



A XV-a Conferință internațională – multidisciplinară  
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”  
SEBEȘ, 2015

## **CARACTERIZAREA DIN PUNCT DE VEDERE AL PROTECȚIEI MEDIULUI A NĂMOLURILOR ROȘII REZULTATE DIN PRODUCEREA ALUMINEI**

Tudor Andrei RUSU, Tiberiu RUSU, Gabriel RUS

### **RED IMPACT FROM SLUDGE PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ENVIRONMENTAL ALUMINEI**

Red sludge is a waste resulting from the Bayer process of refining bauxite to produce alumina. Red sludge is a waste strongly alkaline due to NaOH. Its composition depends on a number of factors but essentially the composition of the bauxite. Everything depends on the composition and quantity of bauxite red mud result: between 0.33 to 2 tons of red mud per tons of alumina produced or 0.4-2 tons of red mud per tons of alumina produced. The main environmental issue out of the sheer amount of red sludge produced is alkalinity. In paper presents analysis of the composition of this material particularly as regards the possibility of environmental pollution. Another factor that is useful to know in terms of environmental impact, especially in case of accidents knows the amount of acid required to bring the pH to a particular environmental acceptable values.

Keywords: red sludge, bauxite, waste alkaline

Cuvinte cheie: nămol roșu, bauxită, deșeu alcalin

#### **1. Aspecte generale**

Nămolul roșu este un deșeu rezultat din procesul Bayer de rafinare a bauxitei în vederea producerii aluminei. Procesul a fost inventat în 1897 de către Carl Josef Bayer și este în principiu un proces

care se desfășoară la temperatură și presiune înaltă pentru extragerea gipsitei ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) și/sau boemitei ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) din bauxită prin tratarea acestor constituenți în soluție concentrată de NaOH (sodă caustică).

Nămolul roșu este un deșeu puternic alcalin datorită neînălăturării complete a NaOH. Compoziția acestuia depinde de mai mulți factori dar în principal de compoziția bauxitei. Tot de compoziția bauxitei depinde și cantitatea de nămol roșu rezultat: între 0,33-2 t de nămol roșu pe tona de alumina produsă sau 0,4-2 t de nămol roșu pe tona de alumina produsă.

Principala problemă de mediu în afara de cantitățile impresionante de nămol roșu produse, este alcalinitatea.

Din păcate analizele care au fost publicate până în prezent în marea lor majoritate s-au făcut pe reziduul de bauxită (BR) uscat și/sau calcinat. Iar aceste procese, mai ales calcinarea în cuptor sunt de natură să modifice compoziția chimică. Acest lucru s-a întâmplat deoarece s-a pus accent în principal pe compoziția mineralogică și ca prin urmare atunci când este prezentată și compoziția chimică aceasta este alcătuită numai din oxizi și bineînțeles din pierderile prin calcinare (Loss Of Ignition: L.O.I.- *cu mențiunea ca L.O.I. înseamnă în engleză și pierderi la uscare și pierderi la calcinare*). În multe din lucrările citate nu apare mențiunea că produsul analizat este reziduul de bauxită (BR), acesta fiind prezentat sub forma generică de nămol roșu. Unul din oxizii care apar în analiza chimică este dioxidul de sodiu  $\text{Na}_2\text{O}$ . Acesta există și în formă liberă și în formă legată, iar în cazul depozitării în halde uscate, în contact cu apa (de ploaie de exemplu) are loc reacția următoare:



Astfel din punct de vedere al impactului asupra mediului, în cazul depozitării în halde uscate (există și depozitare sub formă lichidă în lagune), ar trebui făcute cel puțin patru analize:

- Analiza nămolului roșu la punctul de deversare;
- Analiza levigatului;
- Analiza eluatului;
- Analiza reziduului de bauxită BR.

Trebuie menționat faptul că analiza eluatului, făcută pentru o probă proaspătă (de la suprafața haldei și în imediata apropiere a punctului de deversare) ne dă indicații asupra compoziției viitoare a levigatului. Astfel haldele uscate de nămol roșu sunt în același timp și

zone de poluare istorică și zone de poluare actuală, deoarece de multe ori sunt active pentru mai multe zeci de ani iar în ele se găsesc nămoluri roșii cu compoziție diferită (în funcție de compoziția bauxitei utilizate) și cu un procent de substanță uscată și NaOH diferit (în funcție de tehnologia de separare). Levigatul însă este unul singur, dar poate fi constituit din mai multe eluaturi diferite. Nămolul roșu este o materie complexă.

