



[www.ror.tf.bor.ac.rs](http://www.ror.tf.bor.ac.rs)

## CRVENI MULJ KAO PIGMENT U PROIZVODNJI BETONSKIH ELEMENATA

### *RED MUD AS A PIGMENT IN PRODUCTION OF CONCRETE ELEMENTS*

Janko Mikić<sup>1, #</sup>, Dragica Lazić<sup>2</sup>, Jelena Penavin-Škundrić<sup>3</sup>, Mitar Perušić<sup>2</sup>,  
Dragana Kešelj<sup>2</sup>, Dragana Blagojević<sup>3</sup>, Gordana Ostojić<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fabrika glinice „Alumina“ doo, Zvornik, RS, BiH

<sup>2</sup> Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

<sup>3</sup> Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet Banja Luka, RS, BiH

Primljen: 5. jun 2013.

Prihvaćen: 17. septembar 2013.

**IZVOD** – Crveni mulj – otpadni produkt u proizvodnji glinice se po svojim fizičkim i hemijskim karakteristikama može koristiti kao pigment u proizvodnji betonskih elemenata i fasadnih boja. Međutim, potrošnja crvenog mulja u odnosu na klasične oksidne neorganske pigmente je najmanje trostruko veća za postizanje istog intenziteta boje. Pošto porast količine pigmenta u betonu može da dovede do povećanja sitne frakcije i potrebe za vodom u betonskoj smjesi, te pogoršanja tehničkih osobina betona (smanjenje čvrstoće, otpornosti na mraz itd.), potrebno je eliminisati taj negativni efekat uvođenjem u crveni mulj određenih dodataka. To se može postići dodatkom određene količine hlorovodonične kiseline za neutralizaciju alkalnog rastvora mulja i stvaranje  $\text{CaCl}_2$  u reakciji sa krečom sadržanim u njemu, koji služi kao ubrzivač vezivanja i očvršćavanja betonske smjese. Betonski materijali bojeni tako tretiranim crvenim muljem pored povećane čvrstoće posjeduju i veći intenzitet boje. Dobijeni betonski elementi bojeni istom količinom crvenog mulja, bez doziranja i sa doziranjem različite količine HCl biće fotografisani, a fotografije prikazane u radu.

Cilj rada je sinteza jeftinog crvenog pigmenta sa zadovoljavajućim karakteristikama.

**Ključne reči:** crveni mulj, pigment, ubrzivač vezivanja i očvršćavanja

**ABSTRACT** - Red mud – a waste product in alumina production, with its physical and chemical properties can be used as a pigment in the manufacture of concrete elements and façade colors. However, the consumption of red comparing to conventional inorganic oxide pigments is at least three times higher for achieving the same intensity of color. Since the rise in quantity of pigment in the concrete can lead to an increase in small fractions and the need for water in the concrete mixture, and deterioration concrete's technical properties (decrease of hardness, frost resistance, etc...), it is necessary to eliminate that negative effect with introduction of certain supplements in red mud. This can be achieved by adding a certain amount of hydrochloric acid for neutralization of alkaline mud solution and the creation of  $\text{CaCl}_2$  in the reaction with lime contained in it, which serves as accelerator of boning and hardening of concrete mixtures. Concrete materials colored with red mud treated in such manner, in addition to increased strength also have higher color intensity. Obtained concrete elements colored with the same quantity of red mud, without dosing

<sup>#</sup> Kontakt adresa autora: J. Mikić, Fabrika glinice „Alumina“ doo, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

E-mail: [Janko.Mikic@birac.ba](mailto:Janko.Mikic@birac.ba)

\* Rad je u skraćenom obliku predstavljen na 8. Simpozijumu „Reciklažne tehnologije i održivi razvoj“, Borsko Jezero, Srbija 2013.

*and with dosing of various quantities of HCl will be photographed, and the photographs will be presented in the paper.*

*The aim of this paper/work is a synthesis of cheap red pigment with satisfactory performance.*

**Key words:** red mud, pigment, accelerator of bonding and hardening

## 1. UVOD

Zbog nepostojanja efikasnih tehnologija prerade, crveni mulj se u većini slučajeva prosto odlaže na izolovane teritorije – muljne deponije.

Površina takvih muljnih deponija iznosi obično oko 100 – 200 ha, koliko iznose i površine fabrika za proizvodnju aluminijuma.

