

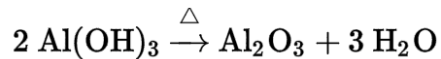
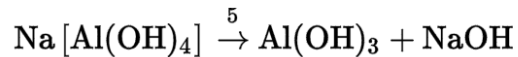
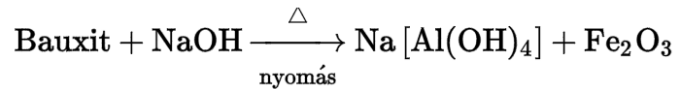
A vörösiszap másodnyersanyagként történő hasznosításának lehetőségei

Környezetmérnöki Szakmai Nap
Óbudai Egyetem, 2018.04.25

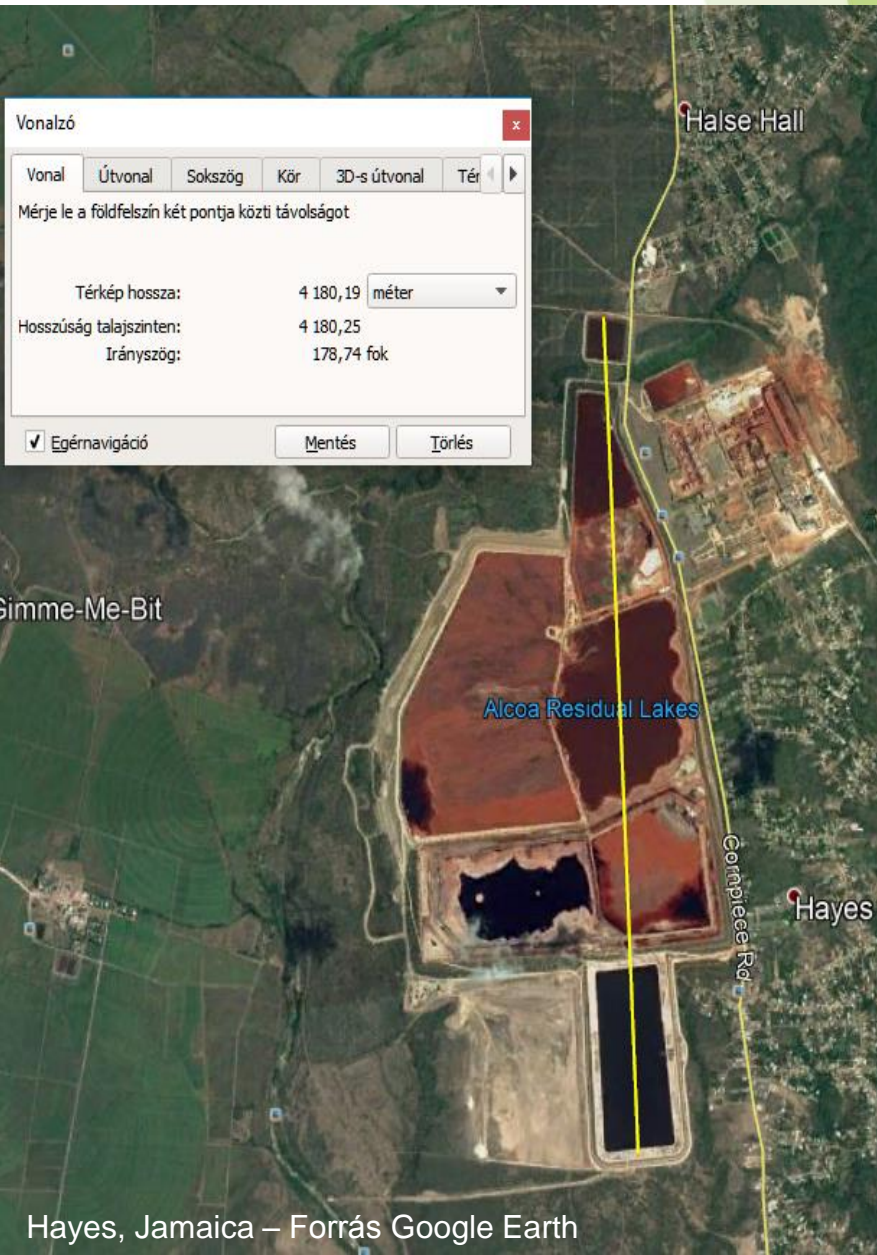
Dr. Kovács Balázs
vörösiszap projekt menedzser

enviro**tis**
H O L D I N G

Bayer-eljárás



- Alumíniumipari hulladék (timföldgyártás mellékterméke)
- Bayer-eljárás: őrölt bauxit kilúgzása nátronlúggal (NaOH) 250°C-on → Na-aluminát → Al(OH)₃ → Al₂O₃ kicsapása
- az Al kivonással 2-2.5x dúsulás az egyéb komponensekben a maradékanyagban
- minősítése:
 - alapértelmezetten nem veszélyes hulladék
 - veszélyességét az erősen lúgos kémhatása okozza
- elhelyezési módok:
 - tengerbe történő bebocsátás
 - tározókban történő deponálás



Feldolgozás szükségességének indokai:

- tengerben történő elhelyezés betiltása a világ számos országában, a gyárak nagy része nincs felkészülve a tárolásra (Görögország, Franciaország, Ausztrália, stb.)
- nagy területfoglalás
- jelentős kritikus elem és ritkaföldfém tartalom
- high-tech ipar fellendülése és nyersanyagigénye
- környezetvédelmi problémák
 - kiporzás
 - tározóterek izolátlansága
 - gátstabilitási problémák
 - stb.



Almásfüzitői Timföldgyár
Forrás: Fortepan archívum

Tározó helye	Ajka	Almás- füzitő	Nesz- mély	Moson- magyar óvár
Timföld- gyártás	1942-	1950- 1997	1950- 1997	1934- 2002
Anyag- mennyi- ség [Mt]	19.0	14.5	5	6.4
Terület [ha]	175	152	24	78



A vörösiszap hasznosítási kutatásaink története

- Az almásfüzitői tározókat a TKV Zrt. üzemelteti kb. 30 éve
- A TKV kb. 5 éve bízta meg az Envirotis Holding Zrt.-t a vörösiszap hasznosítással kapcsolatos kutatások végzésére és koordinálására
- A tározókat 95%-ban kiporzás ellen lefedték
- Folyamatos környezetvédelmi monitoring végzése szükséges
- A ritkaföldfémek kereslete megnőtt, a nyersanyagárak stabilan elérték azt a szintet, hogy a RFF kinyerés elvileg gazdaságossá válhat
- Környezetvédelemmel foglalkozó cég: célja a deponálás helyett a feldolgozás és hasznosítás, a projektekre, mint a múltban okozott tájseb rehabilitációjára tekint



Fúrásos magmintavétel

Az elvárt technológia jellemzői (kutatási cél):

- közel-zéró technológiai hulladék vagy deponálható maradékanyag,
- gazdaságilag nullszaldós vagy minimális haszonnal működtethető,
- érett vörösiszapra alkalmazható
- technikailag megvalósítható,
- EU szinten is támogatásképes TRL szintű.

Ez csak a haszonanyagok minél nagyobb mértékű kinyerése és a vörösiszap közel teljes térfogatának hasznosítása esetén valósítható meg!



Partnereink:

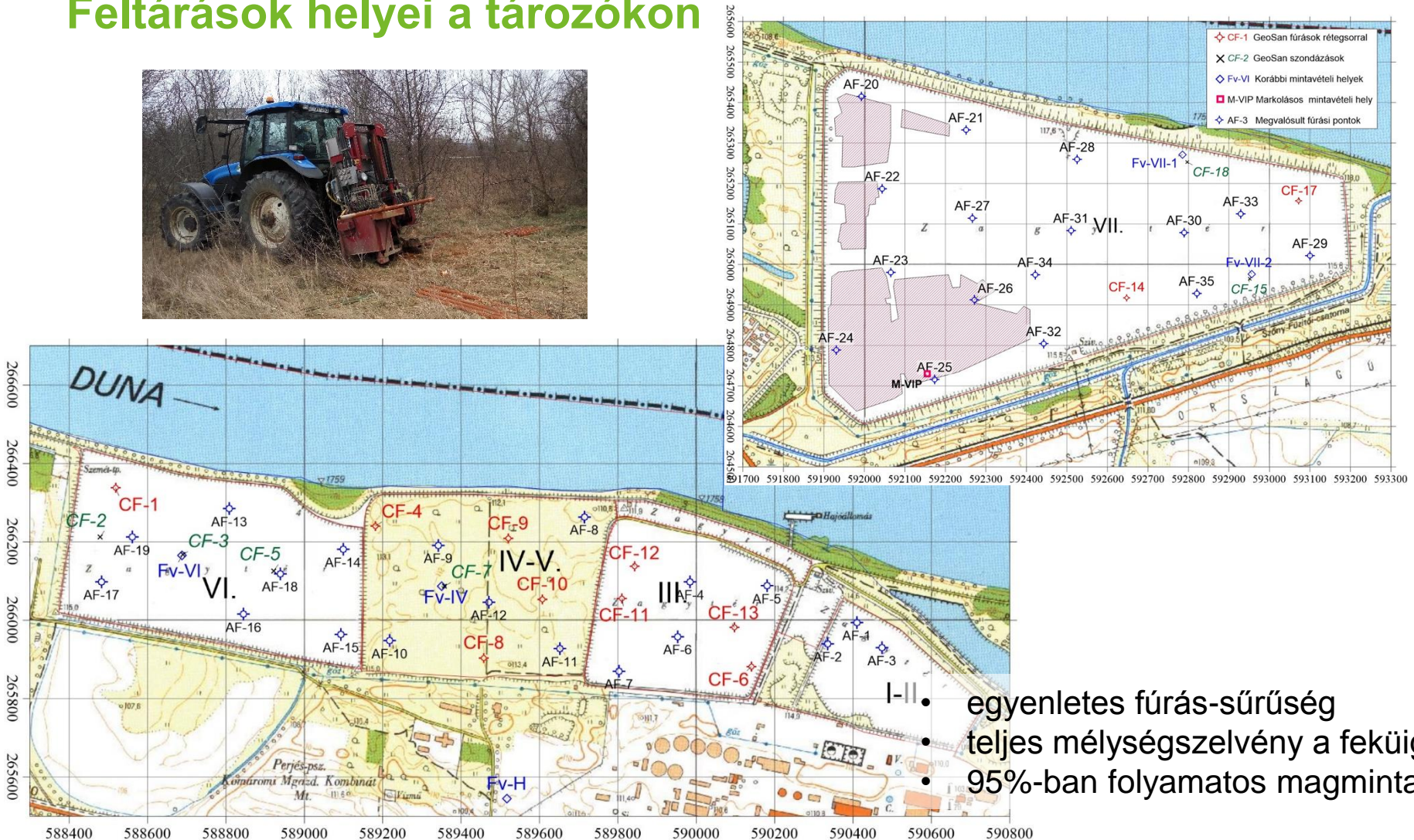
Az Envirotis Holding Zrt. elindította a rendszeres kutatásokat a hasznosítás érdekében, kutatási partnereink:

- Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
- Nemzeti Közszolgálati Egyetem
- Miskolci Egyetem
- Szegedi Tudományegyetem
- Szent István Egyetem
- Cemkut Cementipari Kutató Kft.
- egyéni szakértők és sokan mások...



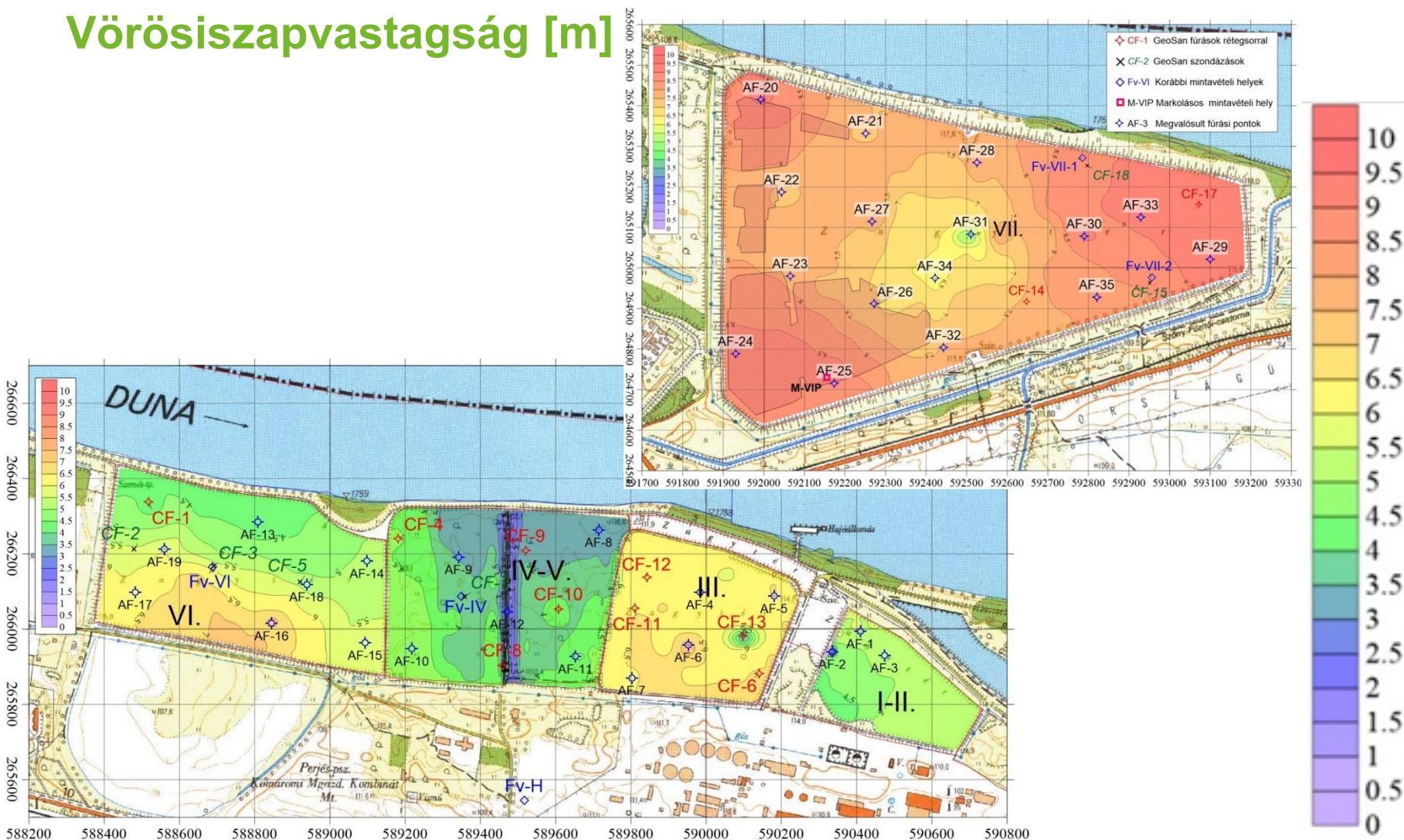
Mágminta raktár

Feltárások helyei a tározókon



- egyenletes fúrás-sűrűség
- teljes mélységszelvény a feküig
- 95%-ban folyamatos magminta