## 2. Compoziția chimică, mineralogică, pH-ul și impactul asupra mediului

Având în vedere premisele arătate anterior vom prezenta compoziția acesteia urmărind în principal impactul asupra mediului. Acesta este dat de alcalinitate așa că vom urmări compoziția de NaOH, Na<sub>2</sub>O, pH-ul, capacitatea tampon și cauzele acesteia.

În mod normal avem compoziție medie de Na<sub>2</sub>O de 6,45 %. Tot în literatura de specialitate sunt menționate și fazele care nu sunt conținute în bauxită și care pot fi grupate astfel:

1. Faza 1 :  $3(\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{X}$  unde  $\text{X} = \text{CO}_3^{2-} 2\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $2 \text{Cl}^-$
2. Faza 2 :  $3\text{CaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x} k\text{SiO}_2 (6-2k)\text{H}_2\text{O}$
3. Faza 3 :  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , numită și kasită, perovskită sau portlandită.

Se poate observa gruparea Na<sub>2</sub>X, unde X este de fapt gruparea 2OH<sup>-</sup>. Când este amestecat nămolul roșu cu apă, de exemplu în cazul unor ploii se eliberează OH<sup>-</sup> iar pH-ul este crescut până la valoarea de 11.

Deci putem spune că nămolul roșu este o mare problemă de mediu din două motive. Primul este toxicitatea datorată pH-ului mare (**sodă caustică**). Cel de al doilea motiv este volumul mare al reziduului.

Analizele care s-au făcut asupra solurilor contaminate după accidentul de la Ajka (Ungaria), au demonstrat deci în mod clar că este vorba de analiza reziduului de bauxită (BR). Nămolul roșu are o mare capacitate de neutralizare a acidului (ANC) între pH 12 și 7, iar acest lucru este atribuit în primul rând disoluției tri-aluminatului de calciu (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) și silicatului de Na, Al (NaAlSiO<sub>4</sub>) și neutralizării Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, NaOH și NaCO<sub>3</sub><sup>-</sup> în apa interstițială (din pori).

În urma unor analize în mai multe locuri de depozitarea a nămolurilor roșii, pH-ul nămolului roșu variază între 10 și 12 datorită înlăturării incomplete a **hidroxidului de sodiu** folosit.

Alcalinitatea crescută a depozitelor de nămol roșu nu permite restabilirea florei și faunei în siturile de depozitare. Aceste depozite sunt de asemenea un risc potențial de contaminare a apei freatică și la adresa sănătății umane.