Bez obzira na to, što su muljne deponije sagrađene na taj način, da otpadne lužine sadržane u njima ne mogu prodrijeti u podzemne vode, one u svakom slučaju predstavljaju opasnost za okolnu sredinu, kao i direktno za organizam čovjeka (pošto je mulj agresivan u odnosu na kožu čovjeka). Po završetku eksploatacije teritorije muljne deponije se, po pravilu, vraćaju u svoj prvobitni izgled. Pokrivaju se pjeskom, pepelom i zemljom i sade se određene vrste drveća i trava. Međutim, za potpunu rekultivaciju je potrebno nekoliko godina (često i nekoliko desetina godina). Bez obzira na vladajući stereotip, danas mnogi specijalisti ne smatraju crveni mulj otpadom, pošto on sadrži značajne količine željeza i aluminijuma, i može da posluži kao sirovina za dobijanje različitih proizvoda.

Glavne oblasti korišćenja crvenih muljeva su : kompleksna prerada u sirovo gvožđe, glinicu i cement, ukрупnjavanje ruda i koncentrata, keramičke obložne pločice, kanalizacione cijevi, punila za betone, asfaltna i vatrostalne betone, keramičke klinkerske materijale, proizvodnja boja, livarsko kalupske smjese, proizvodnja đubriva, proizvodnja sorbenata, koagulanata [1] i katalizatora, stakla, silikatne opeke, miješanih cemenata, smjese za zidanje, putnih prekrivki, hidrauličkog dodatka portland cementu itd. [2].

Takođe se crveni mulj može koristiti i kao pigment u proizvodnji betonskih elemenata.

Međutim, samo neke od tih varijanata su realizovane u praksi.

Osnovna teškoća se sastoji u potrebi transportovanja opasnog mulja na veće razdaljine do potrošača. Zbog toga je njegova upotreba svrsishodna isključivo u neposrednoj blizini muljne deponije.

## 2. PIGMENTI

Pigmenti su suve obojene materije, nosioci boje, u obliku praška mineralnog (prirodnog), organskog ili

sintetičkog porijekla, nerastvorni u vodi, uljima i drugim rastvaračima, zbog čega boje sa njima daju neprozračni premaz.

Pigmenti posjeduju određenu boju, tj. oni su sposobni da selektivno reflektuju zrake dnevne svjetlosti. Kada na pigment padaju svjetlosni zraci, dio zračne energije se apsorbuje, a drugi se reflektuje, bojeći pigment u boju reflektovanih zraka.

Pigment koji reflektuje gotovo svu svjetlost koja pada na njega smatra se bijelim, a pigment, koji apsorbuje svjetlosne zrake koji padaju na njega – crnim.

Hemijski sastav pigmenta određuje njegove glavne osobine i smatra se jednim od osnovnih pokazatelja za ocjenu osobina i kvaliteta pigmenata.

Po hemijskom sastavu pigmenti treba da ispunjavaju slijedeće zahtjeve:

- da su hemijski inertni u odnosu na druge komponente kompozicije boje i lakova,
- da su nerastvorni u organskim rastvaračima i vodi,
- da su otporni na djelovanje alkalija,
- da posjeduju odgovarajuću termičku stabilnost, min. 150 °C za neorganske pigmente i 100 °C za organske,
- da sadrže minimalne količine soli rastvornih u vodi.

U crvene pigmente željeznih oksida spada niz pigmenata sa nijansama od narandžasto – crvene do ljubičasto – crvene i sastoje se uglavnom od oksida trovalentnog željeza.

Oni posjeduju visoku intenzivnost boje, dobru sposobnost razlivanja (6..8 g/m<sup>2</sup>), otporni su na svjetlost i alkalije, a rastvorljivi su u mineralnim kiselinama [3,4].

Potrebna količina pigmenta koja se dodaje u betonsku smjesu se određuje traženom bojom i ekonomskom opravdanošću.

Povećanje količine pigmenta u prvoj etapi dovodi do linealnog povećanja intenzivnosti obojenja. Daljim povećanjem količine pigmenta nastupa momenat, kada se boja prestaje mijenjati, sa iole značajnijom promjenom intenzivnosti.

Na taj način, povećanje količine upotrebljenog pigmenta postaje od tog momenta ekonomski nepovoljnijim.

U slučaju korišćenja pigmenta sa nižom sposobnošću bojenja, granica zasićenja se dostiže dodatkom značajno veće količine pigmenta, međutim,

porast količine pigmenta nu betonu iznad 5 % može da dovede do suvišnog povećanja sitne frakcije, povećanja potrebe za vodom betonske smjese i pogoršanja tehnoloških osobina betona (smanjenja čvrstoće, otpornosti na mraz itd.).