Vörösiszapvastagság [m]



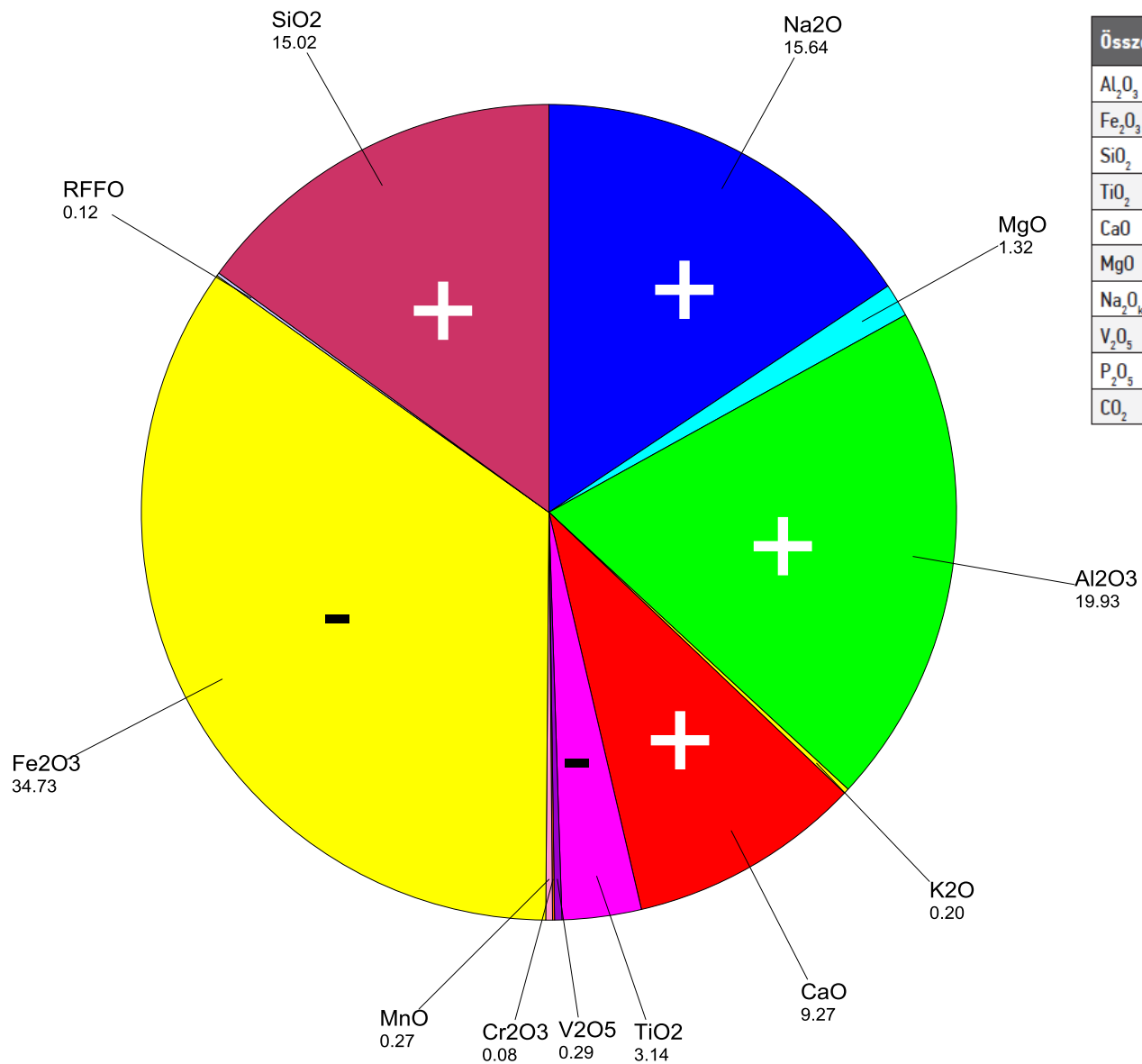
- rossz minőségű bauxitok feldolgozása történt
- a feldolgozhatóság érdekében sokszor guineai bauxittal keverték
- sok benne a másodnyersanyagként hasznosítható „szennyező” elem
- Sc, Y, RFF tartalom ezért általában magasabb, mint pl. Ajkán
- mivel a lerakást a tározótól függően 20-50 éve befejezték az iszap kiszáradt, a levegő CO₂ tartalmának felvételével utólagosan karbonátosodott, lúgossága enyhén csökkent, szilárdsága – teherbíró képessége erősen megnőtt (érett vagy más szóval maturált vörösiszappá vált, akár soktonnás teherautókat is elbír)



Almásfüzitői VII. zagytározó

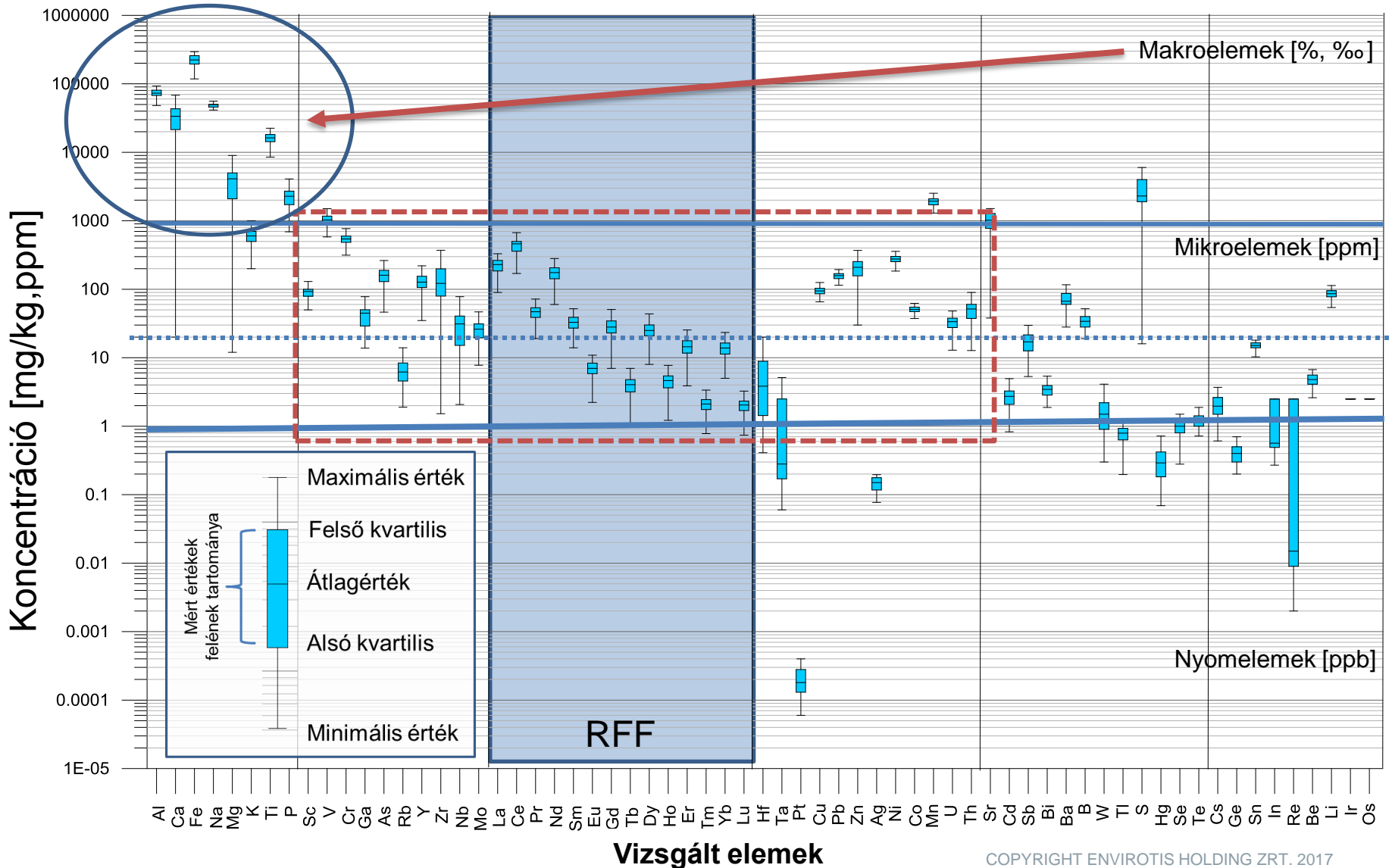


VII. zagytározó lefedése

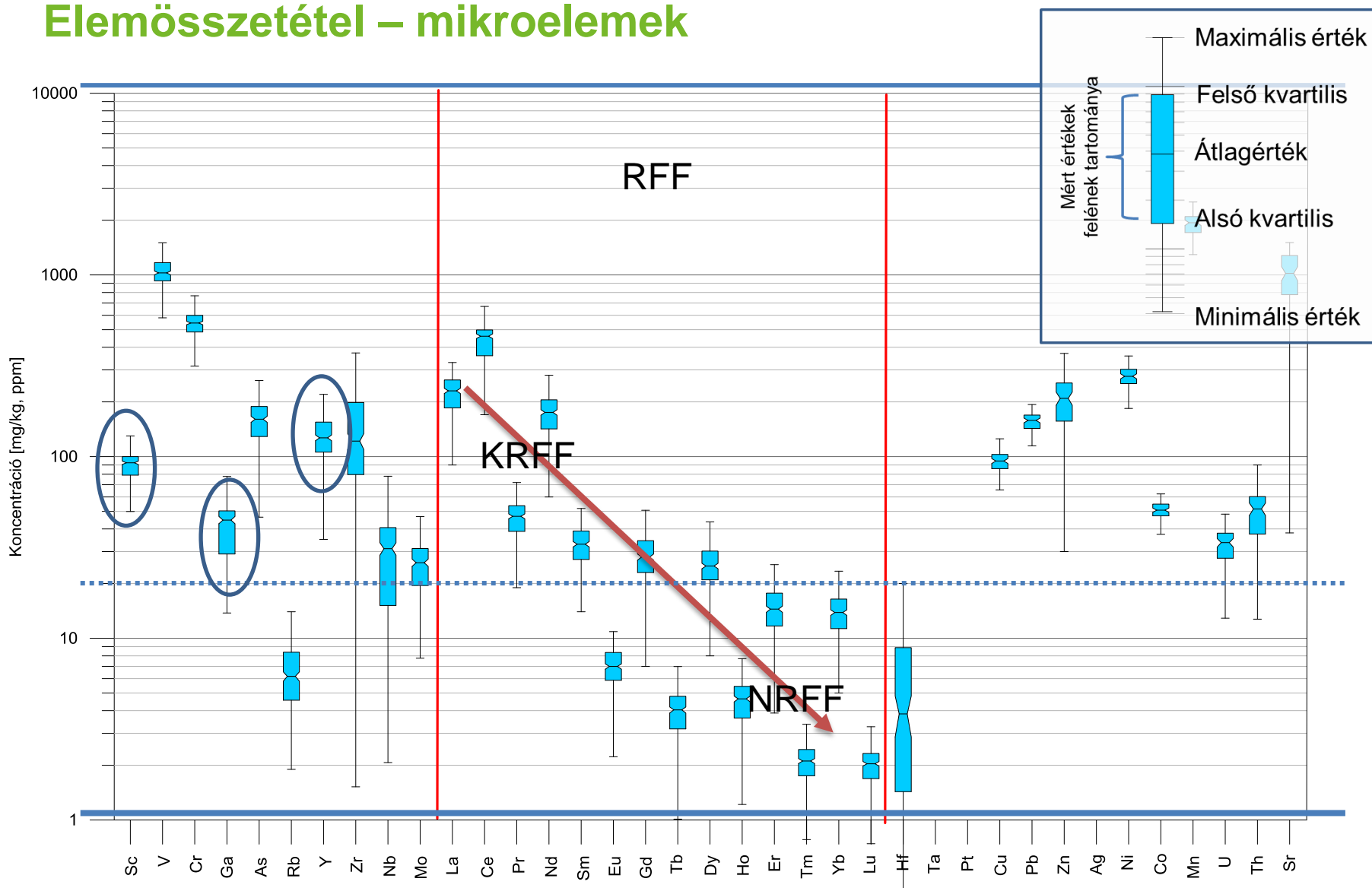


Összetevő	Jellemző százalékos
Al ₂ O ₃	15–19 %
Fe ₂ O ₃	33–40 %
SiO ₂	10–15 %
TiO ₂	4–6 %
CaO	3–9 %
MgO	0,3–1,0 %
Na ₂ O kötött	7–11 %
V ₂ O ₅	0,2–0,4 %
P ₂ O ₅	0,5–1,0 %
CO ₂	2–3 %

Teljes elemösszetétel

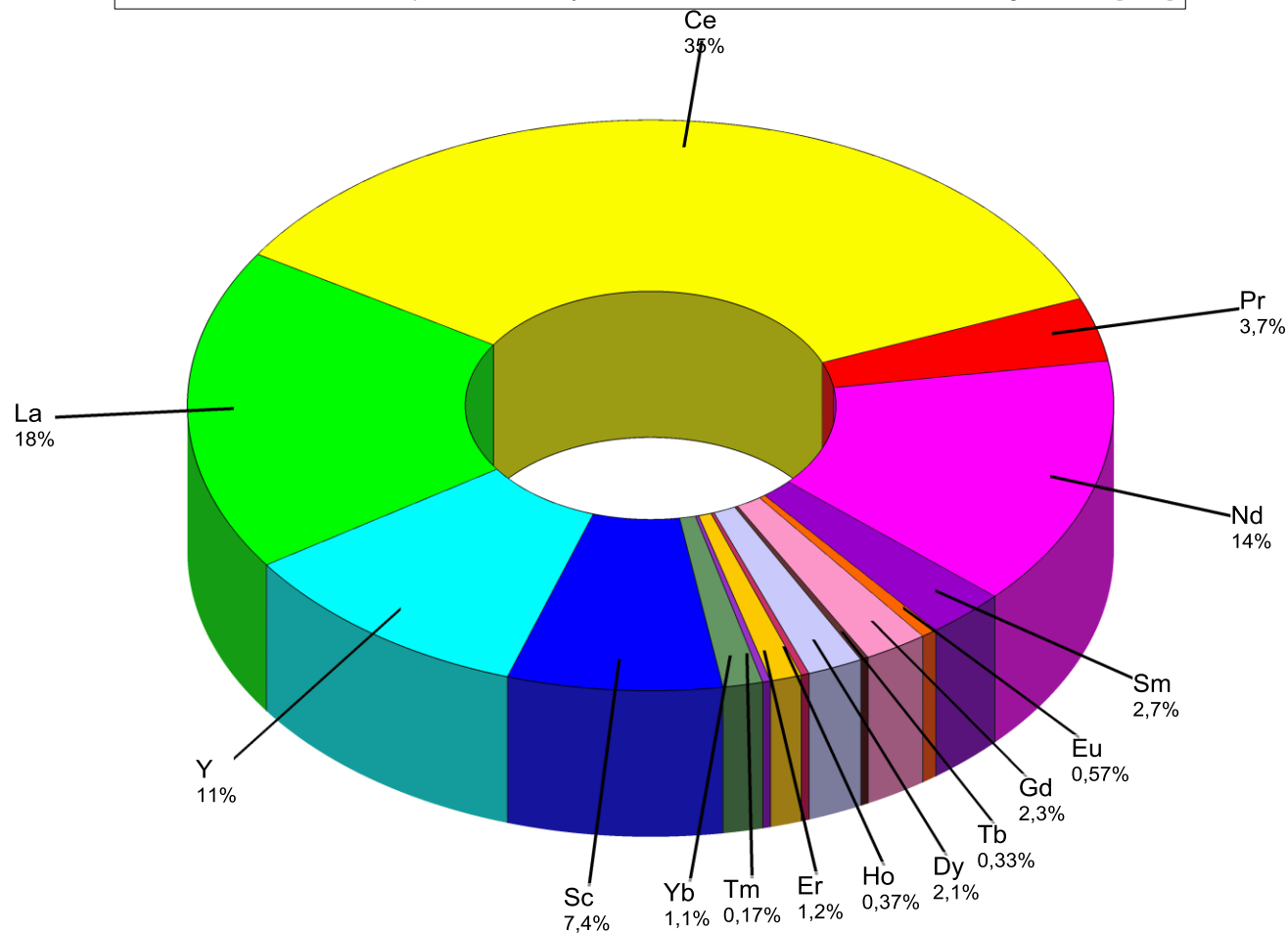


Elemösszetétel – mikroelemek



Kibővített „ritkaföldfémkosár” (Sc+Y+RFF)

Az almásfüzítői vörösizap szkandium, yttrium és ritkaföldfém tartalmának megoszlása [m%]



Miért keresettek a ritkaföldfémek?

Rare earth minerals

Group of 17 elements used in a wide range of consumer products

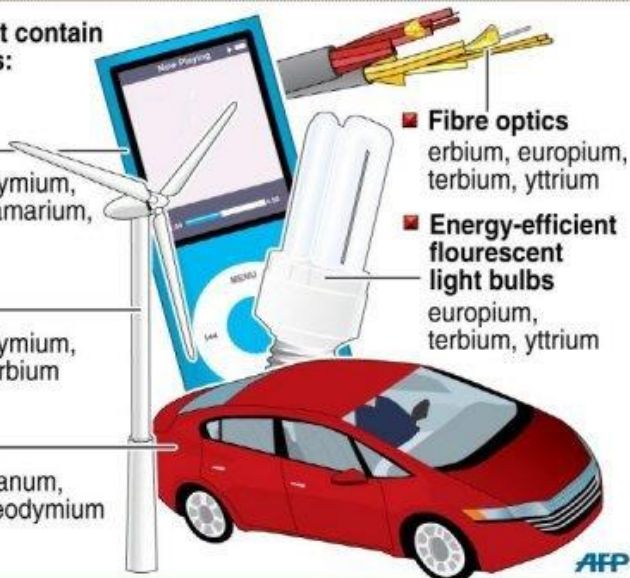
Features:

- ▶ Gray to silvery metals
- ▶ Soft, malleable and ductile

China supplies at least 95 percent of world's rare earths

Some products that contain rare earth elements:

- **iPods**
dysprosium, neodymium, praseodymium, samarium, terbium
- **Wind turbines**
dysprosium, neodymium, praseodymium, terbium
- **Hybrid vehicles**
dysprosium, lanthanum, neodymium, praseodymium



- **Fibre optics**
erbium, europium, terbium, yttrium
- **Energy-efficient fluorescent light bulbs**
europium, terbium, yttrium

Source: USGS

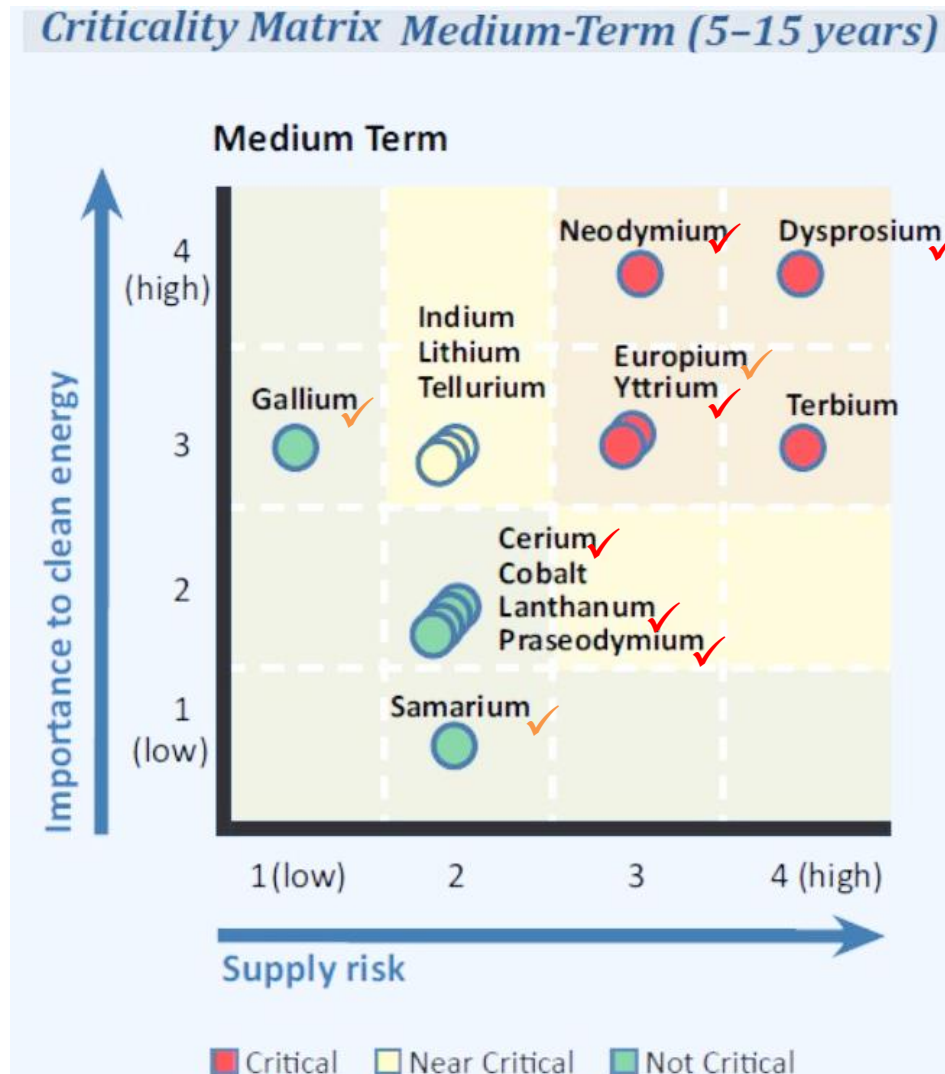
AFP

Where are **rare earths** used at home?

- 1 Energy-efficient fridges
- 2 Wind turbines that supply electricity
- 3 Display screens, speakers, vibration units and circuitry in smartphones
- 4 Colour displays in television screens
- 5 Batteries for hybrid cars
- 6 Special glass, such as used in welding visors
- 7 Optical glasses, such as camera and telescope lenses
- 8 Computer display screens, speakers and hard drives
- 9 Fluorescent lighting



horizon-magazine.eu



✓ jelentős
 ✓ közepes
 mennyiségben van a
 vöröslistában

Hidrometallurgia (nagy savigény és savköltség)

Savas kioldás (egy vagy több lépcsős) → Na, Ca, Mg, Fe, Al, RFF oldatba kerül

Szekvenciális leválasztás

- Na és egyéb alkáliák
- Fe (és Ti)
- Al
- Sc, Y, RFF, stb.

Elválasztási módok:

- csapadékképzés és ülepités+szűrés (pH, hőmérséklet kontrol)
- ionos folyadékkal való szeparálás
- szolvens extrakció
- ioncsere és kromatográfiás oszlopos megkötés
- speciális ionszelektív adszorbensek, stb.

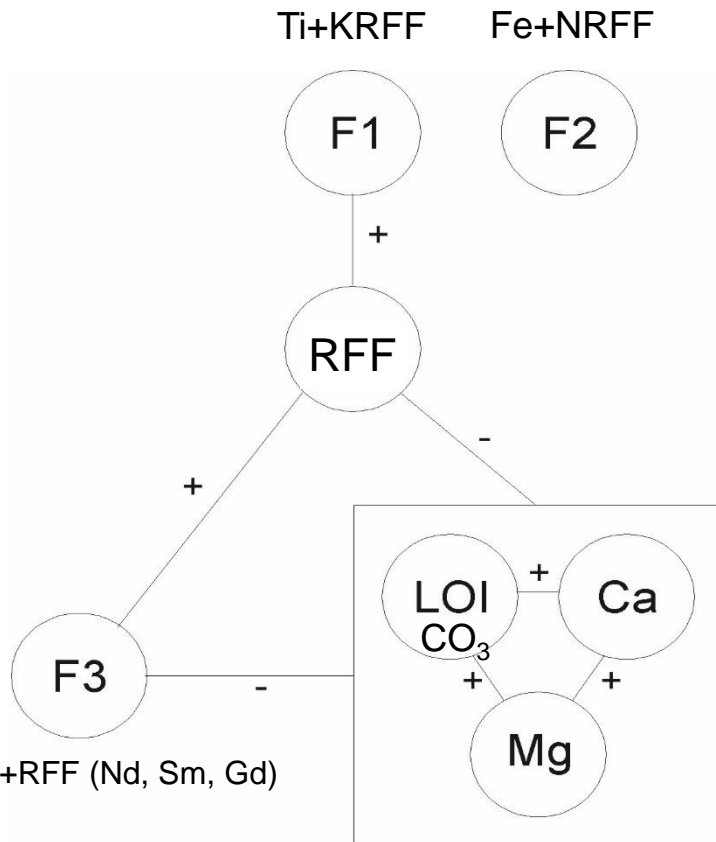
Pirometallurgia (nagy energiaigény)

Magas hőmérsékleten kénsavas pörkölés – savasan kilúgzott folyadékból szekvenciális leválasztás

Olvasztás → nyersvas kinyerés, salakanyagból kőzetgyapot készítés

Salak savazása → Al, RFF oldatba kerül → Szekvenciális leválasztás

Geokémiai elemcsoportok kapcsolat-rendszere (ICP-MS elemi összetételvizsgálatok alapján)



- Szoros kapcsolat a LOI-Ca-Mg rendszerben
→ karbonátok
- Ritka földfémek
 - szoros pozitív kapcsolat az F1 elemcsoporttal (Ti-ásványok)
 - szoros pozitív kapcsolat az F3 elemcsoporttal (Al-ásványok)
 - szoros negatív kapcsolat a karbonátokkal
(sok karbonát → kevés RFF)
 - nincs kapcsolat az F2 elemcsoporttal
(→ Fe-ásványok mindenhol, nagy mennyiségben vannak)

A bauxitból származó és sem az őrlés, sem a Bayer eljárás során nem roncsolódott szemcsék, ezért ezeket nehéz feltárni (haszonanyag tartalom nehezen kinyerhető)

Ásványok a mintákban és szeparátumokban

•Tömbi minták

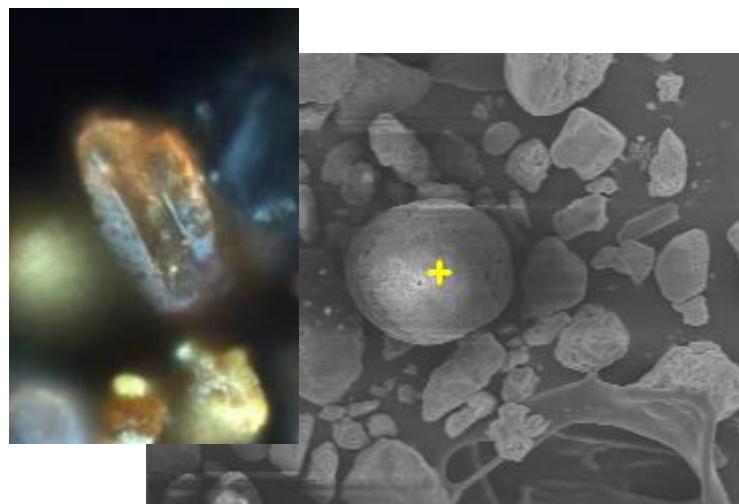
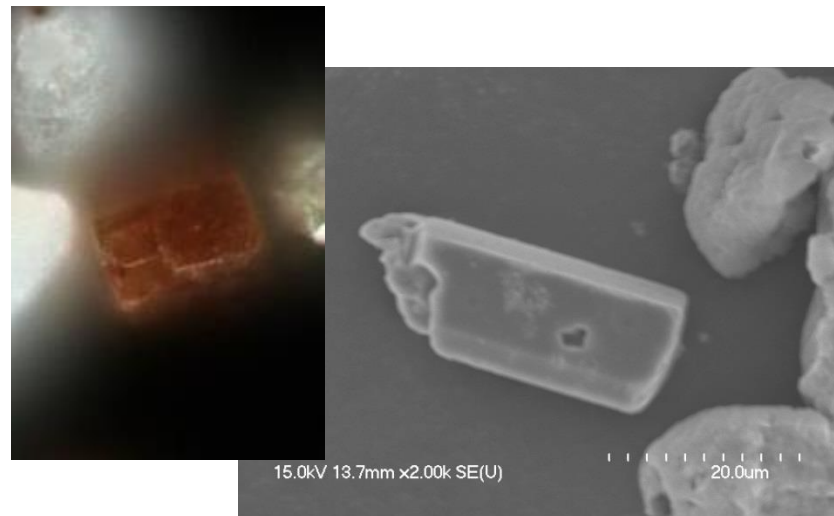
- hematit, goethit, magnetit, cirkon, rutil, anatáz
- a rutil 2-5 μm , az anatáz 10-30 μm méretű

• Durva frakciójú (>30 μm) szeparátumok

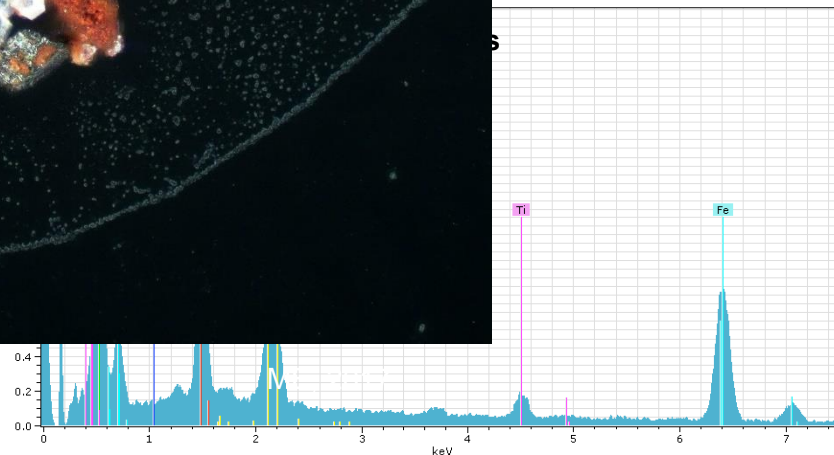
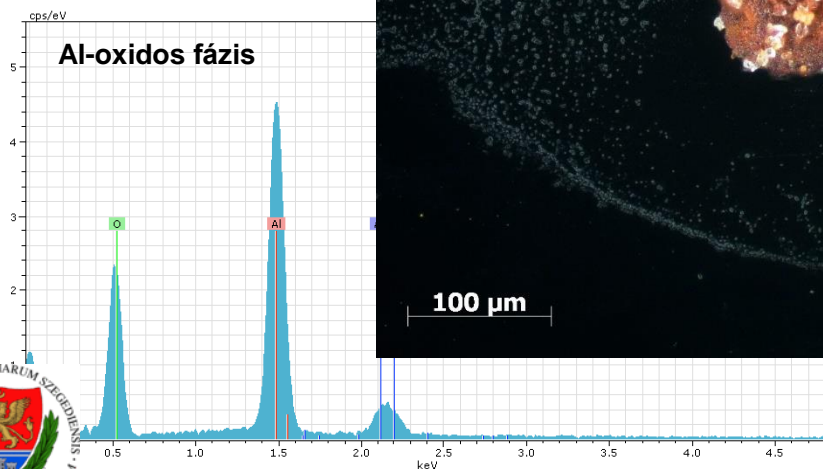
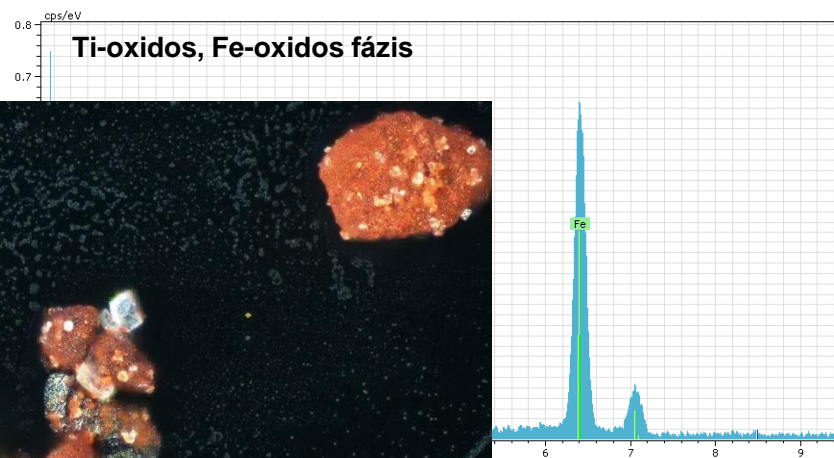
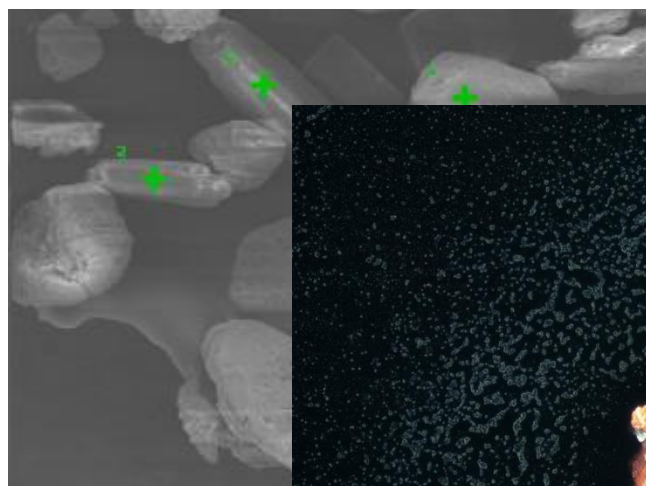
- hematit, goethit, gibbsit, kalcit
- járulékos ásványok: anatáz, rutil, kvarc, apatit, cirkon, magnetit, ilmenit

• Finom frakciójú (<2 μm) szeparátumok

- hematit



A tározótérben keletkezett ásványtársulások kimutatása, a vörösiszap öregedése



Két nagy geostatisztikai mintacsoport (G1 és G2) viselkedésük alapján:

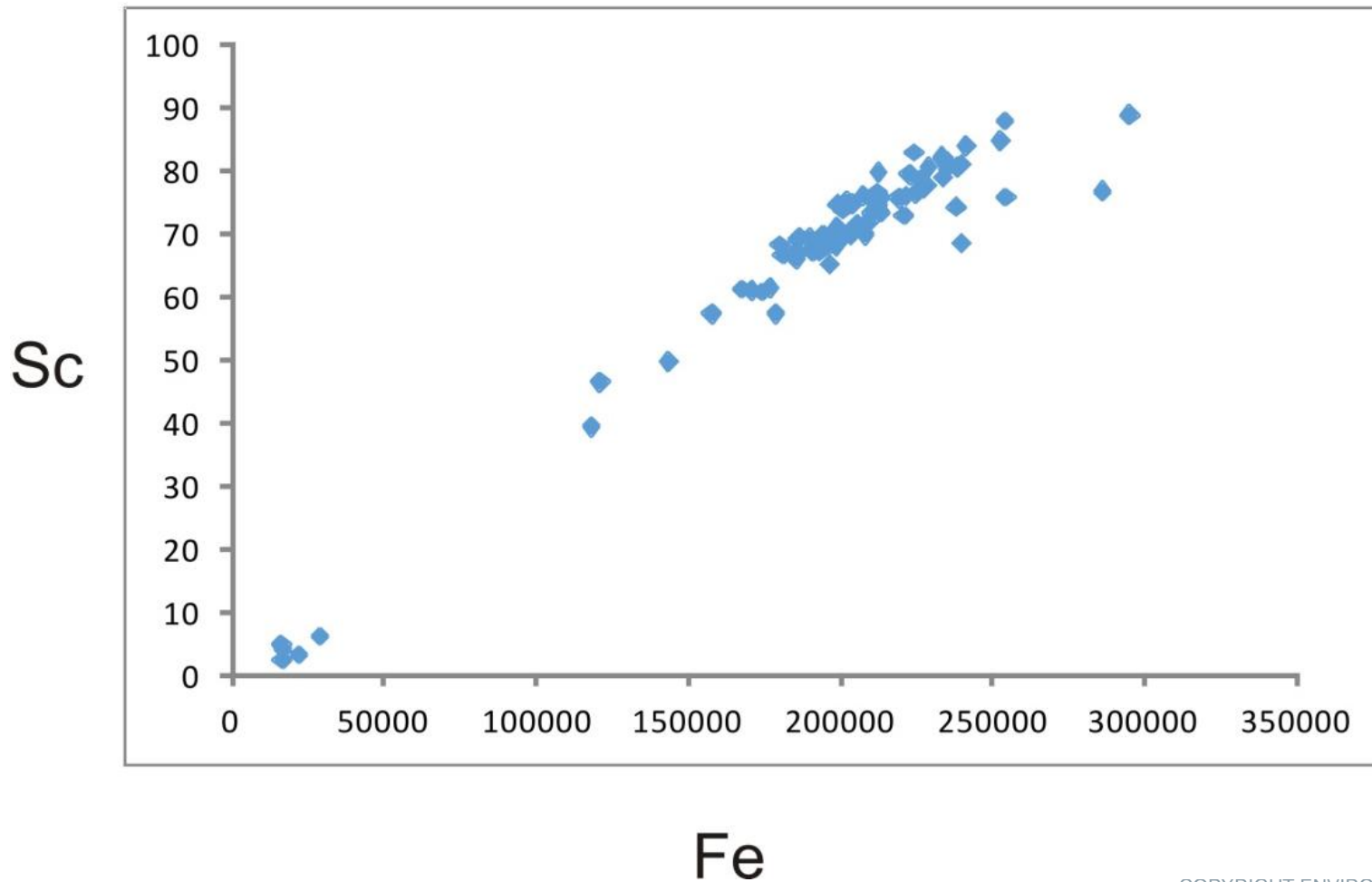
- G1: sok Al & kevés Ti+KRFF,
- G2: sok Ti+KRFF & kevés Al

- Két független akkumulációs folyamatot jelez (Ti-fázisok, Na-Al-fázisok) (maximális eltérés a $D = -0,7 \cdot F1(Ti) + F3(Al)$ függvény alapján, mert a G1, G2 között **az eltérés** nem a RFF-ek mennyiségében, hanem **az akkumuláció genetikájában van**)
- Fe-ásványok és a hozzájuk kapcsolódó RFF-ek mennyisége nem mutat számottevő eltérést a vizsgált mintatérben
- **G1 minták (F3(Al+RFF) sekélyebben, G2 minták (F1(Ti+KRFF) mélyebben**
- **A Σ RFF mennyisége majdnem minden fúrásban lefelé növekszik (0,79 korreláció)**

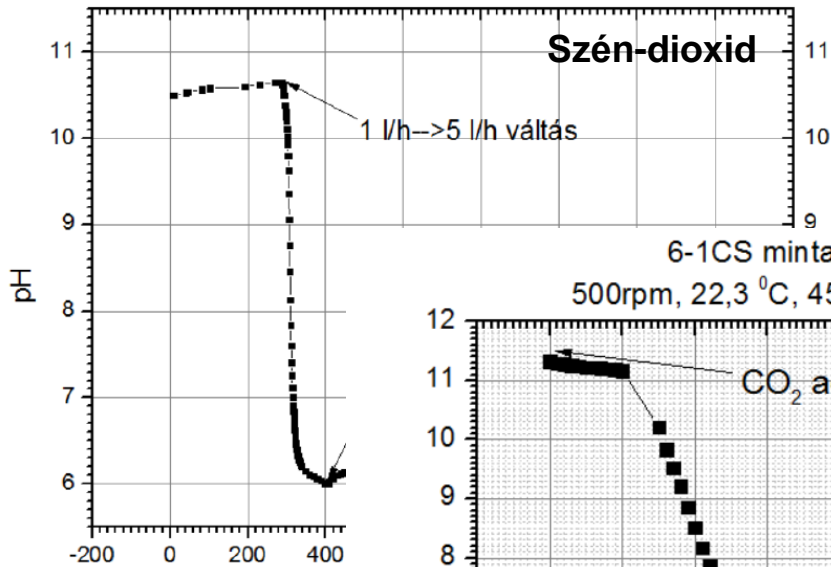


- haszonanyagok **dúsítási és szeparálási vizsgálatai** örölt vörösiszapban (mágneses szeparáció, sűrűségkülönbségen alapuló szeparáció, stb.)
- **mechanikai aktiválás hatása** savazás közben és savazást megelőzően
- vízzel történő kilúgzás
- **savazási vizsgálatok** (szénsavval, kénessavval, kénsavval, sósavval, szerves savakkal, titrálási görbék elemzése)
- **egylépcsős és szekvenciális kioldás**
- savazás **reakciókinetikai** vizsgálata
- **rázatás, centrifugálás, ultrahangos aktiválás** hatása
- **őrlés** hatása
- RFF, Sc, Y **kicsapása** savas oldatokból
- **üledési** vizsgálatok (üledési sebesség, üledés mértéke)
- savazás hatására fellépő **gélesedés** vizsgálata
- léptéknövelési vizsgálatok („kémcső” léptéktől a „hordó” léptékig)

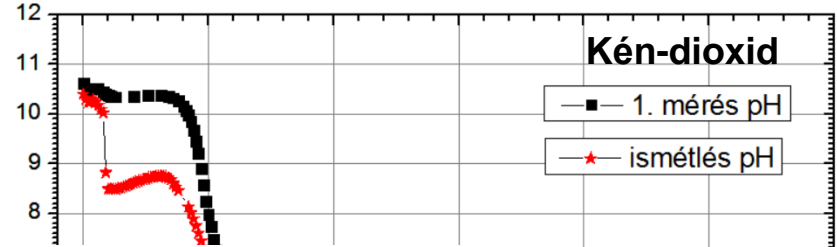
- Sc és Fe aránya állandó
- „Illedelmes” geokémiai viselkedés:
 - az antropogén beavatkozás a „természettudományt” „nem zavarja”



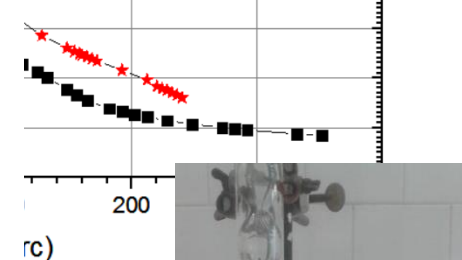
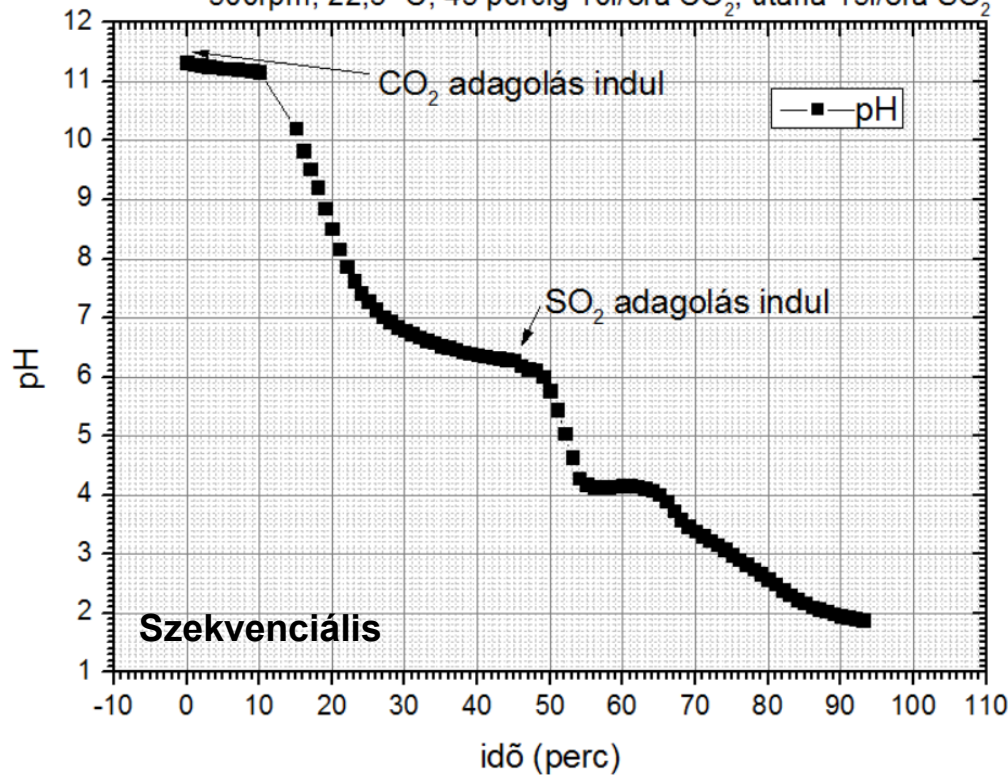
A12-es vörösiszap minta 1. semlegesítési kísérlete CO₂-vel



10g 1.sz. minta+200ml UT víz SO₂ semlegesítés
500 rpm, 24 °C, V_{SO₂}=10 l/h levegőre



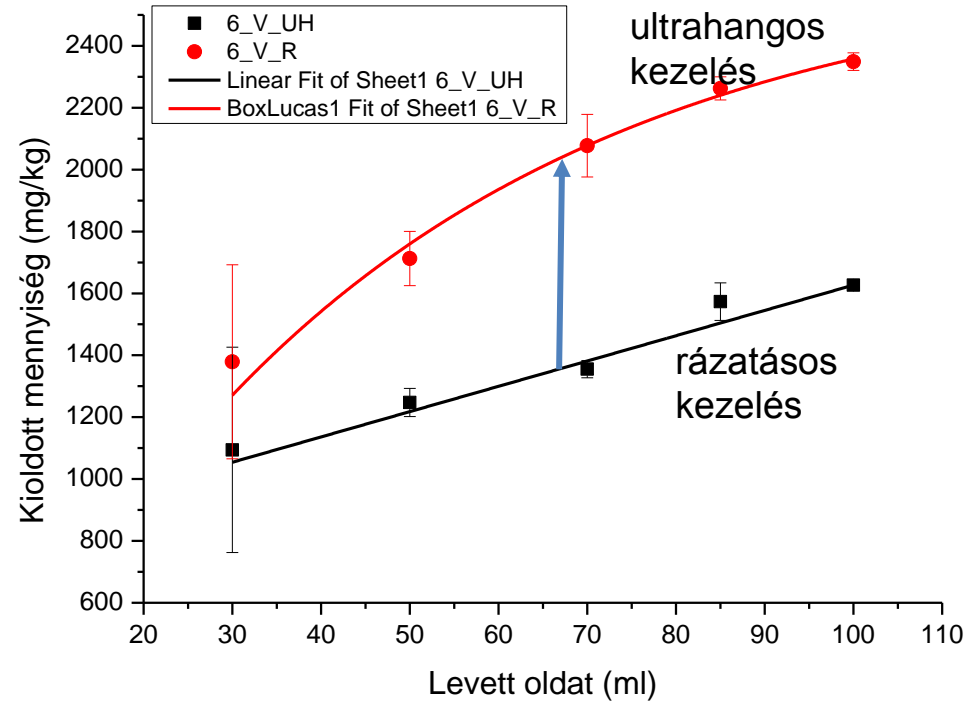
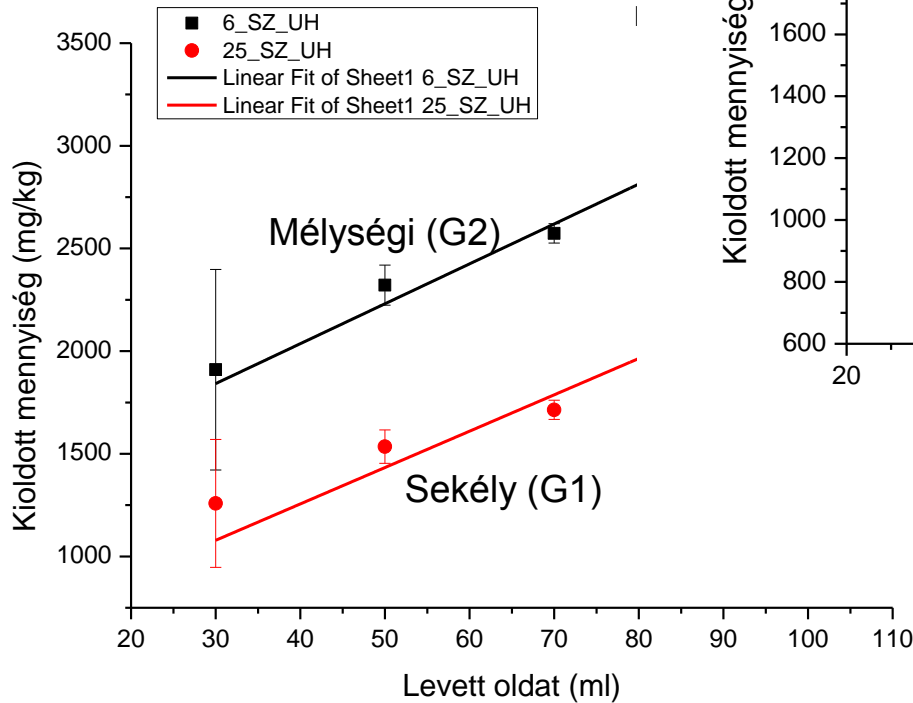
6-1CS minta 10g 6. sz. minta+200ml UT-víz
500rpm, 22,3 °C, 45 percig 10l/óra CO₂, utána 15l/óra SO₂

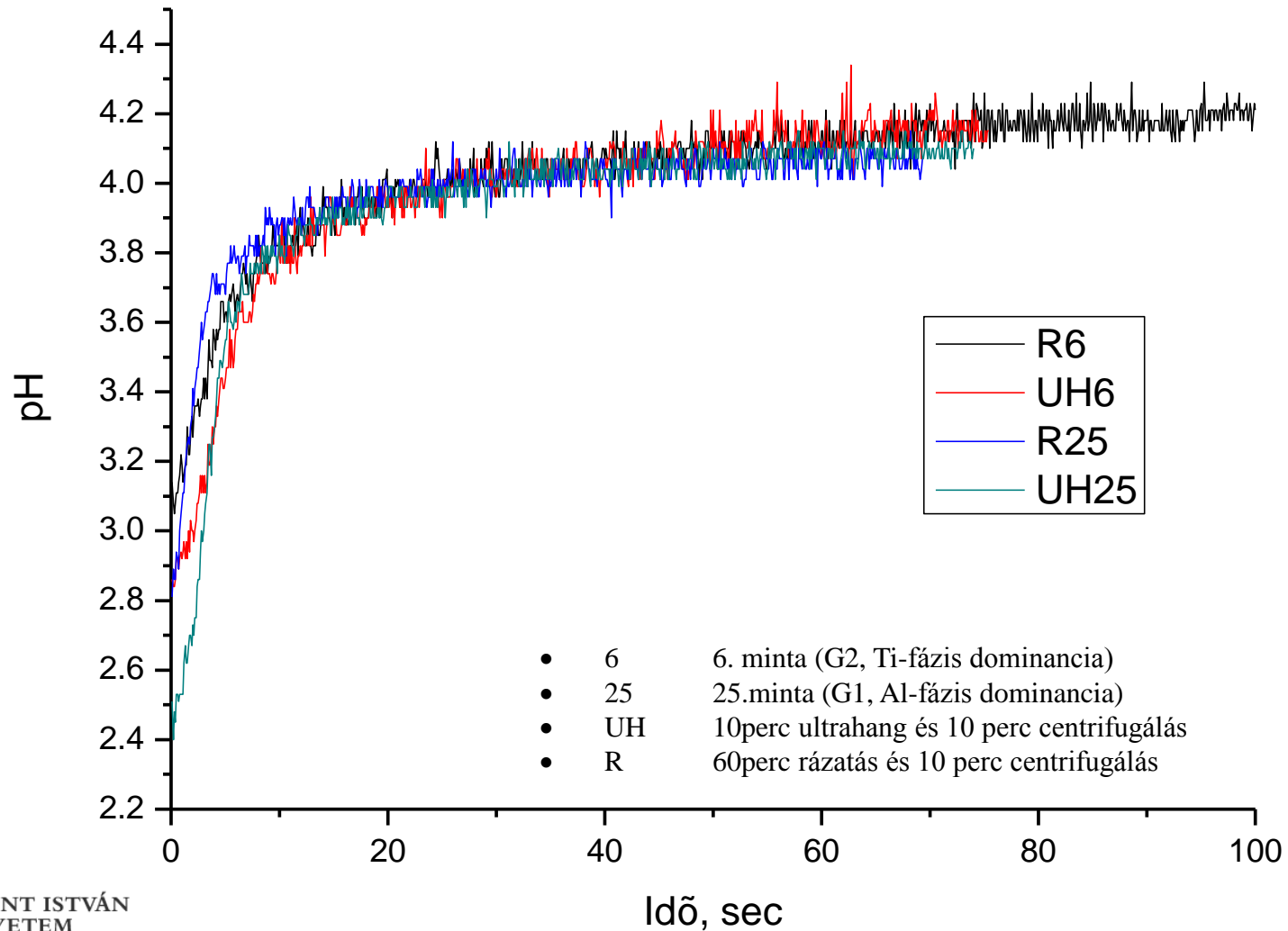


Elem	1. minta		6. minta	12. minta						
	SO ₂	CO ₂ +SO ₂	CS = CO ₂ +SO ₂	CS = CO ₂ +SO ₂	SO ₂	CO ₂				
→ feltárás										
→ La	30,7%	35,8%	49,8%	31,2%	22,8%	0,002%	0,002%	0,002%	0,002%	
→ Ce	26,6%	31,9%	44,6%	26,9%	19,3%	0,001%	0,001%	0,001%	0,001%	
→ Pr	42,3%	51,6%	55,3%	33,8%	24,9%	0,008%	0,008%	0,008%	0,008%	
→ Nd	44,0%	53,6%	54,1%	33,35	28,3%	0,002%	0,002%	0,002%	0,002%	
Nb	17,5%	21,2%	22,1%	1,5%	6,3%	0,012%	0,005%	0,023%	0,005%	
→ Sm	53,9%	63,4%	61,2%	34,6%	45,0%	0,011%	0,011%	0,011%	0,011%	
→ Gd	71,1%	76,4%	67,9%	48,3%	57,6%	0,012%	0,012%	0,012%	0,012%	
Dy	82,7%	100,0%	66,8%	52,2%	62,9%	0,015%	0,015%	0,015%	0,015%	
Er	82,6%	100,0%	63,5%	57,85	65,3%	0,026%	0,026%	0,026%	0,026%	
Yb	78,3%	100,0%	57,0%	57,15	59,8%	0,025%	0,025%	0,025%	0,025%	
→ Sc	35,1%	37,5%	10,0%	4,75	4,8%	0,004%	0,004%	0,004%	0,004%	
→ Y	85,3%	100,0%	67,7%	70,05	68,1%	0,003%	0,003%	0,003%	0,003%	
Ga	19,7%	20,4%	15,8%	2,95	9,35	0,105%	0,039%	0,008%	0,0255	
Fe (mg/l)	1,84%	2,05%	1,53%	1,55%	2,47%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	
Al (mg/l)	85,64%	85,27%	96,48%	21,42%	77,55%	0,857%	0,108%	0,002%	0,008%	
Si (mg/l)	7,90%	7,70%	7,97%	7,33%	6,16%	0,012%	0,091%	0,628%	0,161%	
Na (mg/l)	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	37,1%	30,6%	28,4%	4,8%	

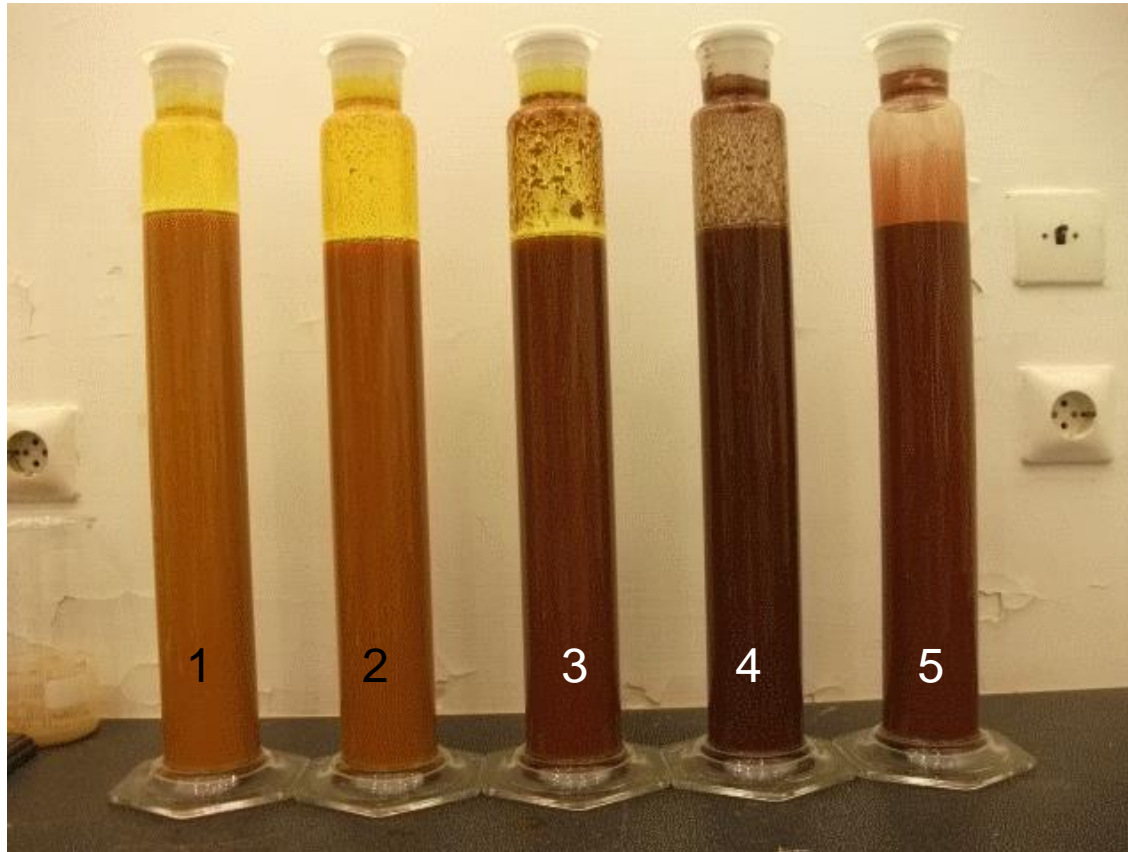


- 6 6. minta (G2, Ti-fázis dominancia)
- 25 25. minta (G1, Al-fázis dominancia)
- V Vízzel való oldás
- Sz Szénsavas oldás
- UH 10 perc ultrahang és 10 perc centrifi
- R 60 perc ráztatás és 10 perc centrifuga

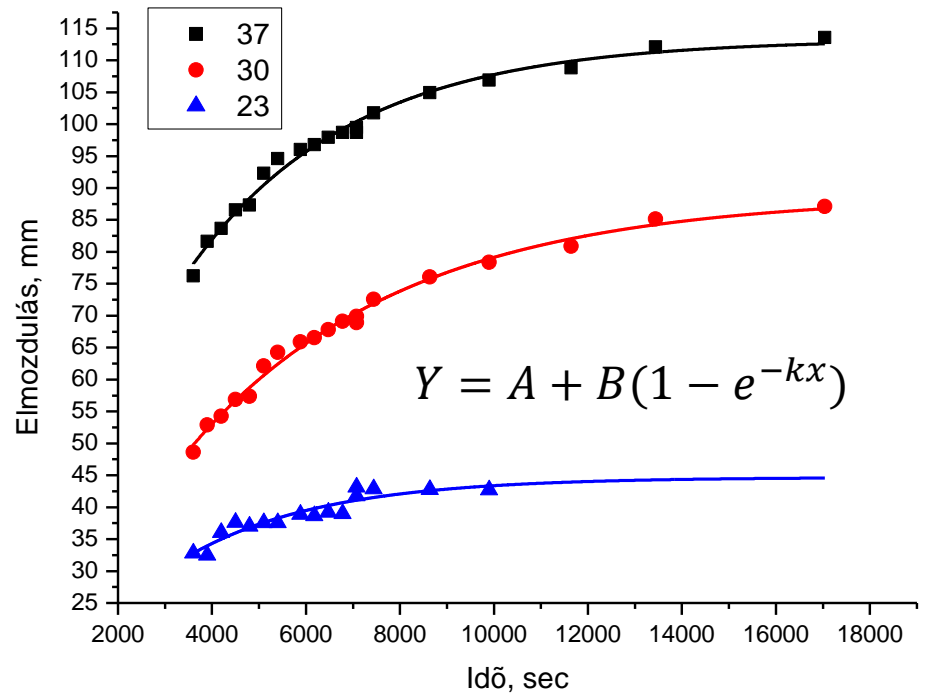
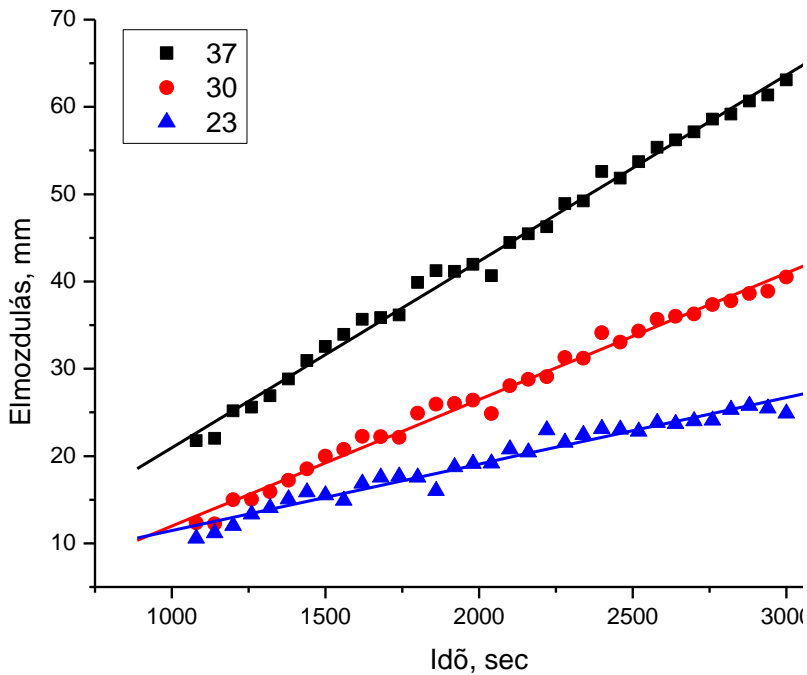
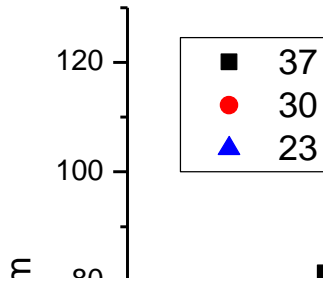




- porítást követően 0,8 mm-es szitálás
- minden kezeléshez 100 g bemérése
- kezelések (HCl hígítási sor):



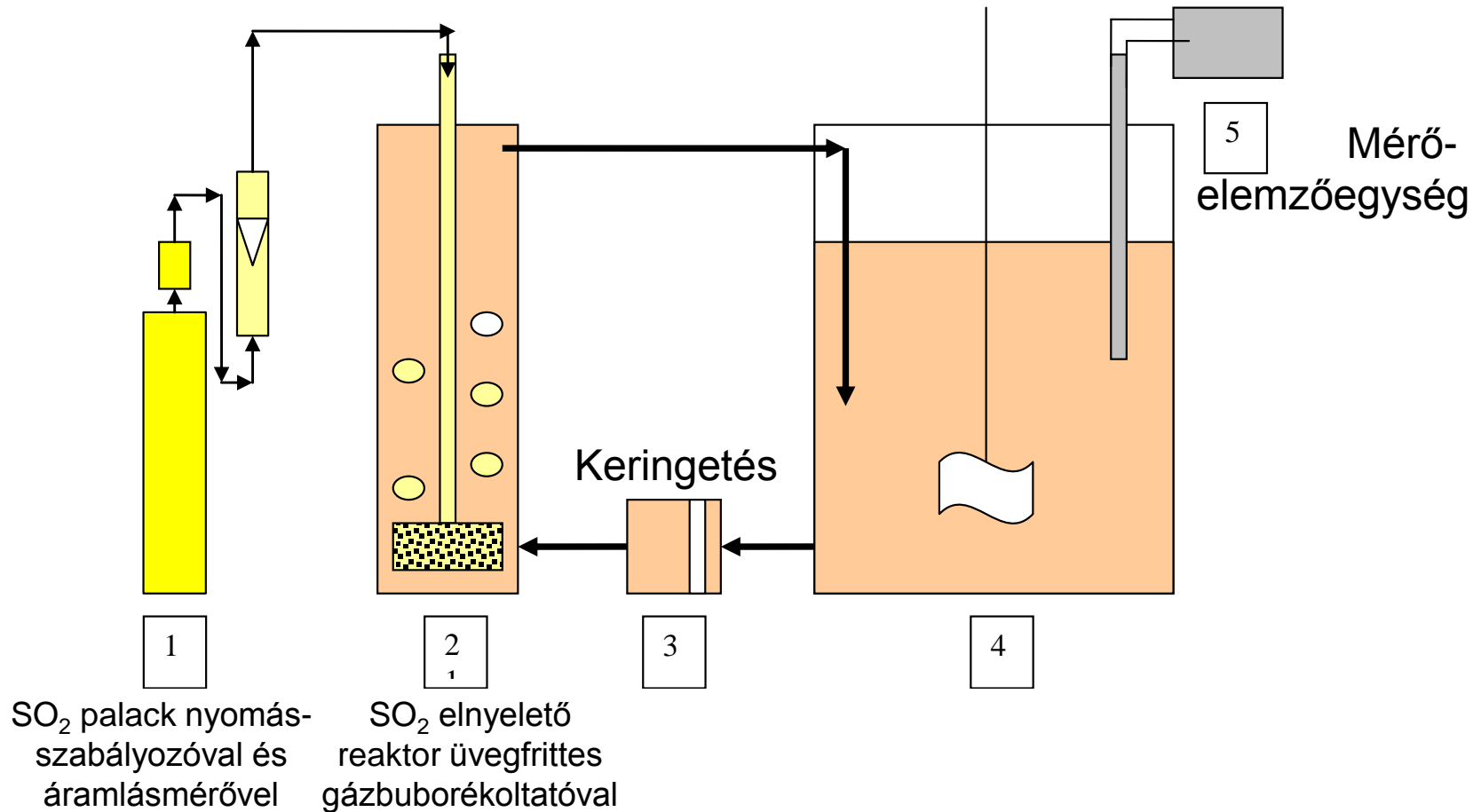
1: 37%	tömény HCl
2: 30%	810 ml HI + 190 ml DV
3: 23%	622 ml HI + 378 ml DV
4: 16%	432 ml HI + 568 ml DV
5: 9%	243 ml HI + 757 ml DV

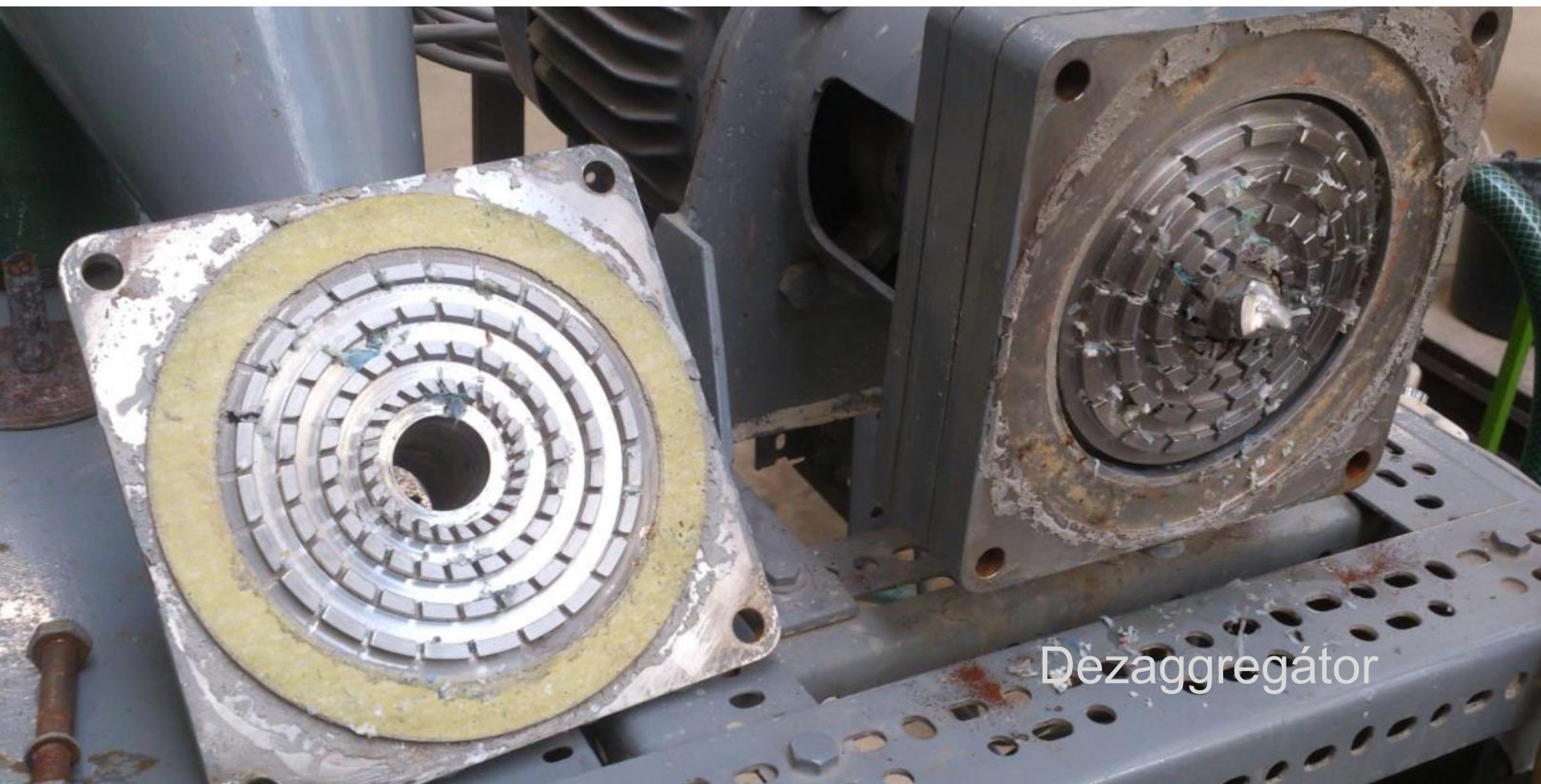


Gázadagolás

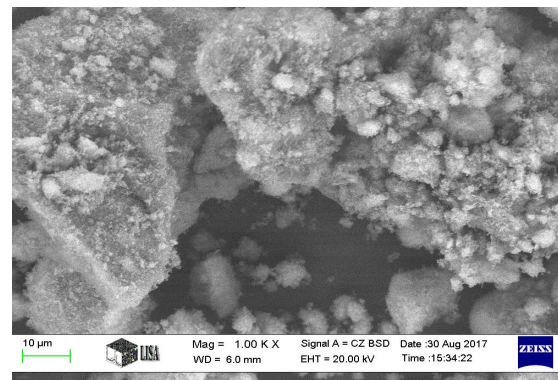
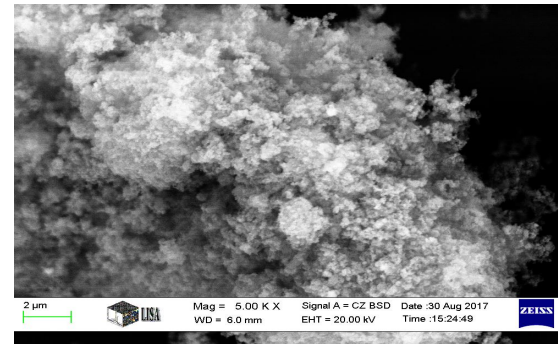
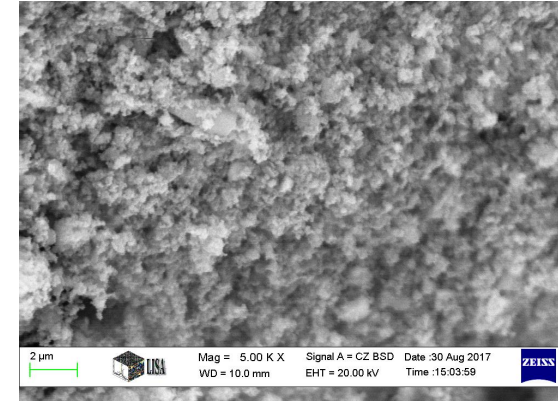
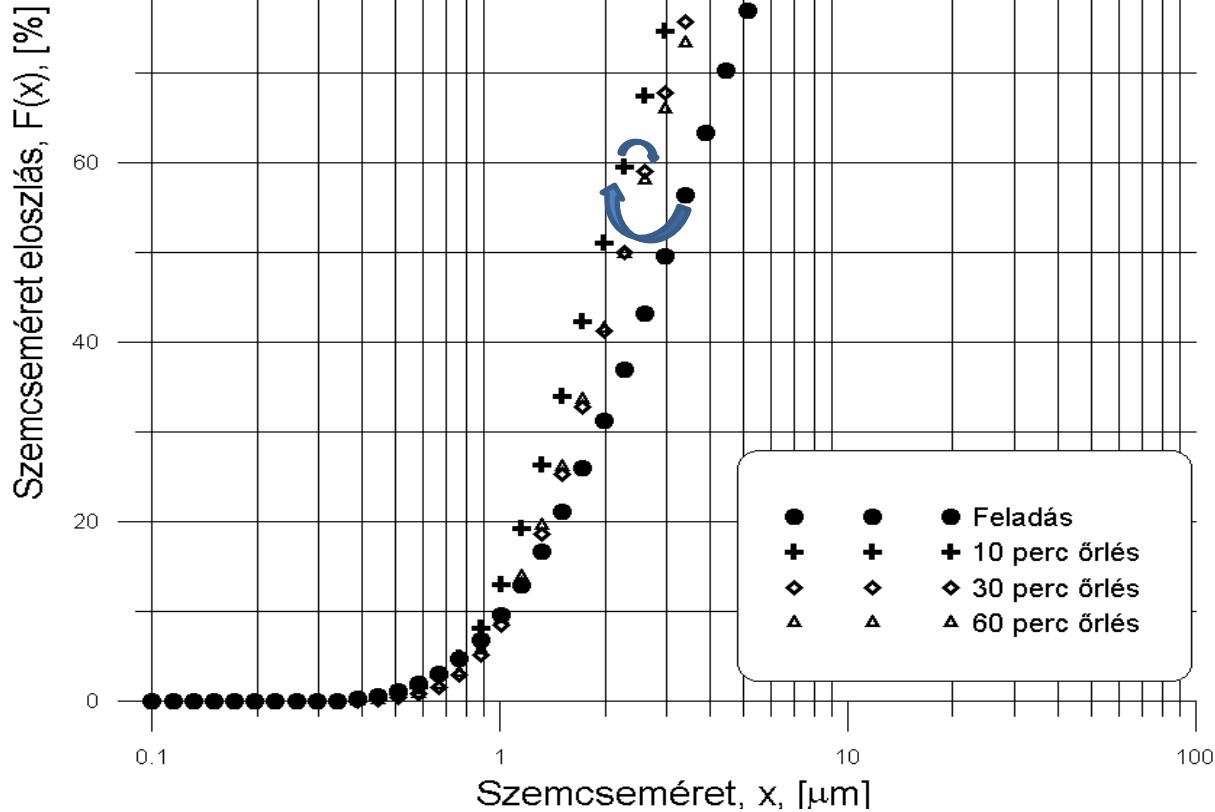
Reakciótér

