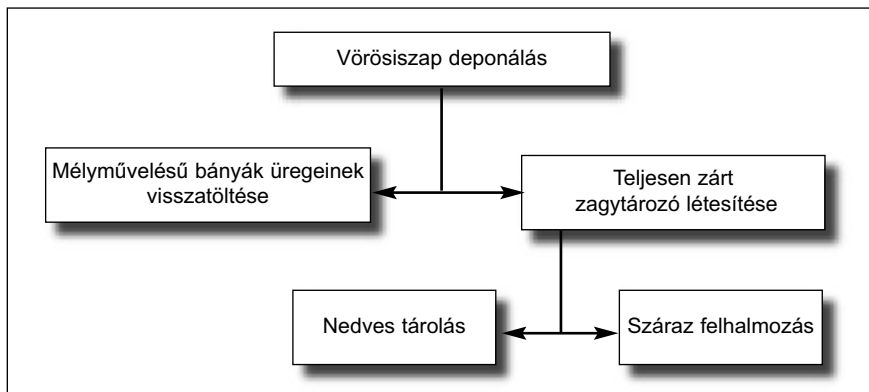
A vörösiszap zagy tárolásának a fő nehézségei a nagy nedves tárolóterületek költséges fenntartása, a lúgosság veszélye minden élőlényre, a lúg szivárgása a talajvizetekbe, az anyag túlfolyása, továbbá, a beszáradt felületek porzása is károsítja a közeli növényzetet [4].

A vörösiszap egy komplex anyag, amelynek a vegyi és ásványi összetétele nagymértékben változik a bauxit eredete és az eljárás technológiai paraméterei szerint. Általában hat fő

Dr. Stefan Luidold a Leobeni Egyetem Fémkohászati Tanszékén kutatóként dolgozik. Jelenleg az ipari fémek, a nagyolvadáspontú fémek, a ritkafémek és mások kutatásával foglalkozik. Felsőfokú tanulmányait Steyrben, a Gépészmérnöki Karon kezdte, majd a Leobeni Egyetemen folytatta 1994–2001 között. Doktori értekezését egyfajta alternatív niobium kinyerési technológiáról írta.

Prof. dr. Helmut Antrekowitsch 1988–1989 között gyártástechnológus mérnökként dolgozott. Felsőfokú fémkohászati tanulmányait a Leobeni Egyetemen végezte, ahol 1998-ban védte meg a műszaki doktori (PhD) disszertációját. 2002–2009 között a Christian Doppler Laboratórium vezetője volt, majd 2003-tól a Leobeni Egyetem Fémkohászati Tanszékének vezetője.

* Az eredeti cikk első közlése és angol előadása a düsseldorfi EMC (European Metallurgical Conference) rendezvényen 2011-ben volt. Fordította: prof. dr. Kékesi Tamás, Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Intézet



■ 2. ábra. A vörösiszap szárazföldi deponálásának lehetőségei [6]

komponensből álló (kb. 30–60% Fe_2O_3 , 10–20% Al_2O_3 , 3–50% SiO_2 , 0–10% TiO_2 , 2–10% Na_2O és 2–8% CaO) [4] finom szemcsék alkotják és kis mennyiségben egyéb elemek is előfordulnak benne, mint V, Ga, Cr, P, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mg, Zr, Nb, U, Th, K, Ba, Sr és ritkaföldfémek [3].

Így a vörösiszap különféle okokból felkeltette a kutatók érdeklődését és számos kutatásnak képezte a tárgyát. Különös érdeklődés kíséri ennek a nagy mennyiségű maradványnak az egyéb területeken történő hasznosítását. Sajnos minden törekvés mellett, a bauxit-feldolgozási hulladékanyagok gazdaságos felhasználása a mai napig korlátozott, de a kutatás mégis tovább folyik [5].

2. A vörösiszap lerakóhelyi tárolása

A vörösiszap tárolásának még mindig a hulladéklerakón deponálás a hagyományos módszere. A vörösiszap kioldható és káros anyagainak, valamint az ezek által a talajvizet veszélyeztető hatások vizsgálatára elúciós kísérleteket hajtottak végre. A nehézfémek szinte kizárólag alig oldható hidroxidok formájában vagy az oldhatatlan vas-hidroxidhoz kötve fordulnak elő a vörösiszapban. Az oldható rész aránya egyértelműen 1% alatt van. Azonban az anionos formában előforduló összetevők, mint például a fluoridok, arsenátok, kromátok és vanadátok másképpen viselkednek. A kromátok kb. 2%-a, az arsenátok és fluoridok 40–50%-a, a vanadátok 13%-a vihető oldatba. Ha a perkoláló víz pH-értékét csökkentjük hígítással vagy semlegesítéssel, ezeknek az anyagoknak a mobilitása lecsökken és a felszín alatt újra megkötődnek [6].