Za slabo obojeni beton, pastelnog tona sa korišćenjem bijelog cementa dovoljno je 1–2 kg pigmenta na 100 kg cementa.

Za srednju intenzivnost obojenja 3–4 kg pigmenta na 100 kg cementa.

Za intenzivno obojenje 5–6 kg pigmenta na 100 kg cementa.

Za crne i mrke pigmente su karakteristične donje oblasti navedenih cifara, a za žute, zelene i naročito plave – gornje.

Za crvene betone su karakteristične srednje vrijednosti iz navedenog dijapazona [5].

## 2.1. Crveni mulj kao pigment

Svaka industrijska proizvodnja, a naročito metalurgija, je povezana sa ekološkim rizicima, među kojima preovlađuju emisije zagađujućih materija u atmosferu, a takođe nastanak i odlaganje opasnog otpada. Nije izuzetak ni proizvodnja aluminijuma.

Kao rezultat rada većine fabrika glinice nastaju otpadi, koje zbog njihove boje nazivamo crvenim muljem. Oni predstavljaju gustu suspenziju silikata, alumosilikata i oksida metala, nerastvornih u vodi. Sastav crvenog mulja zavisi od sastava prerađenog boksita i postupka prerade.

Kako je poznato, boksiti predstavljaju rudnu stijenu, koja se uglavnom sastoji od aluminijum hidroksida, oksida i hidroksida željeza, oksida titana, minerala silicijum dioksida itd.

Upravo ti oksidi, natrijumova lužina, vezana vlaga, a takođe i naknadno doziran u tehnološki ciklus kalcijum oksid, određuju sastav mulja (tabela 1).

**Tabela 1.** Hemijska analiza otpadnog mulja Fabrike glinice „Birač“ iz Zvonika za septembar 2012 (u %)

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	GŽ	Ostalo
47,88	18,36	10,97	7,16	4,83	2,55	6,99	1,26

Boja boksita je isto tako raznovrsna, kao i njihova struktura.

Postoje boksiti svih mogućih nijansi boja – od bijele do tamnocrvene, ali su najčešće mrke ili ciglasto-crvene boje. Iako boksit po svom spoljašnjem izgledu ponekad liči na glinu, on nema s njom ništa zajedničko.

Karakteristična oznaka boksita je, da za razliku od glina, sa vodom ne daje plastičnu masu.

Mineraloški sastav prerađenih boksita, dobijen računskim postupkom na osnovu hemijske analize, dat je u tabeli 2.

**Tabela 2.** Mineraloški sastav boksita prerađenih u fabrici „Birač“ za septembar 2012 (u %)

Hematit	Hidro-hematit	Bemit	Kaolinit	Kvarc	Rutil	Krečnjak
17,18	9,35	58,85	9,57	1,11	2,50	1,54

Mineraloški sastav crvenog mulja je dosta složeniji u odnosu na polaznu komponentu boksita, a nastao je hemijskom reakcijom između minerala boksita, natrijumove lužine i kreča u autoklavima na visokim temperaturama i pritiscima.

Takođe i boja crvenog mulja zavisi od boje prerađenog boksita.

## 2.2. Fazno – mineraloški sastav crvenog mulja

Da bi se opisala jedinjenja, koja ulaze u sastav mulja, koristi se termin fazno – mineraloški sastav. Minerali predstavljaju prirodna hemijska jedinjenja, koja su prirodni produkti različitih fizičko-hemijskih procesa, koji se dešavaju u zemljinoj kori.

Zbog toga se kod opisivanja sastava mulja mineralima nazivaju prirodna jedinjenja, koja se ne mijenjaju u tehnološkom procesu prerade boksita u glinicu.

Jedinjenja koja su nastala u tehnološkom procesu se nazivaju fazama, a mnoga od njih se ne stvaraju u prirodnim uslovima [2].

### 2.2.1. Minerali željeza u crvenom mulju

Željezni oksid je u boksitu prisutan uglavnom u obliku minerala hematita, hidrohematita, hematogela, getita i alumogetita, dok su u crvenom mulju identifikovani samo hematit i alumogetit.

**Hematit  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Teoretski hemijski sastav hematita u % je: Fe 69,94 i O 30,06, ali su obično u obliku primjesa prisutni titan, magnezijum, hrom, sumpor, aluminijum, a takođe i voda do 8 % (mol). Hematit ima gustinu od 5,0 – 5,3 g/cm<sup>3</sup>, tvrdoću 5,5 – 6 (po Mosovoj skali), boju mrko-crvenu. Visoka čvrstoća i ugušćeni oblik kristala pogoduju tome, da kod mokrog mljevenja boksita on neznatno disperguje i praktično zadržava dimenzije svojih kristala.

Smatra se, da se hematit u Bajerovom procesu na uobičajenoj temperaturi raščinjavanja od 240 °C i koncentracijom lužine, manjom od 300 g/l, javlja balastnim mineralom i prelazi u crveni mulj. Hidrohematit i hematogel u uslovima autoklavnog raščinjavanja na temperaturi iznad 210 °C postepeno dehidrišu sa stvaranjem finodisperznih čestica bezvodnog željeznog oksida. Pretpostavlja se da je taj proces nepovratan.

Takođe i getit na raščinjavanju daje hematit.

Za Bajerove muljeve je uloga hematita izuzetno značajna.

Taj mineral ima najveću gustinu i po pravilu, najveće dimenzije čestica sa neznatnom specifičnom površinom 1–5 m<sup>2</sup>/g, što bitno utiče na brzinu taloženja i ugušćenja u sistemu ispiranja. Hematit uglavnom određuje agregatnu stabilnost muljeva, pošto je elektrokinetički potencijal njegovih čestica u alkalnoj sredini blizak nuli.

S obzirom da su ostale faze mulja negativno naelektrisane i imaju manje dimenzije, hematit se javlja kao centar agregacije. U uslovima muljnih deponija hematit je stabilan.

**Alumogetit, Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OOH).** Alumogetit predstavlja varijetet getita α - FeOOH u kojem do 30 mol. % može biti izomorfno zamjenjeno dijasporom (AlOOH).

Osim što prouzrokuje gubitak glinice prilikom raščinjavanja, visoka disperznost alumogetita uzrokuje slabo taloženje i ugušćenje mulja, što služi kao izvor dopunskih gubitaka lužine i glinice. U Bajerovim muljevima u fabrikama gdje je temperatura raščinjavanja od 150 – 210 °C alumogetit je stabilan, i u potpunosti prelazi u crveni mulj, a na 220–240 °C raščinjavaju se varijeteti iznad 15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a ostali odlaze sa muljem na otpad.

Raščinjani alumogetit stvara hematit, sa dimenzijama čestica od 2 – 12 μm.

Karakteristika alumogetita u muljevima je visoka disperznost.

Kod dimenzija njegovih čestica od nekoliko mikrometara specifična površina alumogetita iznosi 40 – 120 m<sup>2</sup>/g. Getit je poznat u tehnici kao žuti željeznooksidni pigment, koji se primjenjuje u farbarskoj industriji.

### 2.2.2. Ostali minerali i mineralne faze u crvenom mulju

Ostali minerali i mineralne faze crvenog mulja ne poboljšavaju kvalitet crvenog pigmenta, nego čak i obaraju njegovu vrijednost, ili kao bezbojno punilo, ili

kao pigment bijele boje.

U njih spadaju: **natrijum hidroalumosilikati** (NHAS) zajedničkog molarnog sastava Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2a(NaAlO<sub>2</sub>)·sNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·cNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·hH<sub>2</sub>O, **hidrogranati** zajedničke formule A<sub>3</sub><sup>2+</sup>B<sub>2</sub><sup>3+</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>3-n</sub>(OH)<sub>2-4n</sub>, gdje su A – Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, a B – Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, **bemit** AlOOH, **hidrargilit** Al(OH)<sub>3</sub>, **kvarc** α - SiO<sub>2</sub>, **anatas** TiO<sub>2</sub>.

Količina hidroksida aluminijuma i željeza, koji ulaze u sastav crvenog mulja, iznose 15 i 5 tež. % - po redoslijedu.

Dio oksida željeza je vezan u sastav hidrogranata, čija količina, proračunata po sadržaju kalcijum oksida, iznosi 25 – 27 %.

U sastav crvenog mulja ulazi oko 30 % bezvodnog kristalnog željeznog oksida i oko 10 % natrijum hidroalumosilikata. Suma navedenih jedinjenja iznosi više od 85 % ukupne težine.

Ostala masa se sastoji od materija, sadržanih u malim količinama ili sa veoma složenim sastavom. [6]

### 2.3. Granulometrijski sastav crvenog mulja

Granulometrijski sastav uzoraka mulja je prvenstveno određen krupnoćom materijala, dobijenog u procesu tehnološke prerade boksita.

Granulometrijski sastav i specifična površina mulja zavise od četiri osnovna faktora: finoće mljevenja boksita; hemijskog dispergovanja njegovih dijelova u procesu autoklavnog raščinjavanja; dimenzija čestica, koje se pri tom stvaraju; te agregacije čestica mulja u procesu pranja i ugušćenja pod uticaj koagulanata i flokulanata.

Hemijsko dispergovanje u procesu autoklavnog raščinjavanja dovodi do značajnog usitnjavanja niza faza. Naprimjer, čestice alumogetita se smanjuju od 10 – 20 μm na nekoliko mikrometara. Stvaranje novih faza, prvenstveno natrijum hidroalumosilikata i hidrogranata, dovodi do povećanja polidisperznosti mulja i do nehomogenosti fazono – mineraloškog sastava njegovih frakcija. Mineraloški sastav različitih granulometrijskih frakcija mulja se razlikuje.

Krupne frakcije disperznog mulja od 100–250 μm se sastoje od kvarca, hematita i kalcita, u frakciji od 50–100 μm preovlađuju getit i alumogetit, a u frakciji od 10–50 μm su prisutni hematit, alumohematit, alumogetit, hidrogranati.

Sitne frakcije (ispod 10 μm) su predstavljene hidroalumosilikatima (alkalni i aluminatni sodaliti, nozean ili kankrinit), hidrogranatima, karbonatima, alumogetitom, disperznim hematitom, silicijum dioksi-

dom, rutilom.

Karakteristika raspodjele čestica po krupnoći u crvenom mulju daje mogućnost razdvajanja mulja u hidrociklonima, sa obogaćivanjem pjeskovite frakcije željezom, a praškaste silicijum dioksidom i alkalijama.

Crveni muljevi su skloni agregatizovanju, zbog čega se njihov realni disperzni sastav i stvarni agregatni sastav razlikuju.

Glavninu sastava muljeva čini hematit sa kristalima od 30 – 40  $\mu\text{m}$ .

Čestice takve krupnoće su sposobne da formiraju agregatizovane komplekse sa dimenzijama agregata od 50 – 120  $\mu\text{m}$  [2].

Podaci sedimentacione analize su pokazali, da u crvenim muljevima sadržaj čestica prečnika ispod 20  $\mu\text{m}$  premašuje 90 % [6].

### 3. PRIPREMA CRVENOG MULJA KAO PRODUKTA

Prvi postupak koji je potreban za pripremu crvenog mulja kao pigmenta za izradu obojenih betonskih proizvoda, pre isporuke potrošačima, je neutralizacija slobodne natrijumove lužine ispiranjem rastvorom sone kiseline tj. smanjenje pH vrijednosti mulja.

To je potrebno da bi se spriječilo uvođenje u beton dopunske količine alkalija, pored one već postojeće u cementu.

Sadržaj alkalija u cementu varira od 0,5 – 1,2 %, a u pojedinačnim slučajevima iznosi i do 2 %, što može dovesti do korozije i degradacije betona u slučaju postojanja u sastavu punila reakciono sposobnog silicijum dioksida, tj. do tzv. silikatno-alkalne reakcije [7].

Sadržaj alkalne komponente mulja u obliku natrijum alumosilikata ne učestvuje u reakciji, zbog njegove hemijske postojanosti i nerastvorljivosti u vodi.

Treba naglasiti, pošto se radi o maloj količini lužine za neutralizaciju, da dodata količina rastvora sone kiseline u suvišku ne smeta, nego čak pozitivno utiče na ubrzavanje očvršćavanja cementa (reakcijom sa CaO cementa stvara se  $\text{CaCl}_2$ , koji je najpoznatiji ubrzivač očvršćavanja betona).

Mora se voditi računa da doziranje kiseline ne premaši 2,5 % u odnosu na težinu cementa, pošto se tada uočava pad čvrstoće betona na mjesečnom nivou [8].

Druga bitna komponenta za ekonomiku proizvoda je sadržaj vlage u mulju, zbog čega se vrši njegovo ugušćenje (drugi postupak).

Najprihvatljivija vlažnost mulja za isporuku potrošačima iznosi 8 – 25 %.

Postoje slijedeće metode ugušćenja mulja : Fizičke, termičke, hemijske i ugušćenje dodatkom inertnih komponenata (punilaca):

1. Fizičke metode ugušćenja su: Taloženje, filtracija, centrifugiranje i presovanje.
2. Termičke metode ugušćenja su: Prirodno sušenje na vazduhu, vještačko sušenje (u rasprskivačkim sušarama, u cijevnim pećima, u dobošima)
3. Hemijske metode ugušćenja su: Dodatak materija koje vežu vodu, kao što su negašeni kreč, anhidrid.
4. Metode ugušćenja dodatkom inertnih komponenata (punilaca) su: Dodatak finosamljevenog krečnjaka ili kvarcnog pijeska.

Očigledno je da je za muljeve, koji izlaze iz sistema ugušćenja i pranja u fabrikama glinice sa težinskim odnosima čvrstog naprema tečnog Č:T = 1:(2,5–3,5) nesvršishodna primjena operacija toplotnog ili hemijskog sušenja, zbog velike potrošnje goriva ili materije koja veže vlagu ( za gašenje kreča je teoretski potrebno 32,13 % vode od mase CaO, tj. za vezivanje 1 kg vode iz mulja potrebno je zagasiti 3,11 kg kreča ).

Ugušćenje crvenog mulja dodatkom inertnih komponenata ( punilaca ), takođe treba eliminisati jer bi tim postupkom smanjili intenzitet boje crvenog mulja kao pigmenta.

Za smanjenje vlage mulja je najpovoljnija operacija filtracije, dok je manje efikasna ali najjednostavnija metoda ugušćenja – taloženjem.

Ugušćenje je proces povećanja koncentracije čvrstog u pulpi, taloženjem čvrstih čestica djelovanjem težinskih ( gravitacionih ili centrifugalnih ) sila.

Cilj ugušćenja je dobijanje kao krajnjeg produkta visokokoncentrisane suspenzije (ili taloga) i izbistrene tečnosti. Na proces ugušćenja, pod dejstvom sile teže, utiču mineraloški i disperzni sastav materijala, oblik čestica, sadržaj čvrstog u ulaznoj pulpi, gustina čvrste i tečne faze, viskozitet tečnosti, temperatura pulpe, pH sredine, prisustvo reagenata i specijalnih dodataka u pulpi. U zavisnosti od sastava pulpe i specijalnih dodataka koji se u nju uvode čvrste čestice se pri ugušćenju talože odvojeno ili u obliku agregata.

Treći postupak za pripremu crvenog mulja kao pigmenta je povećanje njegovog disperznog sastava rušenjem agregatnih nakupina potrebnih za proces taloženja mulja u toku proizvodnje glinice iz boksita, čime se postiže veći intenzitet crvene boje.

U tom slučaju bi crvene muljeve trebalo prokuvavati u trajanju od jednog sata uz dodatak antikoagulant (natrijum pirofosfata) da bi se dobilo potpuno rušenje agregata [2].

Treći postupak kao i eventualni postupak mljevenja muljne suspenzije bi dodatno poskupio proizvodnju crvenog mulja kao pigmenta, uz ne toliko značajno povećanje intenzivnosti boje pigmenta.

#### 4. EKSPERIMENTALNI RAD

##### Ekperiment br.1

Za izradu uzoraka betonskih proizvoda napravljen je drveni kalup standardnih dimenzija cigle 250 x 120 x 65 mm, bez dna sa poklopcem za presovanje betona.

Uzet je uzorak crvenog mulja zadnjeg ispiraća i ugušćen metodom gravitacionog taloženja sa odlivanjem tečne komponente.

Metodom vaganja prazne i pune posudice poznate zapremine određena je gustina mulja -  $\rho = 1,39 \text{ t/m}^3$ . Odatle je računskim putem određena količina čvrste komponente u suspenziji mulja  $\check{C} = 542 \text{ kg/m}^3$ , a zatim i odnos T: $\check{C} = 1,56:1$  (uzimajući da su gustine čvrste i tečne komponente mulja  $\rho_{\check{C}} = 2,80$  i  $\rho_T = 1,05 \text{ t/m}^3$ ).

Za izradu betonskog proizvoda korišćeni su slijedeći materijali:

1. Krupni i sitni silikatni pijesak u odnosu 1 : 1 (2 litra po jednom bloku)
2. Portland cement 0,400 l ili 0,447 kg po jednom bloku ( $\rho_{\text{CEM}} = 1,12 \text{ t/m}^3$ )
3. Voda 0,200 l po bloku, odnos V : C = 0,45:1
4. Crveni mulj (1. blok bez dodatka crvenog mulja, 2. sa 0,06 litara mulja 3. sa 0,100 litara mulja 4. sa 0,150 litara, 5. sa 0,200 litara mulja po jednom bloku).



**Fotografija 1.** Izgled betonskih blokova nakon tretmana različitim količinom crvenog pigmenta (blokovi se poredani po rastućoj količini mulja)

Procentni sadržaj utroška pigmenta crvenog mulja u odnosu na težinu cementa dat je u slijedećoj tabeli.

**Tabela 3.** Sadržaj crvenog pigmenta u odnosu na težinu cementa, po blokovima

Broj bloka	1	2	3	4	5
Težina cementa (g)	447	447	447	447	447
Težina pigmenta (g)	-	32	54,2	81,3	108,4
% pigmenta	-	7,16	12,13	18,20	24,26

Nakon izrade blokova i propisanog vremena odležavanja, sa periodičkim kvašenjem, urađena je njihova fotografija, na kojoj se mogu uočiti nijanse boja u zavisnosti od procentnog sadržaja pigmenta u njima.

##### Ekperiment br.2

U ovom eksperimentu napravljene su dvije serije blokova po dva bloka (standardnih dimenzija cigle).

U prvoj seriji blok 1 je urađen od pijeska sa 250 ml crvenog mulja ( $\rho = 1,33 \text{ t/m}^3$ ,  $\check{C} = 488 \text{ kg/m}^3$ ) i 0,447 kg cementa, a blok 2 sa istom količinom pijeska, mulja i cementa te sa 0,10 l - 20 % HCl. U drugoj seriji blok 3 je napravljen od iste količine pijeska i cementa, te sa 300 ml crvenog mulja, a blok 4 u istom sastavu i sa 0,150 l - 20 % HCl.

Procentni sadržaj dodatog pigmenta (crvenog mulja) i sone kiseline (HCl) u odnosu na težinu cementa dat je u tabeli 4.

**Tabela 4.** Sadržaj crvenog pigmenta i HCl u odnosu na težinu cementa, po blokovima

Broj bloka	1	2	3	4
Težina cementa (g)	447	447	447	447
Težina pigmenta (g)	112	112	134,4	134,4
% pigmenta	25	25	30	30
Težina HCl (g)	-	33,5	-	22,4
% HCl	-	7,50	-	5,01

Izgled dobijenih blokova se može vidjeti na fotografiji br. 2.



**Fotografija 2.** Izgled betonskih blokova sa i bez dodatka HCl

### Eksperiment br. 3

U ovom eksperimentu za izradu blokova korištena je šljaka od sagorijevanja uglja na kotlovima fabričke energane sa i bez dodatka crvenog mulja, kao pigmenta.

Priprema šljake je vršena prosijavanjem na sitima dimenzija otvora 10 mm, 5 mm i 1,6 mm.

Odbačene su granulacije šljake iznad 10 mm i ispod 1,6 mm.

Zbog specifičnosti šljake količina utrošenog crvenog mulja za bojenje bloka je iznosila koliko i težina utrošenog cementa (447 g).

Izgled dobijenih blokova se vidi na fotografiji br. 3.



**Fotografija 3.** Izgled šljakobetonskih blokova, dobijenih od šljake fabričke energane, sa ili bez dodatka crvenog mulja kao pigmenta.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

Prema fotografiji br. 1 zadovoljavajuća količina crvenog mulja kao pigmenta za obojenje betonskih elemenata iznosi od 18 do 25 % u odnosu na težinu cementa (blokovi 3 i 4).

Kod intenziteta boje, mora se uzeti u obzir da boja proizvoda ne zavisi samo od pigmenta, nego i od boje veziva i agregata.

Prema fotografiji br. 2 jasno se uočavaju razlike u nijansi boja između blokova bojenih otpadnim crvenim muljem, sa ili bez dodatka hlorovodonične kiseline (HCl).

Daleko intenzivnija boja se dobija kod blokova sa dodatkom određene količine kiseline (2 i 4).

Prema fotografiji br. 3 se vidi da se mogu dobiti kvalitetni građevinski blokovi od otpadnih materijala, šljake sagorijevanja uglja i otpadnog crvenog mulja.

Takvi blokovi imaju dvostruko manju težinu od betonskih, a termoizolacionu sposobnost daleko veću od njih. U odnosu na klasičnu građevinsku ciglu,

šljakoblok posjeduje za 50 % bolje termoizolacione sposobnosti.

Prema tome, crveni mulj se, i pored smanjenog sadržaja pigmenta crvene boje ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) od 45 – 50 tež. % i povećanih dimenzija agregatizovanih čestica, može koristiti kao pigment za bojenje određenih betonskih proizvoda, kao što su građevinski blokovi, trotoarske pločice, te za izradu boje za betoniranje određenih zidnih ili podnih površina.

Takođe je veoma važno izvršiti njegovu što jednostavniju pripremu za plasman na tržište, da bi se dobio jeftin proizvod u odnosu na klasične pigmente, što bi kompenziralo njegove nedostatke i omogućilo mu bolju komercijalizaciju.

Da bi se crveni mulj ponudio na tržište potrebni su sljedeći najjednostavniji pripremni radovi:

1. Neutralizacija slobodne natrijumove lužine ispiranjem rastvorom sone kiseline
2. Ugušćenje crvenog mulja slobodnim taloženjem u konusnim posudama sa odlivom izbistrene faze.

Potrebne investicije za opremu za tretman crvenog mulja i punjenje plastične ambalaže nisu velike. Pored zadnjeg dekantera – ispiraća treba ugraditi manju konusnu posudu za prijem opranog crvenog mulja i za njegovo taloženje.

Po visini posude treba ugraditi dva ventila, gornji bi služio za ispuštanje izbistrene komponente, a donji za kontrolu ugušćenja.

Na dnu konusa posude ugraditi sistem ventila za punjenje mulja u plastične posude namjenjenih plasmanu na tržište.

## 6. ZAKLJUČAK

U eri opšteg nestanka kvalitetnih mineralnih sirovina, i nastanka velikih deponija otpadnih industrijskih materijala, koje ugrožavaju životnu okolinu, u interesu je za dobrobit čovječanstva da otpadni materijali postanu potencijalna sirovinna osnova, a opasne deponije prošlost.

To se naročito odnosi na deponije crvenog mulja, koje mogu da ugroze i sam opstanak života na određenom području, na šta nas podsjeća i opominje katastrofalno izljevanje crvenog mulja u fabrici Ajka u Mađarskoj.

Stoga se smatra značajnim svaki pokušaj razrade mogućnosti njegove šire upotrebe, u kom smislu je koncipiran i ovaj rad kao jedan u nizu pokušaja u tom pravcu, sa kojeg ne treba odustajati.

U tu kategoriju po opasnosti za životnu okolinu se mogu svrstati šljaka i pepeo sagorijevanja uglja, po

pitanju čije reciklaže je u svijetu napravljen veliki napredak.

Realizacijom mogućnosti korišćenja otpadnog crvenog mulja kao pigmenta, na tržištu bi se pojavio daleko jeftiniji pigment, koji bi zadovoljio potrebe bojenja određenih građevinskih elemenata i doprinjeo ekonomici poslovanja.

Zbog toga je potrebno izvršiti ekonomsku kampanju reklamiranja i upoznavanja potencijalnih korisnika sa njegovim osobinama i prednostima.

## LITERATURA

1. [www.thersee.ucoz.com/news/2013-07-08](http://www.thersee.ucoz.com/news/2013-07-08)
2. Korneev, V. I.; Suss, A. G.; Tsekhovoy, A. I.: *Krasnye shlamy, svoystva, skladirovanie, primenenie*, „Metallurgiya“ Moskva, 1991, pp. 6–26.
3. [www.formy.com.ua/stati/pigmentyi-v-betone.php](http://www.formy.com.ua/stati/pigmentyi-v-betone.php), preuzeto 25.10. 2012.
4. Belenkiy, E. F.; Riskin, I. V.: *Himiya i tehnologiya pigmentov*, Gosudarstvenoe naučno-tehnološkičeskoe izdatelstvo himičeskoy literaturi, Leningrad – Moskva, 1949, pp. 27–86.
5. [www.lkmweb.ru](http://www.lkmweb.ru), preuzeto 15. 11. 2012.
6. Pashchenko A.A.; Balkanov G.M.; Myasnikova E.A.; Starčevska E.A.: *Novie cementi*, „Budivelnik“, Kiev, 1978, pp. 5–9.
7. Rozental N. K.; Rozental A. N.; Lyubarskaya G. V. Korroziya betona pri vzaimodeystvii shchelochei s dioksidom kremniya zapolnitelya. *Beton i železobeton* № (6), Moskva 2012.
8. Ružinskii S. I. Uskoriteli skhvativaniya i tverdeniya v tehnologii betonov. *Popularnoe betonovedenie*, Sankt Peterburg **2005**, 1, 75.