Tartályreaktor:
keverő és tárolótér



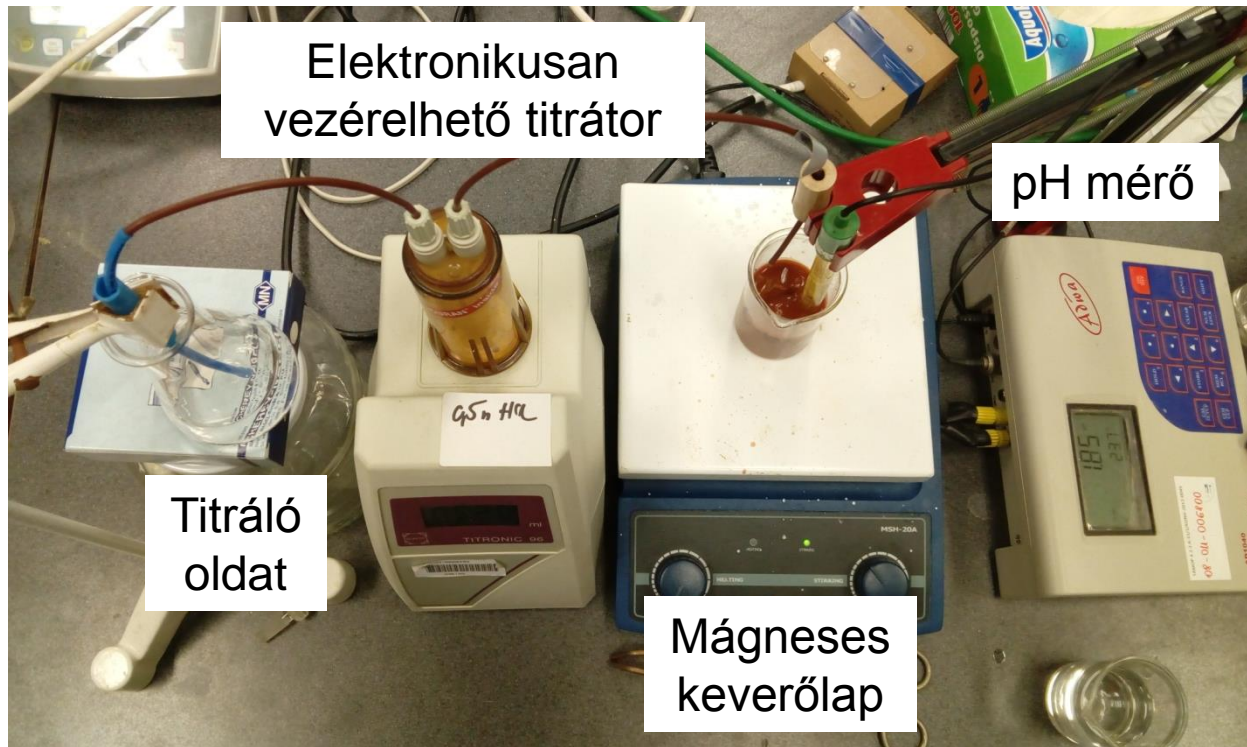


Dezaggregátor



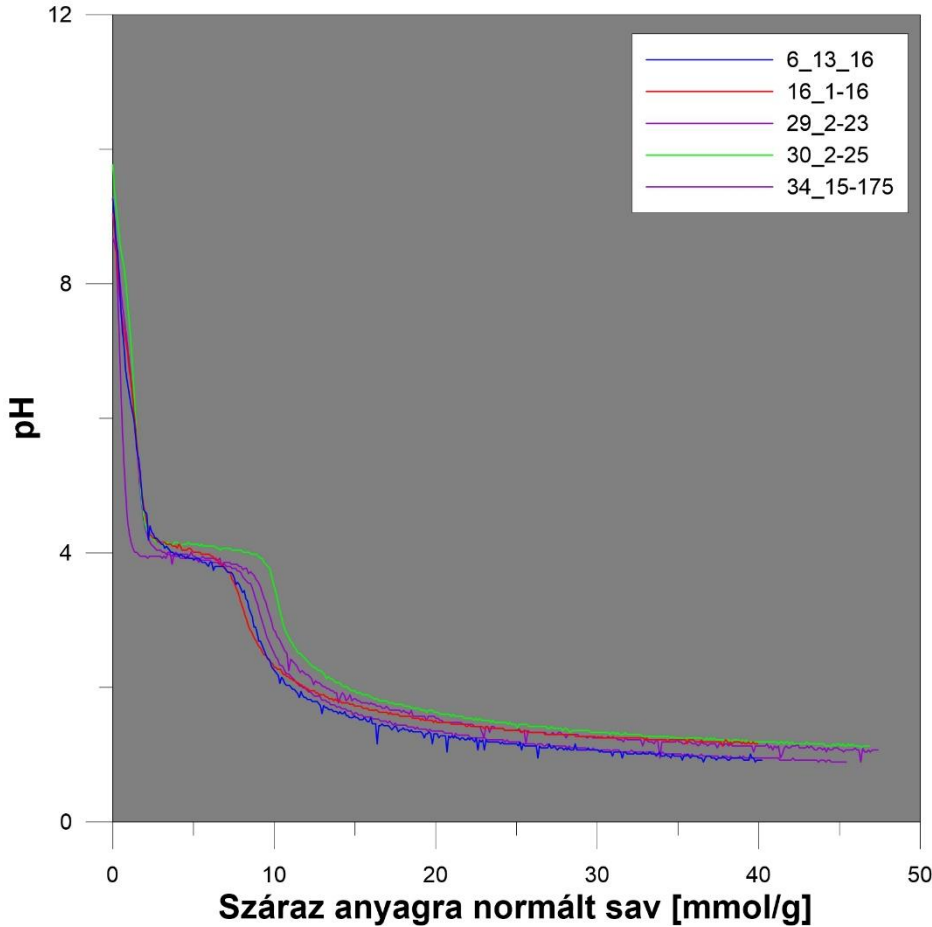


Automatikus titrálási görbe felvétel vörösiszap szuszpenziókon

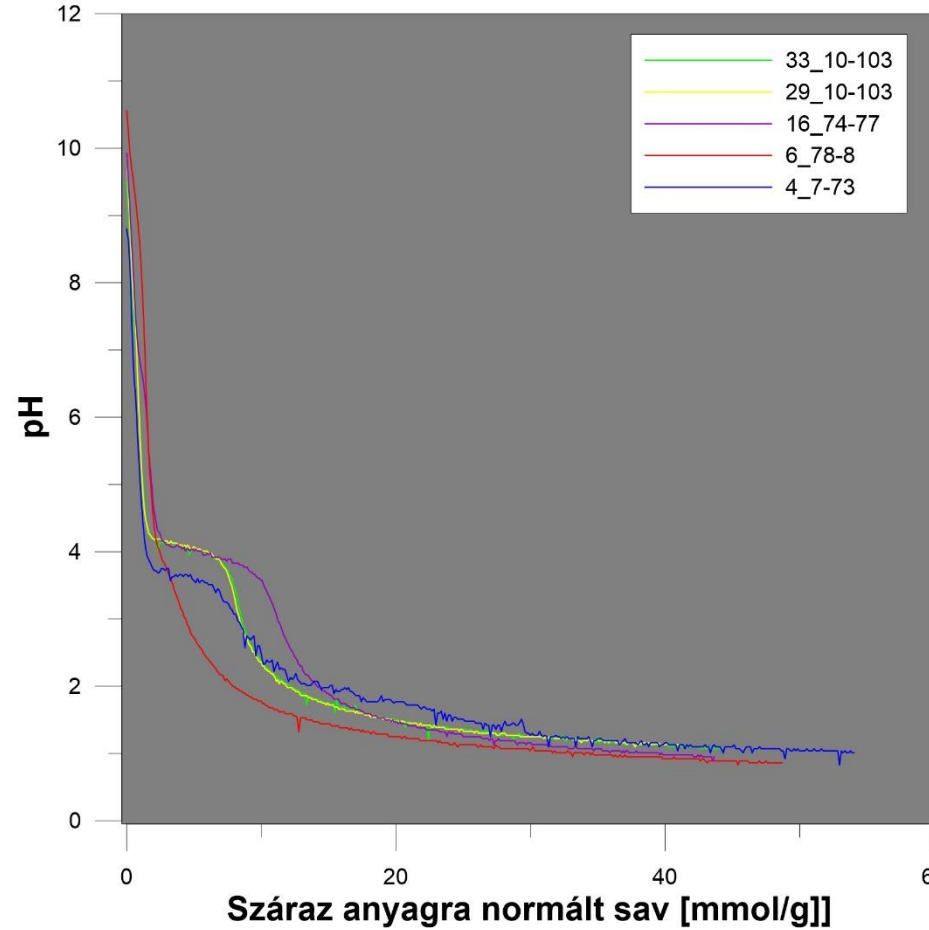


Görbék (TM) +alapadatok

A tározók tetejéről gyűjtött minták titrálási görbéi

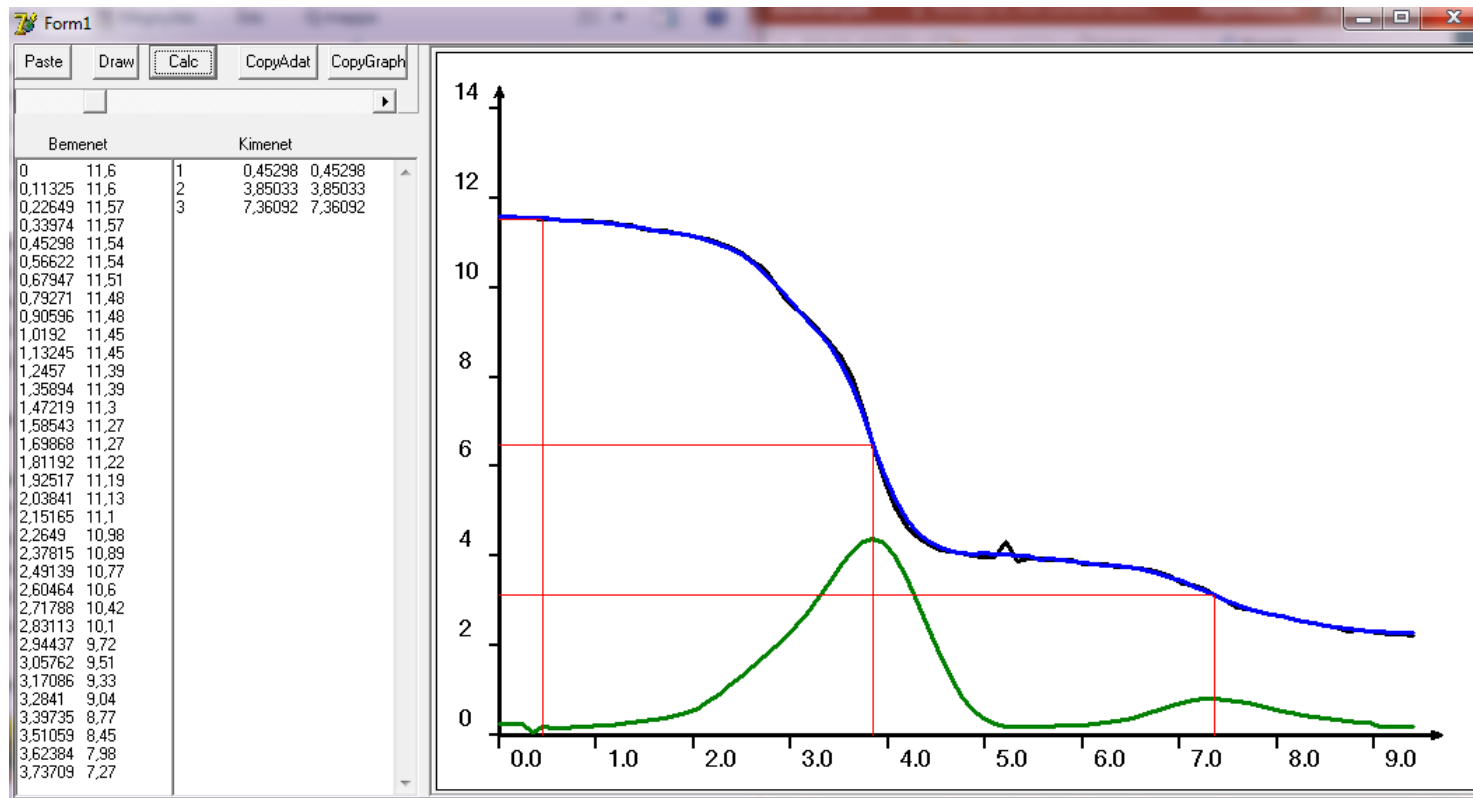


A tározók aljáról gyűjtött minták titrálási görbéi



Görbék értékelése (TM) – táblázat+statisztika kiértékelő program (CI)

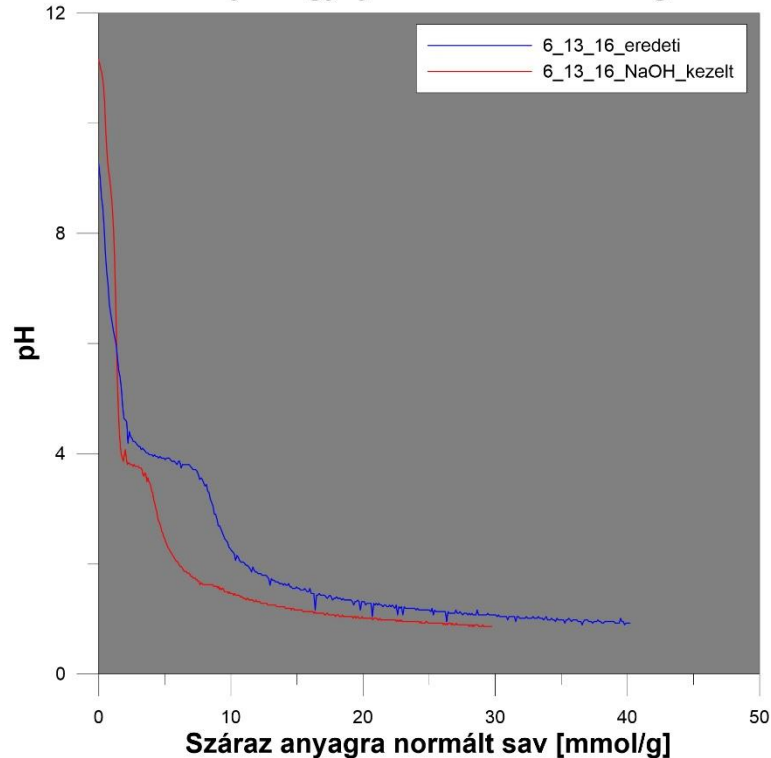
- **A program működési elve:** Simítás – deriválás – simítás – szélsőértékkeresés – inflexiós pont adatainak kiírása és ábrázolása



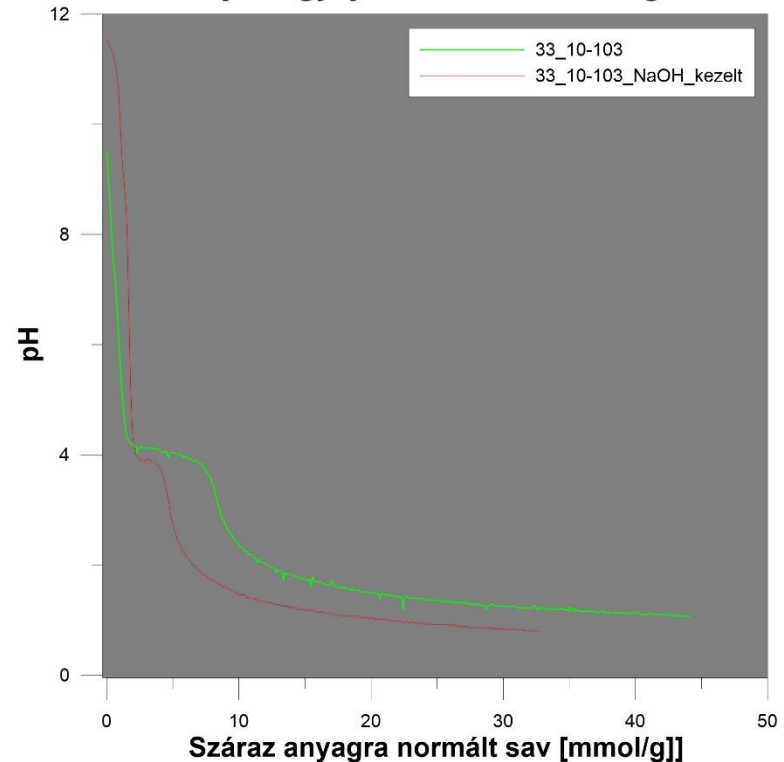
Többletlég adagolás hatás

- Többlet lég hozzáadása során azt tapasztaltuk, hogy csökken a pH 4-nél jelentkező lineáris szakasz hossza a kezeltlen mintákhoz viszonyítva (statisztikai bizonyítása készül)

A tározók tetejéről gyűjtött minták titrálási görbéi



A tározók aljáról gyűjtött minták titrálási görbéi



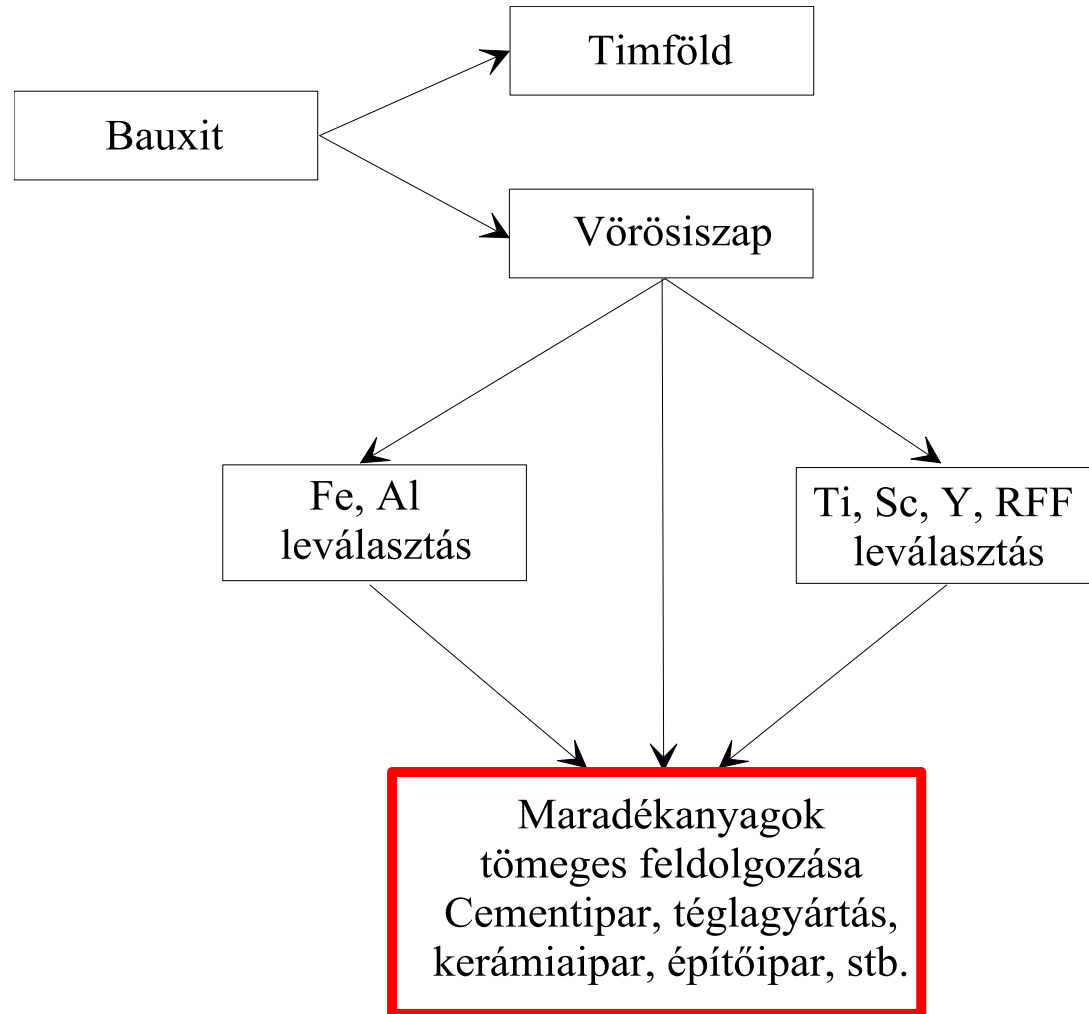
Új analitikai labor kialakítás folyamatban

Agilent MP-AES 4210 műszer saját nitrogén-generátorral



H																He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

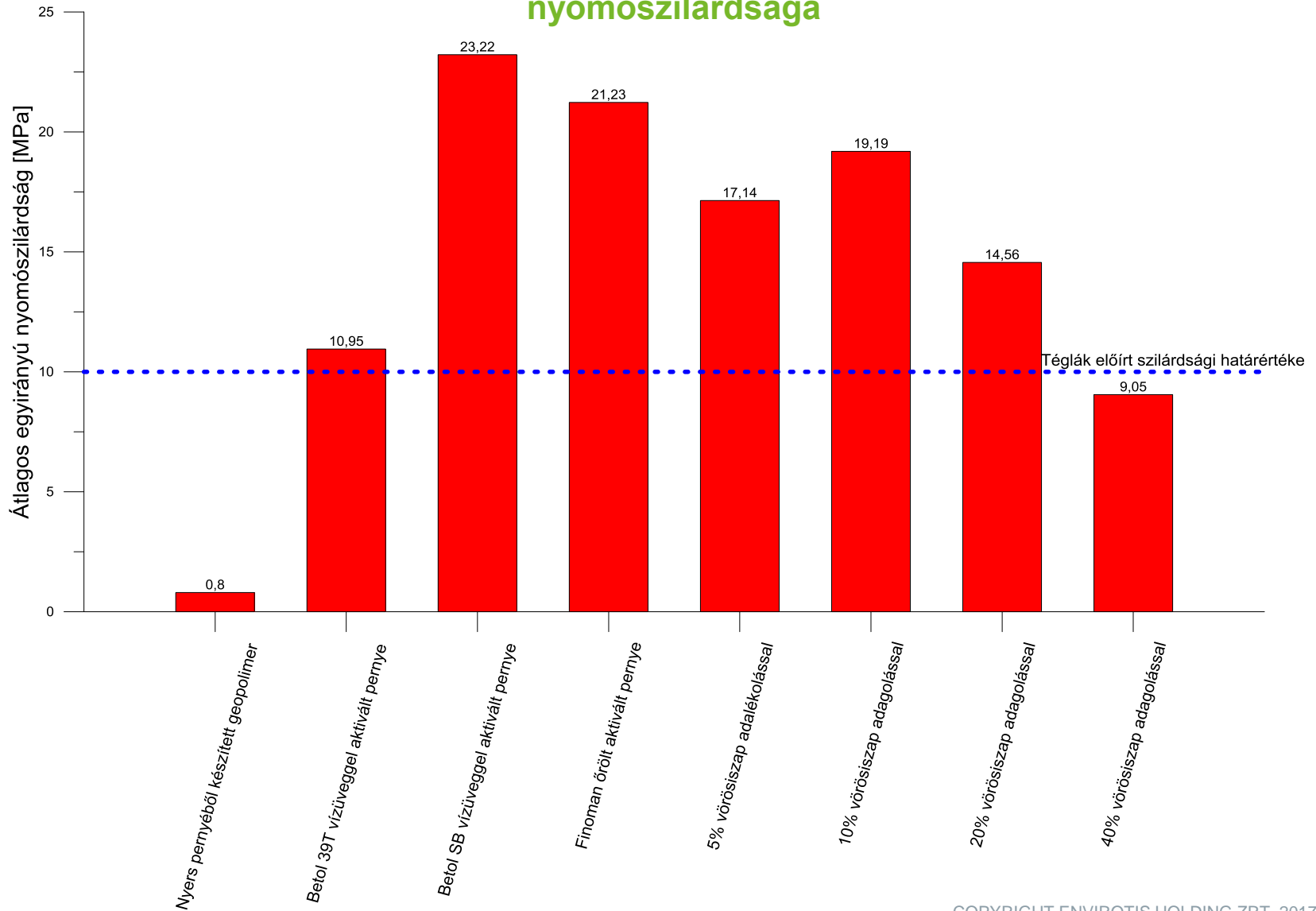
Egy lehetséges séma



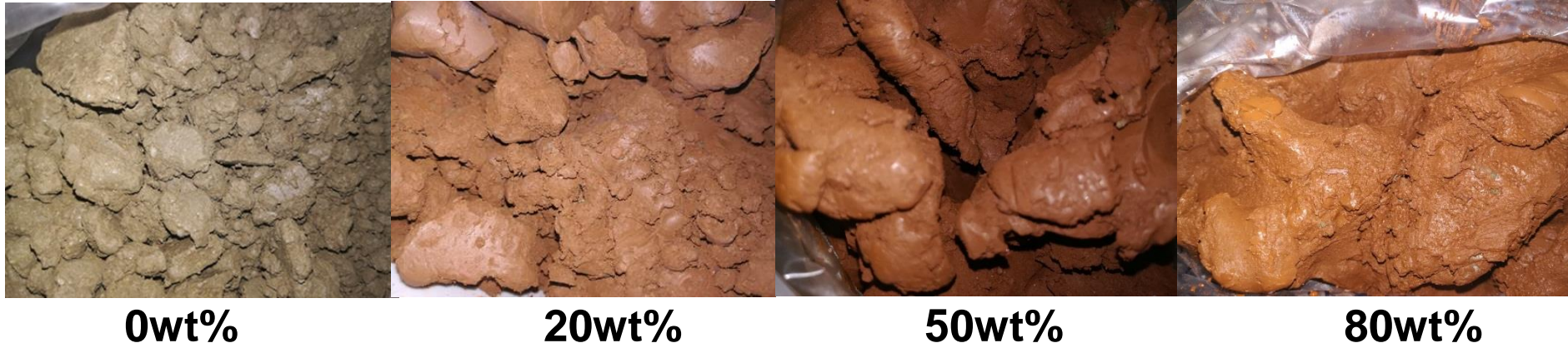
Vörösiszap&erőművi pernye geopolimer térkő gyártása



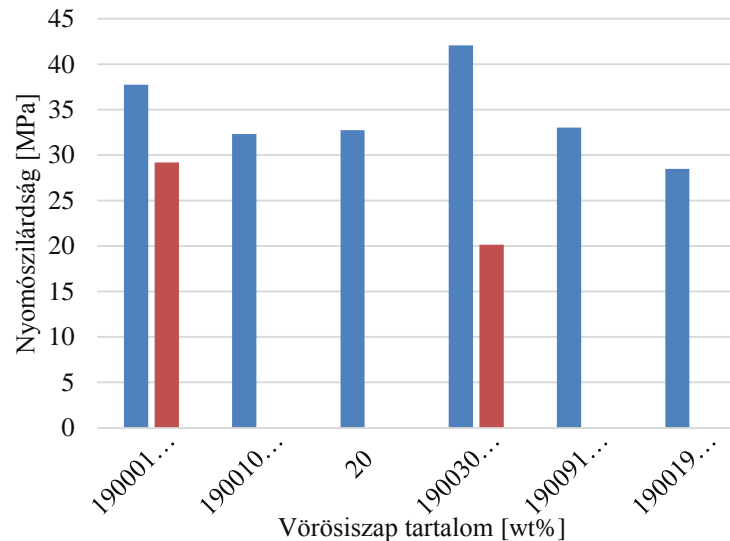
Nyers pernyéből valamint pernye/vörösiszap keverékből gyártott geopolimer nyomószilárdsága



Téglagyári agyag helyettesítése kezeletlen vörösiszappal



Nyomószilárdság változása vörösiszap tartalom függvényében



■ Nyomószilárdság [MPa]

■ Nyomószilárdság (fűrészpor és petrolkokszz hozzáadásával) [MPa]

Jövő

- a mozaik darabjai kezdenek összeállni (csak a haszonanyagok kinyerése és az anyagtömeg egyidejű felhasználása jöhet szóba)
- szükséges egy ipari technológiai sor összeállítása nagyméretű labor- vagy kisméretű üzemi léptékben és ezen kikísérletezni a legjobb megoldást
- a rendszer minden egyes részfolyamatát önmagában és a rendszer egészére is optimalizálni kell
- további lehetséges felhasználási módokat kell keresni, hogy a teljes szükséges anyagmennyiség elhelyezhető legyen



további információk: www.redmud.eu vagy kovacs.balazs@envirotis.hu

Köszönöm figyelmüket

és partnereinknek a kutatásban való
közreműködést!