A vörösiszap általában két különböző módon deponálható (2. ábra). Az egyik lehetőség a bauxit bányászásával képződött üregekbe történő visszatöltés. Ezt a módszert gyakran alkalmazzák, ha a timföldgyártás a bauxitbányászat közelében folyik. Ennek alternatívája a tároló tavak létesítése aljzatszigeteléssel és gáttakkal, valamint a későbbi rekultiváció során befedéssel [6].

A nedves tárolás módszere szerint a vörösiszapot előzetes sűrítés nélkül szivattyúzzák a zagyártározóba. Ilyenkor a szilárd rész eloszlása nem egyenletes, mert a nehézfrakció a beömlési pont mellett ülepedik ki, míg a finom szemcsék az egész tó területén szétterülnek. A túlfolyó vizet visszajáratják a timföldgyártáshoz. Ez nagy mennyiségű NaOH -ot és Al_2O_3 -ot tartalmaz, ezért az alumínátlúg hígítására vagy a vörösiszap mosására hasznosítják a Bayer-eljárásban. Az ilyen tárolók szigetelése agyagréteggel illetve az áteresztő, homokos rétegre helyezett fóliával történik. Azonban a nagy hidrosztatikai nyomás problémákat okoz, amelyek csökkenthetőek az esővizet gyűjtő tárolókkal és az elszívárgó lét kezelésre összegyűjtő fenékcsatornákkal [6].

A nedves tárolás nehézségei miatt fejlődött ki a száraz felhalmozás módszere. Eszerint a vörösiszapot kb. 55–60% szárazanyag-tartalomig besűrítik, majd a rézsús, illetve kúpos alakú hányóra szivattyúzzák. A legmagasabb ponton adagolt hulladékanyag kb. 5–10 cm vastag réteget alkotva ülepedik. Ez a réteg párolgással annyira beszárad, hogy a következő réteg 6–8 nap elteltével feladható. Az ilyen hányóknak ugyanolyan típusú aljzatszigetelést kell biztosítani, mint a nedves tárolók esetében. A

száraz felhalmozás előnyei a nagymértékű helymegtakarítás és a homogén felület. Az utóbbi jellemző megakadályozza a porzást is, mivel nem történik szemcseméret szerinti osztályozódás. Száraz felhalmozást alkalmaznak például Jamaikában és Ausztráliában [6].

3. Értékes fémek kinyerése a vörösiszából

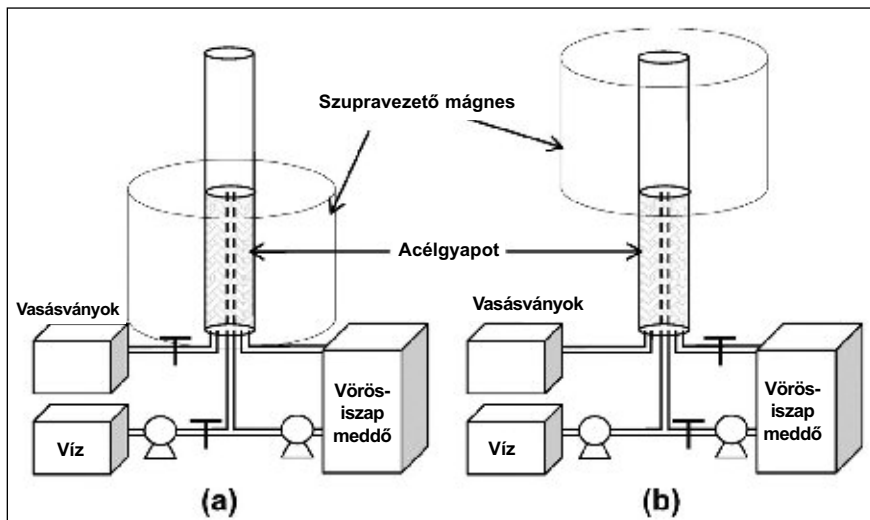
A vörösiszap hasznosításának számos próbálkozása között szerepel a kén-dioxid és kén-hidrogén megkötése gáztisztító berendezésekben, nehézfém és félfém ionok, valamint szerves anionok eltávolítására alkalmas adszorbens, téglá és cement-adalék formájú építőanyag, katalizátor, festékek és pigmentek, valamint értékes fémek alábbiak szerinti kinyerésének nyersanyagaként történő felhasználás [7].

Azonban a vörösiszap néha tartalmaz radioaktív elemeket (U, Th stb.), ezért megfelelő előkezelésre is szükség van, mielőtt építőanyagként, illetve egyéb hasonló módon felhasználható lenne [8]. A vörösiszapban található természetes eredetű radioaktív atomok koncentrációi Somlai és társai [9] szerint $260\text{--}540 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^{238}U , $122\text{--}335 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^{226}Ra és $340\text{--}500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^{232}Th . Ezek az értékek jelentősen meghaladják az építőanyagok globális átlagértékeit ($500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^{40}K , $50 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^{226}Ra , és $50 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^{232}Th). Így a felhasználás előtti radiológiai ellenőrzés hiányában az előállított építőanyagok esetleg nem felelnek meg az előírásoknak.

3.1. A vas elválasztása

A vörösiszap nagy vas-oxid koncentrációja miatt sok próbálkozás történt már a vas-oxidok elválasztására elsősorban a bázikus fém-oxidoktól, ami biztosíthatná a szeparált anyag vasgyártásban való felhasználhatóságát.

Li és társai [10] költségelemzése szerint a vörösiszap vas-ásványainak az elválasztása jelentősen kedvező hatással lenne a tárolásra is, hiszen a nagy vastartalmú hányad felhasználható lenne a vaskohászatban, míg a kis vaskoncentrációjú frakció felhasználható lenne például építőanyagként. A Bayer-eljárás maradványának fő vas-ásványai a hematit, götit, mag-



■ 3. ábra. A HGSM módszer vázlatja, (a) vörösiszap beadás, (b) dúsítmány gyűjtés [10]

neit stb., amelyek mágneses, vagy gyengén mágnesezhető anyagok. Ezért a mágneses szeparálás elősegítheti a vasas ásványok kinyerését. Különösen a nagy térejeű szupravezető mágneses szeparálás (HGSM) lehet hatékony. Ezt a módszert a 3. ábra szemlélteti.

Megfelelő mágneses intenzitást fenntartva 1500 g vörösiszapot diszpergáltak 25 liter vízben, majd a zagyot a mágneses térben elhelyezett és acélgyapottal töltött rozsdamentes acél oszlopba szivattyúzták [10].

Az acélgyapot mátrixból kifolyó anyag visszakerült a vörösiszap-tároló tóba. A keringtetés 5 percig folyt, majd az acélgyapot mátrixot kivették a mágneses mezőből és a vasban dúsított vörösiszapot kiöblítették és összegyűjtötték. Az eredmények (1. táblázat) megmutatták, hogy a HGSM technikával a vörösiszap két különböző vastartalmú frakcióra bontható.

Azonban az elválasztás hatásfokát korlátozta a kísérleti rendszer hiányossága. A további javítás a jövő témája lehet [10].

Liu és társai [11] megközelítésében, közvetlen redukcióval nyertek ki vasat a Bayer-eljárás vörösiszapából és építőanyagok készültek az alumino-szilikát maradványok mágneses szeparálásával. Ebből a célból a vörösiszaphoz karbon és adalékokat kevertek, majd a keveréket hengeres formákba ($d = 20 \text{ mm}$, $l = 40 \text{ mm}$, vagy $d = 30 \text{ mm}$, $l = 50 \text{ mm}$) préselték. Ezután a brikketeket szárították, majd nagy hőmérsékleten redukálták. Egy bizonyos idő elteltével kivették a mintákat és azonnal lehűtötték vízben. A termék örlését és mágneses szeparálását követően a dúsítmány összes és fémes vastartalmát megelemezték. A kísérletek szerint az optimális körülmények: redukció $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 6600 s időtartamig 18:6:100 karbon:adalék:

1. táblázat. A súlykihozatal és mindkét frakció vastartalma egy elválasztási lépés után [10]

| | Tömeg [g] | Fe ₂ O ₃ [%] | SiO ₂ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | TiO ₂ [%] | Na ₂ O [%] | Égetési veszteség [%] |
|--------------------|-----------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|---------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Beadott vörösiszap | 1500,0 | 29,4 | 26,4 | 20,5 | 1,7 | 1,6 | 7,9 | 11,9 |
| Dúsítmány | 130,2 | 46,3 | 15,4 | 25,2 | 1,3 | 2,0 | 4,8 | 15,4 |
| Maradvány | 1147,1 | 26,4 | 20,5 | 24,2 | 2,1 | 2,0 | 8,6 | 13,6 |

2. táblázat. A mágnesesen szeparált frakciók elemi összetétele [11]

| Elem | Fe | Si | Al | Ca | Mn | Na | Mg | Ti |
|-----------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| [%] | | | | | | | | |
| Dúsítmány | 89,05 | 3,75 | 6,43 | 0,54 | 0,23 | - | - | - |
| Maradvány | 5,78 | 37,26 | 34,08 | 6,42 | - | 11,59 | 1,55 | 3,32 |

vörösiszap tömegarányt beállítva. Így a dúsítmány és a maradvány elemi összetétele a 2. táblázatban látható eredmény szerint adódott.

Ilyen körülmények mellett 81,4% vaskihozatal és 96,98% vas fémessítési arány érhető el [11].

3.2. Titán kinyerése

Az irodalomkutatás alapján megállapítható volt, hogy a vörösiszaphoz való titánkinyerésre nincs egyszerű módszer, noha sok különböző elképzelést vizsgáltak már meg. Az eljárások általánosan piro- és hidrometallurgiai, vagy kombinált típusokra oszthatók. Néhányat ez a fejezet mutat be.

Agatzini-Leonardou és társai [12] $5,5 \mu\text{m}$ átlagos szemcseméretű és főleg hematitot [Fe₂O₃], diaszpört [$\alpha\text{-AlO(OH)}$], gibbsitet [Al(OH)₃], kalcitot [CaCO₃], devitritet [Na₂Ca₃Si₆O₁₆] és katoitot [Ca₃Al₂SiO₄(OH)₈], valamint csekélyebb komponensekként kvarc [SiO₂], anatóz [TiO₂], kaolinit [Al₂Si₂O₅(OH)₄] és götit [FeOOH], valamint 7,10% TiO₂-ot tartalmazó vörösiszap kénsavas oldását vizsgálták. Az oldó műveleteket az eredeti állapotú vörösiszappal és közönséges légköri nyomáson végezték. Minden lépésben adott mennyiségű előmelegített 1,5–3 M kénsavat és vörösiszapot kevertek (1:19 – 1:4) szilárd/folyékony arányban töltötték a reaktorba. A keverési sebességet és a hőmérsékletet (40–60 °C) állandó értéken tartották. A reaktorban lévő anyagot 4 óra elteltével vákuum alatt leszűrték. A szilárd anyagot vízzel felzagyolva mosták, egy éjszakán keresztül szárították 110 °C-on, majd mérlegelték. A titánkhozatal 9,3-tól 64,53%-ig, a vaskihozatal 4,66-től 46,01%-ig, az alumínium-kihozatal pedig 34,66-től 45,93%-ig terjedő intervallumban változott. Megfigyelték, hogy az 1:19 szilárd:folyékony fázisarány használatával a titán kioldás megnövekedett, különösen nagyobb savkoncentráció esetén. Ugyanakkor, a vas és az alumínium esetében alacsonyabb a kioldási fok nagyobb hőmérsékleten és magasabb szilárd/folyékony fázisarány mellett.

Hasonló vizsgálatokról számolt be Sayan és Bayramoglu, [13] akik a török Etibank Seydisehir Alumínium Üzem 4,81% TiO₂ tartalmú vörösiszapját használták. Előkísérletek

után, négy független faktort választottak: reakcióhőmérséklet (60–90 °C), kénsavkoncentráció (1–2 M), keverésintenzitás (5–10 s⁻¹), szilárd/folyékony fázisarány (40–80 g dm⁻³) és reakcióidő (2–4 h) a statisztikailag tervezett kísérleteikhez a kénsavas oldással történő titánkinyerés vizsgálatára. A másodrendű modelljük igen jól közelíti a kísérleti eredményeket. Rendszeres hibák nincsenek, így az eredmények jó alapot szolgáltatnak félüzemi, vagy normál üzemi alkalmazásokhoz. A legjobb titánkihozatal 96,33% volt 90 °C hőmérséklet, 2 M kénsav-koncentráció, 5 s⁻¹ keverési sebesség, 40 gl⁻¹ szilárdanyag-tartalom és 4 órás kioldás mellett.

A fenti megállapításokkal szemben *Kasliwal* és *Sai* [14] sósavat használt a vörösiszap titán-dioxid tartalmának dúsítására (18% TiO₂) főleg kalciumot, vasat, alumíniumot és nátriumot kioldva. A szabad állapotú alumínium-oxid egy része oldható, míg a visszamaradó alumínium-oxid főleg böhmites és diaszporos állapotú. A szilárd maradványt nátrium-karbonáttal pörköltve tárták fel, amit vizes oldás követett. A savas oldásra 60–90 °C-os hőmérsékleteket, 2–10,3 sav:vörösiszap mennyiségi arányokat és 1–5,2 M savkoncentrációkat alkalmaztak. A pörkölést 850 és 1150 °C közötti hőmérsékleteken és 1,4–2,8 Na₂O:Al₂O₃ mennyiségi arányokkal végezték. A vörösiszapot nátrium-karbonáttal pörköltve az alumínium-oxid vízben oldható nátrium-alumináttá, a szilícium-dioxid pedig nátrium-szilikáttá alakul. A nátrium-karbonát reagál a Fe₂O₃-dal és a TiO₂-dal is. A vizes kioldás közben a képződött nátrium-ferrit és a nátrium-titanát Fe₂O₃-ra és TiO₂-ra bomlik, míg a nátrium-szilikát oldódik a vízben. Az eljárással elért maximális TiO₂ dúsulási fok 0,76 volt, míg a pörköléses lépést elhagyva, csak a sósavas kezeléssel kb. 0,36-os érték volt elérhető.

A bemutatott vizsgálatok a titán elválasztására különböző megoldásokat képviseltek. Az egyik esetben a titán kioldása a cél, míg a másikban a közvetlen oldásnál titán-dioxid marad vissza az oldatlan maradványban. Azonban az idézett szerzők nem szolgáltatnak a titántartalmú frakció tiszta titán vegyületre történő feldolgozására vonatkozó információt.

3.3. Nátrium-aluminát hidrát előállítás

A vörösiszap Al₂O₃ tartalmának nátrium-aluminát-hidrát előállításával történő kinyerésére egy kevésbé agresszív hidrometallurgiai eljárást fejlesztettek *Zhong* és társai [15]. Kína Henan tartományában működő gyár vörösiszapot használták, ahol egy módosított Bayer-eljárással rossz minőségű 412,96-os modulusú (Al₂O₃/SiO₂ tömegarány) diaszporos bauxitot tártak fel nagy koncentrációjú NaOH oldattal CaO adalékolás nélkül 0,5 MPa nyomáson és 180 °C hőmérsékleten. A vörösiszap főleg szodalitból [Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂], krisztoballitból [SiO₂], hematitból [Fe₂O₃] és anatózból [TiO₂] áll. Az összetételt a 3. táblázat szemlélteti.

A vörösiszapot különböző mennyiségű 40–60%-os NaOH oldattal és mérsztejjel lúgozták 170–210 °C hőmérsékleten 3,5 órán keresztül az Al₂O₃ kinyerésére. A 11,67 s⁻¹ keverési intenzitás a feltárandó anyag tökéletes szuszpendálását eredményezte. A feltárt zagy vákuumos szűrése után a maradványt kétszer felzagyolva mosták vízzel és 100 °C-on 12 órán keresztül szárították. Egy további feltáró lépés különböző mennyiségű 7%-os NaOH oldattal és mérsztejjel 170 °C-on és 2 órán keresztül a Na₂O kioldását célozta. Az első lúg (4. táblázat) bepárlása 600 gl⁻¹ Na₂O koncentrációig, majd 60 °C-ra hűtése nátrium-aluminát-hidrát [Na₂O·Al₂O₃·2,5H₂O] kikristályosítását eredményezte 10% oltóanyag beadása után [15].

Az alumínium és a nátrium kinyerése után kapott végmaradvány kb. 4,4% Al₂O₃-ot és 0,9% Na₂O-ot tartalmaz, így alkalmas építőanyag-előállítás nyersanyagaként történő hasznosításra. Ezeknek az oxidoknak a kihozatala 87,8 és 96,4% volt [15].

3. táblázat. A vörösiszap összetétele [15]

| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | Na ₂ O |
|------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|
| | % | | | | | |
| Összetétel | 24,96 | 24,65 | 11,59 | 1,32 | 6,12 | 17,67 |

4. táblázat. A lúg fő alkotói a vörösiszap feltárásakor

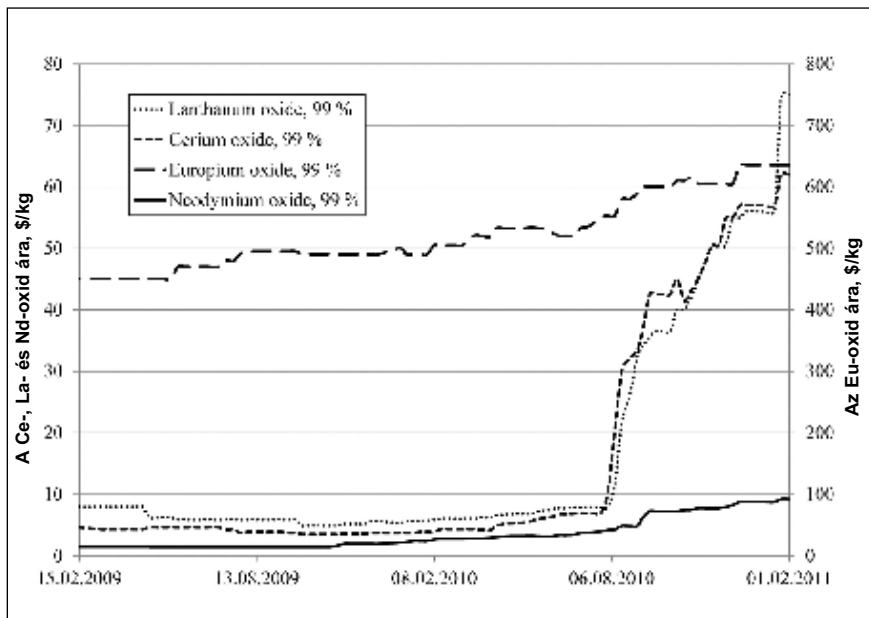
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Na ₂ O |
|---|--------------------------------|------------------|-------------------|
| | [g·l ⁻¹] | | |
| Al ₂ O ₃ tartalmú lúg | 42,51 | 3,56 | 426,36 |

3.4. A nyomelemek kinyerése

A vörösiszap nemcsak nagy mennyiségű értékes fémeket, mint a vas, alumínium és a titán tartalmaz, hanem kis mennyiségben jelen vannak olyan elemek is, mint a vanádium, króm, ritkaföldfémek, urán stb. Ezért több kutató is vizsgálta ezeket, és különösen a ritkaföldfémeknek és az urának a kinyerését.

A ritkaföldfémek utóbbi hónapokban tapasztalt áremelkedése (4. ábra) tovább fogja erősíteni ezen elemek kinyerését célzó erőfeszítéseket, egy újabb másodlagos nyersanyag felhasználhatósága érdekében, ami feloldhatja a jelenlegi forrásokban tapasztalható szűkösséget.

Ochsenkühn-Petropulu és társai [17] már 1996-ban közölte, hogy a ritkaföldfémek sok közölte fordulnak elő néhány ppm szintű alacsony koncentrációban. A fő ásványok, amelyeket ipari méretekben használnak az ilyen nagy jelentőségű fémek előállítására a basztnézit [(La(Y), Ce)(CO₃)F], a monacit [(La,Ce,Nd,Th,Y)PO₄] és a xenotim [YPO₄]. Ezeket az ásványokat 5–10% nagyságrendben tartalmazza a karbonátos kőzetek, vasérc és foszfátos kőzetek, de más ásványok feldolgozási eljárásainak (pl. apatit bányászat, urándúsítási meddő stb.) melléktermékeiként is megkaphatóak. Ide tartozik a vörösiszap is, amelynek az éves kibocsátása Görögországban 500 000 tonna mértékű, dúsul lantanidokban és itriumban és ezen elemek átlagos összes koncentrációja meghaladja a 0,1%-ot. Például a görögországi Parnassos-Ghiona térségben található legmélyebben fekvő bauxitok egy kiváló, 1%-ot is elérő összes lantanid-koncentrációt is mutattak. Ezért vizsgálták a ritkaföldfémek kinyerését különböző reagensekkel 25 °C-on, 1/50 szilárd/folyékony tömegarányal 24



4. ábra. Néhány ritkaföldfém-oxid árának alakulása [16]

órán keresztül, illetve az 5. táblázatban jelölt ideig végzett kioldással.

Ochsenkühn-Petropulu [18] vizsgálta a vörösiszap szkandium-tartalmának elválasztását egy kombinált ioncserés–oldószeres extrakciós módszerrel. Ez az elem gazdaságilag érdeklő koncentrációban fordulhat elő a vörösiszapban, ugyanakkor nincs ismert önálló érce. A fő ipari forrásai, az urán- és a volfrám-előállítás melléktermékei csak 0,02%-ig terjedő koncentrációkban tartalmazzák a Sc_2O_3 -ot, a vizsgált vörösiszap mintában egy viszonylag magas és egyenletes 130 ppm Sc-koncentráció volt kimutatható (ami 0,02% Sc_2O_3 koncentrációnak felel meg) a ritkaföldfémek 0,1% feletti összes koncentrációja mellett. Először a száraz vörösiszapot karbonát [NaKCO_3] és borát [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$] keverékével olvasztották, majd tömény HCl-ban oldották. Hígítás után egy kationcserelő gyantát (Dowex 50W-X8) alkalmaztak a szkandium és az ittrium elválasztására az alapfémektől és az

egyéb nyomelemektől. A mindkét célzott fémet tartalmazó sósavas oldat pH értékét 0-ra állították be NH_4OH adagolásával és hexánban oldott DEHPA-val extrahálták a szkandiumot a vizes fázisból. Végül a szkandiumot tartalmazó szerves fázist nátrium-hidroxid oldattal érintkeztetve kapták meg a szkandiumot vizes oldatban. A vizsgált vörösiszap mintákból ezzel az elválasztási módszerrel 93%-os szkandiumkihozatal volt elérhető. A kapott szkandium-hidroxid oldat HCl-vel megsavanyítható, ami után oxálsavval szkandium-oxalát lecsapható. Ezt a vegyületet izzítással tiszta szkandium-oxiddá lehet alakítani.

Smirnov és társai [8] egy másik módszert közölt a szkandium és az urán kinyerésére a vörösiszap kénsavas oldása után. Különböző ioncserelő gyantákkal dolgoztak, és tanulmányozták az elúciós kinetikát, valamint a hosszú idejű használattal járó olyan nehézségeket, mint a stabilitás és a degradáció. Az eredmények azt mu-

tatták, hogy a szkandium kinyerésére a leghatékonyabb ioncserelők a foszfortartalmú kationitok (SF-4 és SF-5), valamint a nitrogént és foszfort is tartalmazó amfolit típusú gyanták (AF-21 és Af-22). A gyantából nátrium-karbonát oldattal végzett hatékony elúció és ezt követő nátrium-hidroxidos precipitáció után a vörösiszap szkandiumtartalmának 50%-a, emellett az urán legnagyobb része és valamennyi tórium is kinyerhető volt. Szűrés után a szilárd nyers termék 5–7% Sc, 4,5% U és 0,9% Th-koncentrációt mutatott. Ebből végül tiszta szkandium-oxid kapható olyan hagyományos elválasztási módszerekkel, mint az oldószeres extrakció.

Összefoglalás és kilátások

Az utóbbi években egy vagy több értékes fém vörösiszappól történő kinyerése számos kutatás tárgyát képezte, de erre még ez idáig nem sikerült gazdaságos megoldást találni. Ez a vörösiszap komplex összetételével függ össze, ami soklépéses eljárásokat tesz szükségessé egy vagy több fémnek tiszta vegyületekként történő kinyerésére ebből a hulladékanyagból. Továbbá, a kizárólag pirometallurgiai eljárások általában nem eléggé szelektívek és a nagy alkálitartalom a tűzálló bélés anyagaival kapcsolatos nehézségekhez vezet. Másrészt, a hidrometallurgiai eljárások a nagy mennyiségű és zárt körfolyamat végett megfelelő kezelést igénylő hulladékokat képződése miatt jelentenek nehézségeket.

Azonban a vörösiszap tárolásának növekvő terhei, valamint néhány fém forrásainak a szűkössége miatt az utóbbi hónapokban ugrásszerűen emelkedő ára elősegítheti a vörösiszap feldolgozásának a gazdaságosságát. Az utóbbi körülmény gerjeszti a fémek egyéb másodnyersanyagai iránti érdeklődést is.

A vörösiszap egyre magasabb tárolási költségei és a benne lévő néhány fém (ritkafémek stb.) egyre növekvő ára miatt a Montanuniversitaet Leoben Fémkohászati Tan-

5. táblázat. Különböző reagensekkel történő kioldások ritkaföldfém-kihozatala [17]

| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Dy | Er | Yb | Y | Sc |
|--|----|----|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|
| HNO_3 , 0,5 M | 35 | 29 | 35 | 52 | 49 | 53 | 49 | 52 | 60 | 70 | 96 | 80 |
| HCl, 0,5 M | 33 | 32 | 25 | 55 | 57 | 50 | 37 | 45 | 43 | 60 | 79 | 68 |
| H_2SO_4 , 0,5 M | 28 | 24 | 29 | 21 | 33 | 37 | 32 | 43 | 34 | 52 | 77 | n.s. |
| $\text{SO}_2(\text{g})$, (pH=1,1, 30 °C, 0,5 h) | 17 | 15 | 16 | 20 | 22 | 28 | n.s. | n.s. | n.s. | 50 | 55 | n.s. |
| H_2SO_4 (30%, 80 °C, 1,0 h) | 21 | 16 | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | n.s. | 48 | n.s. | n.s. |
| HCl, 0,5 M, 14 h (bauxit) | 11 | 12 | 16 | 19 | 14 | 29 | 22 | 19 | 11 | 8 | 18 | n.s. |
| HCl, 0,5 M, 14 h (vörösiszap) | 18 | 14 | 13 | 28 | 17 | 28 | 25 | 33 | 31 | 35 | 39 | n.s. |

n.s. – nem vizsgált

széke egy új módszert tervez kidolgozni a vörösiszap feldolgozására és az értékes fémek ilyen maradványokból történő kinyerésére.

Hivatkozások

- [1] 2011 Mineral Commodity Summaries – Aluminium. Internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/mcs-2011-alumi.pdf> (Access: 7.2.2011).
- [2] 2009 Minerals Yearbook – Bauxite and alumina. Internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/myb1-2009-bauxi.pdf> (Access: 7.2.2011).
- [3] *Tsakiridis, P. E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis, P.* (2004): Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker – *Journal of Hazardous Materials*, 116: 103–110.
- [4] *Sahu R. C., Patel, R. K., Ray, B. C.* (2010): Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle – *Journal of Hazardous Materials*, 179: 28–34.
- [5] *Hind A. R. Bhargava, S. K., Grocott, S. C.* (1999): The surface chemistry of Bayer process solids: a review – *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146: 359–374.
- [6] *Muster F.* (2008): Rotschlamm: Reststoff aus der Aluminiumproduktion – *Ökologischer Rucksack oder Input für Produktionsprozesse?* kassel university press GmbH, Report Nr. 88: 1–125.
- [7] *Ghosh I., Guha, S., Balasubramaniam R., Kumar A. V. R.* (2011): Leaching of metals from fresh and sintered red mud – *Journal of Hazardous Materials*, 185: 662–668.
- [8] *Smirnov D. I., Molchanova T. V.* (1997): The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production – *Hydrometallurgy*, 45: 249–259.
- [9] *Somlai J., Jobbagy, V., Kovacs, J., Tarjan, S., Kovacs, T.* (2008): Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive – *Journal of Hazardous Materials*, 150: 541–545.
- [10] *Li Y., Wang J., Wang X., Luan, Z.* (2011): Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation – *Physica C*, 471: 91–96.
- [11] *Liu W., Yang J., Xiao, B.* (2009): Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residue – *Journal of Hazardous Materials*, 161: 474–478.
- [12] *Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P., Tsakiridis P. E., Markopoulos C.* (2008): Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure – *Journal of Hazardous Materials*, 157: 579–586.
- [13] *Sayan E., Bayramoglu M.* (2000): Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud – *Hydrometallurgy*, 57: 181–186.
- [14] *Kasliwal P., Sai P. S. T.*: Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study – *Hydrometallurgy*, 53: 73–87.
- [15] *Zhong L., Zhang Y., Zhang Y.* (2009): Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process – *Journal of Hazardous Materials*, 172: 1629 – 1634.
- [16] *Industrial Minerals.* Internet: <http://www.indmin.com/Prices/Prices.aspx> (Access: 12.2.2011).
- [17] *Ochsenkühn–Petropulu M., Lyberopulu T., Ochsenkühn K. M., Parrissakis G.* (1996): Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. In: *Analytica Chimica Acta*, 319: 249–254.
- [18] *Ochsenkühn–Petropulu M., Lyberopulu T., Parrissakis G.* (1995): Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method – *Analytica Chimica Acta*, 315: 231–237. Bauxit

HORVÁTH CSABA

Volt egyszer egy Csepeli Fémmű...*

Tisztelt Elnök Úr! Kedves Tagtársak!

Öt évvel ezelőtt e helyt ünnepeltük a Csepeli Fémmű fennállásának 110. évfordulóját. Akkor már folyt a felszámolási eljárás, de még remény volt arra, hogy a vállalat egyes részei egy sikeres reorganizáció után tovább működhetnek. Reménykedésünk saj-

nos nem vált valóra, és ma már csak úgy emlékezhetünk meg hazánk legnagyobb és Közép-Európa egyik legkorszerűbb színesfém-kohászati vállalatáról, hogy „volt egyszer...”

Erre is érvényes azonban a Lucretiustól származó mondat: „Haud igitur redit ad nihilum res ulla”, vagyis: Semmi sem semmisül meg igazán.

Egyrészt, akik még élünk a Fémmű dolgozói közül, azoknak emlékeiben és tudatában él tovább, másrészt a fennmaradt és sikeresen működő két vállalat is emlékeztet rá: a Schmelzmetall Hungária Kft. és az ESAB móri hegesztőelektróda-gyára.

Ahogy azonban az idő múlik, fogatkoznak az emlékezők, és halványul az emlék, hiszen még a vállalat virágkorában sem volt teljesen ismert a kívülállók számára, hogy a Csepel Vas- és Fémműveken, majd később a Csepel Műveken belül a Fémmű mit foglal magában.

A mai megemlékezés talán hozzájárul ahhoz, hogy az utókor is tisztáb-

Horváth Csaba okl. kohómérnök, nyugalmazott műszaki vezérigazgató-helyettes 1957-től dolgozott a Csepeli Fémműben különböző beosztásokban; aktív idejében a gyár fejlesztéseinek ő is meghatározó személyisége volt.

* Elhangzott a Fémkohászati Szakosztály 17. hagyományos ünnepi vezetőségi ülésén, 2011. március 25-én