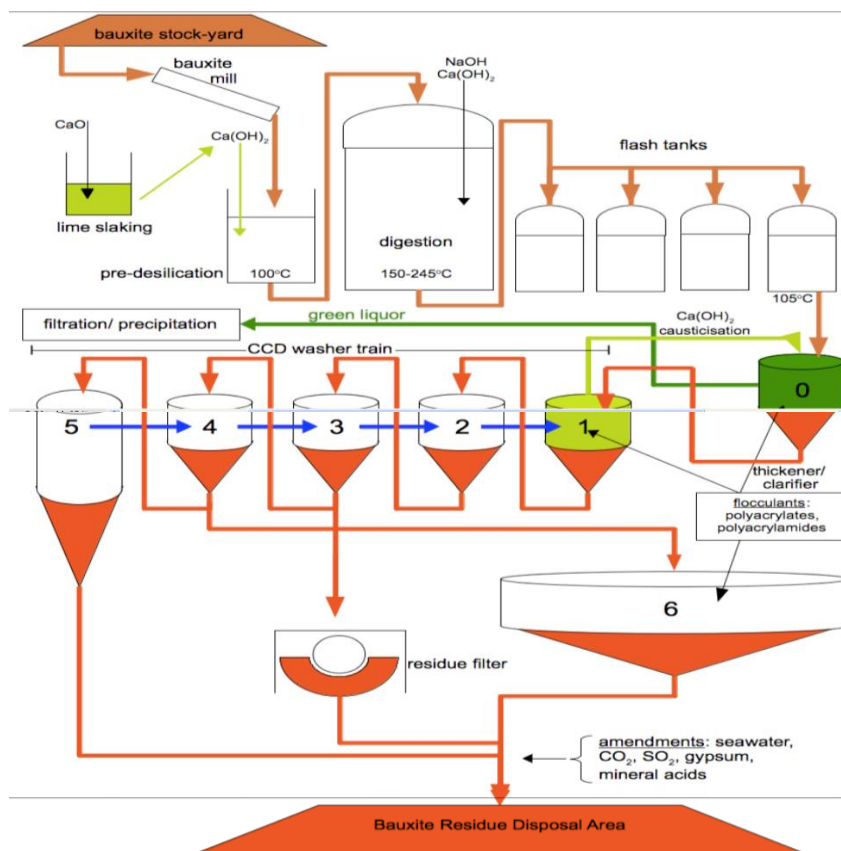


Fig.1 Procesul Bayer de obținere a aluminei

S-au încercat modalități de tratarea a nămolurilor în principal în vederea recuperării sodiei caustice în primul rând, dar și al protecției

mediului în al doilea rând. Într-o lucrare despre modul în care este tratat nămolul roșu în Germani se spune că **Soda caustică** poate fi reciclată ca parte a unui sistem eficient de recirculare a nămolului. Orice cantitate de sodă caustică rămasă după sedimentare este direcționată înapoi în procesul de producție. Pentru recuperarea hidroxidului de sodiu se execută puțuri forate pentru extracția levigatului.



Fig. 2 Nămol roșu uscat

Fig. 3

Nămol roșu  
70 % NaOH  
30 % reziduu  
de bauxită



### 3. Concluzii

■ Conținutul de  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{NaOH}$  al nămolului roșu sunt strâns legate deoarece sunt principala cauză a alcalinității, iar  $\text{Na}_2\text{O}$  se poate transforma prin reacție cu apa în  $\text{NaOH}$ . Din acest punct de vedere, analiza conținutului de  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{NaOH}$  trebuie să se facă în mod cumulat.

■ Trebuie menționat faptul că  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{NaOH}$  se găsesc în nămolul roșu și în formă legată și în formă liberă, și este necesară cunoașterea ambelor concentrații, în special cea a formei libere. În

nămolul roșu se mai găsesc și alți constituenți care sunt baze și care contribuie la creșterea alcalinității.

■ Factorul cheie pentru înțelegerea caracteristicilor fizico-chimice ale nămolului roșu este *pH-ul*. Un alt factor care este util din punct de vedere al impactului asupra mediului, mai ales în cazul unor accidente când trebuie să cunoaștem cantitatea de acid necesară pentru a aduce pH-ul la o anumită valoare este *capacitatea de neutralizare a acidului*.

### BIBLIOGRAFIE

[1] Bánvölgyi, G., et.al., *De-watering, disposal and utilization of red mud: state of the art and emerging technologies*, 2009, <http://www.redmud.org/Files/banvolgyi040110.pdf>, ultima accesare 04/06/2012, pag 1-11.

[2] Grafe, M., et. al., *Review of Bauxite Residue Alkalinity and Associated Chemistry*, CSIRO Document DMR-3610, 2009, pag.13-33.

[3] Popa, O., 2010, <http://www.chimiamediului.ro/2010/10/06/namolul-roșu/>, ultima accesare 04/06/2012, pag 1.

[4] Szepevolgyi, J., *Properties, disposal and utilization of red mud*, Institute of Materials and Environmental Chemistry CRC HAS, Budapest, 2011, pag. 7-8.

Prof.Dr.Ing. Tiberiu RUSU  
membru AGIR  
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca  
e-mai [tiberiu.rusu@sim.utcluj.ro](mailto:tiberiu.rusu@sim.utcluj.ro)

Asist Dr.Ing.Tudor Andrei RUSU  
Gabriel RUS  
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca