

УДК 669.712: 628.4.03

В.Г. ГУБІНА, канд. геол.-мін. наук,
Інститут геохімії навколишнього середовища НАН і МНС України,
Г.Г. ГУБІН, Т.П. ЯРОШ, кандидати техн. наук, доц.,
Криворізький національний університет

ПРО РЕЧОВИННИЙ СКЛАД ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ

Світові родовища бокситів сильно відрізняються за хіміко-мінералогічним складом, що обумовлює застосування різних технологій їх переробки й одержання червоних шламів різного складу. На прикладі українських підприємств ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» і ВАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» розглянуто речовинний склад червоних шламів глиноземного виробництва з метою вирішення питання їх подальшого використання.

У процесі тривалого зберігання шламів у шламосховищах змінюються їх властивості. Під час накопичення відходи піддаються впливу компонентів, які знаходяться в повітрі (кисень, діоксид вуглецю, агресивні техногенні речовини, що утворюються в технологічних процесах), природних і техногенних вод і мікроорганізмів. Приведені результати порівняльного аналізу фазово-мінералогічного складу свіжих червоних шламів, шламів, що зберігалися в шламонакопичувачі від декількох місяців до 30 років, а також спеціально відібраних шламів, що зберігалися в лабораторії в умовах, близьких до природних. Це дозволило виявити хіміко-мінералогічні особливості таких шламів.

Завдяки своєму речовинному складу червоні шлами треба розглядати не просто як відходи глиноземного виробництва, а як вторинну техногенну сировину, що потребує комплексної переробки до отримання з них товарних продуктів. Червоні шлами можна ефективно використовувати в чорній металургії, будівельній, скляній промисловості та сільському господарстві. Комплексний підхід до переробки вторинної сировини дозволить витягати і використовувати цінні для України кольорові метали і забезпечувати підвищення екологічної безпеки територіальних комплексів і відповідних технологій.

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Сучасні підприємства глиноземного виробництва, як вітчизняні, так і закордонні, не мають технології комплексної переробки бокситової сировини і складають відходи виробництва в шламонакопичувачах, вважаючи їх подальшу переробку економічно недоцільною. Залежно від хіміко-мінералогічного складу бокситів при виробництві 1 т глинозему за способом Байера утворюється 1,2-2,5 т червоних шламів. Наземний спосіб складування шламів, прийнятий в Україні і на більшості закордонних підприємств, призводить до відчуження величезних земельних ділянок під шламонакопичувачі, які представляють значну загрозу навколишньому середовищу.

В Україні червоні шлами як відходи виробництва утворюються на ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» (далі МГЗ) і ВАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» (ЗалК).

Миколаївський глиноземний завод - одне з найбільших у Європі підприємств кольорової металургії, що входить до складу компанії «Російський алюміній». За рік тут виробляється 1 млн т глинозему. На двох шламосховищах МГЗ накопичилось вже більш ніж 30 млн м³ червоних шламів (шламосховище № 1 - 26,8 млн м³, шламосховище № 2 - 4,26 млн м³). Проектна потужність шламосховища № 1 практично вичерпана. У 2007 р. було введено в експлуатацію шламосховище № 2 за технологією «сухого складування» червоного шламу [1]. Передбачалося, що дана технологія дозволить мінімізувати можливий негативний вплив на навколишнє середовище і, в першу чергу, на гідросферу району. На підприємстві «Запорізький алюмінієвий комбінат» розташоване законсервоване шламосховище обсягом 5-6 млн м³, яке є практично повністю заповненим. У зв'язку з утворенням і накопиченням значної кількості червоних шламів і необхідністю вирішення екологічних проблем зростає значення їх комплексної утилізації.

Аналіз досліджень і публікацій. На сьогодні існує більше 1000 патентів і 3000 публікацій з переробки червоних шламів, що свідчить про унікальні властивості цього матеріалу. Основним компонентом шламів є оксиди заліза, які в умовах технологічного процесу виробництва глинозему розглядаються, в основному, як домішки бокситової сировини, що утрудняють відділення і промивання червоного шламу. Крім того, вони можуть взаємодіяти з лужними і алюмінатними розчинами, утворюючи ряд хімічних сполук. У результаті, окрім основного компонента - гематиту (Fe₂O₃), шлами є концентраторами багатьох цінних металів, таких, наприклад, як титан, кремній, алюміній, рідкісноземельні елементи [2].

Основною і постійною супутньою домішкою бокситової сировини є кремнезем, який у технологічному процесі практично повністю розчиняється, утворюючи силікат натрію. В свою

чергу, при підвищених температурах і довготривалім проведенні деяких процесів створюються сприятливі умови для взаємодії силікату натрію з компонентами лужно-алюмінатного розчину з утворенням малорозчинного гідроалюмосилікату натрію наступного хімічного складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,75 \div 2,00$). У глиноземній промисловості виявлено кілька різновидів гідроалюмосилікатів натрію - це нозеан, содаліт, канкриніт, цеоліт і ін. Вони відрізняються між собою впровадженням різних іонів, що перебувають в алюмінатному розчині, у каркас кристалічних решіток і ступенем насичення кремнеземом. Основним негативним наслідком утворення даних сполук є втрата корисних компонентів лужно-алюмінатного розчину з кремнеземом [3].

Сучасні діючі глиноземні підприємства переробляють боксити різних родовищ і мають індивідуальні технологічні схеми. В результаті відвальні червоні шлами суттєво відрізняються за хімічним і фазово-мінералогічним складом, що впливає на вибір технології їх подальшої утилізації. Для переробки червоних шламів запропоновані різні способи [4-9], проте для абсолютної більшості відомих пропозицій наявність вологи і луку в шламах є якщо не перешкодою для їх утилізації, то чинником, що погіршує якість отримуваних продуктів.

Підвищений вміст оксидів заліза, алюмінію і титану робить червоні шлами привабливою техногенною сировиною і, в першу чергу, для металургійної промисловості. Для переробки глиноземовмісних відходів виробництва алюмінію запропоновано їх уведення до складу комплексного флюсу, створеного на основі металургійних відходів, з метою використання в шихті для доменного або сталеплавильного виробництва. Для одержання з комплексного флюсу брикетів високої міцності необхідна наявність у суміші трьох оксидів: Fe_2O_3 , CaO і Al_2O_3 , що утворюють міцні алюмокальцієві сполуки типу $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ і браунміллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Зазначену умову забезпечують трикомпонентним складом шихти, що включає залізовмісні шлами, відсів вапна або вапновмісний пил газоочисток і факринт. Уведення до складу флюсу оксиду алюмінію в кількості 2,7-5,1% дозволяє досягти високу міцність флюсу в брикетованому виді і достатню рухливість і активність у розплавленому стані [10].

Червоні шлами можна використовувати як добавку при виробництві агломерату й окатишів із залізородного концентрату [11-13]. Наприклад, запропонована технологія з одержанням алюмозалізного (19,3-21% Al_2O_3 і 34,1-44,7% Fe) агломерату з основністю 0,8-2,6 і вмістом 3,9-5,5% TiO_2 . Отриманий глиноземистий агломерат пропонується використовувати в доменній плавці за двома варіантами: для одержання сплаву (феросиліцію) і високоглиноземистого шлаку для виробництва спеціальних цементів, а також для підшихтовки до звичайної доменної шихти з метою внесення в неї оксидів заліза, титану, кальцію і глинозему. Високоглиноземистий агломерат з підвищеним вмістом оксидів титану пропонується використовувати для зміцнення футерівки горна доменної печі. Високоглиноземистий шлак з вмістом близько 40% глинозему може бути також використаний у глиноземному виробництві. В Україні є можливості для масштабного опробування і впровадження технології агломерації і доменної плавки на агломератах, отриманих з червоного шламу. Однак впровадження такої технології потребує ретельної підготовки шламів, яка повинна включати зневоднювання та змішуванням шламів з вапном. Підготовлена шламовапняна суміш подібно до феритних сумішей буде позитивно впливати на технологію агломерації і якість агломерату при спіканні шихт як з добавкою, так і на основі шламів [13].

У даний час відомо ряд технологій рідкофазного відновлення, наприклад, Romelt, DIOS, Hismelt та ін., які дозволяють використовувати в якості залізородної частини шихти неокисовані тонкоподрібнені матеріали, а в якості палива і відновника використовують некоксовіне вугілля [14]. Даний спосіб переробки червоних шламів дозволяє одержати чавун, який направляється на сталеплавильний переділ або використовується в ливарному виробництві, та шлак, який можна використовувати для додаткового вилучення глинозему або як клінкер для отримання глиноземистого цементу.

Постановка завдання. Вирішення проблеми повної утилізації червоних шламів алюмінієвої промисловості можливо тільки при комплексному підході до їх переробки з одночасним підвищенням екологічної безпеки в цій галузі промисловості. Це ставить питання про необхідність проведення досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних і мінералогічних властивостей червоних шламів з визначенням їх металургійної цінності, а також вивчення змін, що супроводжують довготривале зберігання червоних шламів у шламонакопичувачах.

Викладення матеріалу та результати. Червоний шлам - це піщано-глиниста грудкова маса, пронизана оксидами заліза. Склад шламів залежить від вихідного бокситу і включає залізовмісні мінерали, які й визначають вміст шламу. Залежної від якості бокситу й особливостей його переробки червоний шлам містить, %: 40-55 Fe₂O₃, 14-18 Al₂O₃, 8-11 CaO, 5-15 SiO₂, 4-6 TiO₂, 2-4 Na₂O, 0,05 S, 0,2-0,5 P₂O₅.

Щільність червоного шламу - 2,8 кг/м³. Гранулометричний склад і питома поверхня червоного шламу залежать від чотирьох факторів: тонкості помелу бокситу, хімічного диспергування часток бокситу в процесі їх автоклавного вилуговування, розмірів фаз, що утворюються, і агрегації часток шламу в процесі відмивання і згущення під впливом коагулянтів-флокулянтів. У практиці переробки більшості типів бокситів за способом Байєра їх подрібнюють до крупності 60-80% фракції мінус 0,063 мм. Вміст вологи у такому шламі становить 40-60%.

У байєровському шламі залишаються вихідні залізовмісні мінерали. Крім них, у шламах присутні акцесорні мінерали, вміст яких у промислових бокситах становить до 1%, у шламі - 3%. Найбільше значення для байєровського шламу має гематит, який при температурі 240°C і концентрації лугів 300 г/л є баластним матеріалом. Він має найбільшу щільність і найбільший розмір часток при питомій поверхні 1,5 м²/г, що суттєво впливає на швидкість їх осадження та згущення в системі промивки.

Гетит та алюмогетит переходять у червоний шлам без значних змін, оскільки вони стійкі при температурі автоклавного вилуговування відповідно 150 і 210 °C. Але на МГЗ при температурі 220-240 °C вони вилуговуються найбільше.

Магнетит містить незначну кількість титану, він стійкий в умовах автоклавної обробки і тому кількість цього мінералу незначна.

Хлорит і шамозит повністю розкладаються в автоклавному процесі на алюмосилікати натрію та магнетит.

Гідроалюмосилікати натрію - характерна фаза для байєровського шламу. З цією фазою пов'язана основна кількість лугів у шламі (до 85 %).

За прийнятою технологією Байєра до сирової пульпи під час вилуговування додають вапняне молоко в кількості 3-5 % мас. по CaO від маси сухого бокситу з метою прискорення вилуговування та підвищення якості глинозему. Позитивна дія вапна пов'язана з його здатністю давати в умовах автоклавного вилуговування малорозчинні сполуки з технологічно шкідливими домішками: кремнієм, титаном, хромом та виводити їх з вапняково-алюмінатних розчинів у формі сполук гідрогранатів [15].

В шламах МГЗ вміст гідрогранатів становить 10-18 %, але може бути й більшим при наявності інших джерел кальцію в бокситі (кальциту). Гідрогранати нестійкі до впливу зовнішніх факторів і під впливом CO₂ повітря при сухому складуванні шламу або вуглекислоти, яка розчинена в підшлаковій воді, можуть переходити в гідрокарбоалюмінати, а при більш тривалому зберіганні процес доходить до повного розкладання гідрокарбонату на кальцит, аморфний гідроксид кремнію і гібсит.

Кварц у байєровському процесі не руйнується і в шламонакопичувачі не змінюється. Рутил, анатаз та інші титановмісні фази в байєровському процесі поводяться наступним чином: анатаз активно взаємодіє з алюмінатним розчином, а рутил - інертний. Галій і скандій знаходяться в алюмінієвих мінералах і тому потрапляють в алюмінатний розчин. Золото бокситу вільне, в процесі переробки потрапляє в червоний шлам, тому кількість його в розрахунку на тону всієї маси збільшується в порівнянні з бокситом [16].

Хімічний склад червоного шламу залежить від способів переробки бокситу. Саме гідроксиди алюмінію, заліза, оксиди титану, мінерали кремнію, натрієвий луг, а також спеціально введений у технологічний цикл оксид кальцію обумовлюють склад червоного шламу.

Вивчення хімічного і мінералогічного складу різних фракцій, виділених зі шламу від переробки гвінейського бокситу на МГЗ, показало, що у фракцію 250-100 мкм потрапляють кварц, гематит, карбонат кальцію; у фракції 100-50 мкм переважають гематит, алюмогетит, в якому 5-8% заліза ізоморфно заміщено алюмінієм, карбонат в асоціації з гідрогранатом; у фракції 50-10 мкм спостерігається гематит, алюмогематит, алюмогетит, в якому 7-12 % Fe заміщено Al, підвищується вміст гідрогранатів, а у фракції менше 10 мкм основу складають гідроалюмосилікати типу канкриніт, гідрогранат, вторинний карбонат, алюмогетит, в якому 25 % Fe заміщено Al, гідрогематит, рутил.

В процесі тривалого зберігання шламів у шламонакопичувачах, змінюються їх властивості. Під час накопичення відходи піддаються впливу компонентів, які знаходяться в повітрі (кисень, діоксид вуглецю, агресивні техногенні речовини, що утворюються в технологічних процесах), природних і техногенних вод і мікроорганізмів. На заповнених шламосховищах з'являється специфічна рослинність, що активно впливає на процеси міграції.

Сумарний вплив перерахованих факторів приводить до зміни мінеральних компонентів, що знаходяться в шламосховищах. Під час зберігання відходів змінюються їх проникність і дисперсність, можливе утворення нових мінеральних фаз. Карбонати розкладаються з виділенням вугільної кислоти, сульфідів руйнуються з утворенням оксидів, що супроводжується частковою дезінтеграцією мінеральних агрегатів. У процесі гіпергенезу нестійкі в цих умовах мінерали перетворюються в термодинамічно стійкі. Оксиди двовалентного заліза перетворюються в оксидгидроксид заліза; мінерали, які містять алюміній в тетраедричних позиціях, - в термодинамічно стійкі, в яких алюміній займає октаедричні позиції (глинисті мінерали і мінерали вільного глинозему).

У процесі гіпергенезу мінерали трансформуються під впливом градієнта концентрацій на поверхні розділу фаз мінерал-розчин, що супроводжується появою дифузних потоків крупних структуроутворюючих катіонів (Ca, Mg, Na, K та ін.), частково кремнекислоти з мінералу в дисперсну середу. Внаслідок цього відбувається інконгруентне розчинення. Вивільнена кремнекислота і крупні катіони можуть утворювати нові мінеральні фази.

Найважливішим компонентом у процесі гіпергенних змін порід в шламонакопичувачах є розчинений у воді діоксид вуглецю, який при взаємодії з водою утворює вугільну кислоту. Присутність останньої активізує винесення з алюмосилікатів лужних і лужноземельних катіонів, підвищує винос катіонів марганцю, кальцію, стронцію, барію - всіх тих елементів, бікарбонати яких більш розчинні.

На більш глибоких горизонтах шламонакопичувача, де концентрація вуглекислоти є значно меншою, розчинність майже всіх мінералів зменшується. На верхніх горизонтах тривалентне залізо стає майже нерухомим і накопичується у вигляді гідроксидів заліза різного ступеня гідратації, яке концентрується в залишковій фазі. Спільно з залізом в залишковій фазі концентруються гідроксиди алюмінію і титану.

На процеси в шламонакопичувачах впливає склад технічної води і особливо присутність техногенних розчинів. Крім того, хімічні перетворення в червоних шламах значно прискорюються під впливом температури, оскільки в літні місяці температура може значно підвищуватися.

В результаті порівняльного аналізу фазово-мінералогічного складу свіжих відвальних шламів і шламів, що зберігалися в шламонакопичувачі від декількох місяців до 30 років, а також спеціально відібраних шламів, що зберігалися в лабораторії в умовах, близьких до природних, отримані дані, що дозволили виявити наступні особливості шламів. Алюмогетит і гематит, що є основою відвального шламу МГЗ, в умовах шламонакопичувача не змінюються. Аналогічна картина спостерігається й у шламонакопичувачі ЗАЛК. Основними активними фазами байеровських шламів є гідрогранати кальцію, нозеан і канкриніт, які під впливом вуглекислого газу через 1-3 роки розкладаються на гідрокарбоалюмінат кальцію і аморфний кремнезем. На швидкість протікання цього процесу впливає кількість кремнезему в гідрогранаті, що сповільнює цей процес, і наявність ізоморфних домішок заліза і титану. Внаслідок більш високого насичення кремнеземом гідрогранати зі шламів МГЗ, як і інших байеровських шламів, стійкіші до розкладання, ніж гідрогранати після процесу спікання. Присутність гідрокарбоалюмінату кальцію добре фіксується рентгено-фазовим аналізом у лежалих шламах на «пляжах» шламосховища. Наступною стадією перетворення гідрокарбоалюмінату кальцію є розкладання його під впливом підвищеної температури повітря на карбонат кальцію і гідроаргіліт.

Слід зазначити, що хімічний склад всіх відвальних шламів змінюється згодом у бік зниження лужності й підвищення вмісту SiO_2 .

МГЗ переробляє низькокремнієві та високозалістисті боксити. Тому шлами від переробки такої сировини мають найменший зі всіх байеровських шламів вміст лугів (Na_2O - 1,5-2,0 %) і є найбільш високозалістистими в разових пробах (Fe_2O_3 - до 70 % мас.). Окрім зазначених сполук, вони містять домішки Cr_2O_3 та MnO .

ЗАЛК також переробляє імпортований боксит. Але на цьому підприємстві в технологічному циклі присутній процес спікання з вапном та содою. Сода дешевша за каустичні луги, що впливає на

зниження собівартості продукції. Шлам, який отримують у процесі спікання, промивають і відвантажують разом з байеровським. Тому він відрізняється від шламу МГЗ. З огляду на можливість вторинного використання шламу МГЗ є більш якісним у порівнянні зі шламом ЗАЛК.

Речовинний склад червоних шламів свідчить про доцільність їх використання для виробництва корисної продукції [17]. Найбільший практичний інтерес представляють методи утилізації червоних шламів з максимальним переведенням цінних компонентів в товарні продукти. Так, застосовуючи способи безкоксової металургії, можна отримувати металеве залізо (металізовані окатиші або чавун) і шлак. Останній годиться для вилучення глинозему гідрометалургійними методами, а також для виробництва цементу, будівельної кераміки, стінових матеріалів і для будівництва в якості в'язучої добавки.

Використання глибокої переробки червоних шламів з урахуванням їх мікрокомпонентного складу може забезпечити вилучення таких металів як скандій, галій, селен та ін.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Червоні шлами завдяки своєму речовинному складу треба розглядати не просто як відходи глиноземного виробництва, а як вторинну техногенну сировину, що потребує комплексної переробки до отримання з них товарних продуктів.

Комплексний підхід до переробки вторинної сировини дозволить витягати і використовувати цінні для України кольорові метали і забезпечувати підвищення екологічної безпеки територіальних комплексів і відповідних технологій.

Список літератури

1. Промислові відходи України. Проблеми та шляхи їх вирішення/ **Т.В. Тарасова, В.Г. Губіна, Л.П. Кващук та ін.** – К.: Логос, 2011. – 199 с.
2. **Толстокулакова А. В.** Исследование и разработка процессов извлечения железа из бокситовых руд и красных шламов: дис. ... кандидата техн. наук: 25.00.13 / Толстокулакова Анна Владимировна. – Иркутск, 2009. – 123 с.
3. **Логінова І.В., Кырчиков А.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф.** Изучение вопроса комплексной переработки бокситов Среднетиманского месторождения / Известия вузов. Цветная металлургия. - № 1. – 2013. – С. 27-32.
4. **Furman, J.E. Mauser, M.O. Butler and W.A. Stikney.** Utilization of Red Mud Residues From Alumina Production// U.S. Bureau of Mines Report of Investigation 7454. – 1970.
5. **Piga, F. Pochetti and L. Stoppa.** Recovering Metals From Red Mud Generated during Alumina Production// JOM 45 (11). – 1993. - pp. 55-59.
6. **Guceione.** “Red Mud”, a Solid Waste, Can Now Be Converted To High-Quality Steel// Eng. Min. J. 172 (9). – 1972. – pp. 136-138.
7. **V. Mishra, M. Slavic and D. Kirkpatrick.** Application of processed Red-Mud in Blast Furnaces// Proceedings the 2nd International Conference on RAMM 99. – 1999. – pp. 557-568.
8. **Корнеев В.И., Сусс А.Т., Цеховой А.Н.** Красные шламы (свойства складирование, применение). – М.: Металлургия, 1991. – 144 с.
9. **Утков В.А., Мешин В.В., Ланкин В.П., Тесля В.Г.** Промышленные способы переработки красных шламов// Состояние проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама. – Николаев. – 1999. – С. 11-13.
10. Пат. 75154 Україна, МПК C21C 7/04, C21B 3/00, C21B 5/02, C22B 9/00, C22B 1/00. Комплексний флюс для металургійного виробництва / **Ожогін В.В., Носков В.О., Томаш О.А., Васькевич М.Я., Чернова С.Г., Лозовий В.П., Зотов О.В., Левченко В.І., Безменов В.О.**; Призовський держ. техн. ун-т. – №2004010141; заявл. 09.01.2004; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.
11. **Утков В.А., Леонтьев Л.И.** Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама // Сталь. – 2005. – № 9. – С. 2–4.
12. Пат. 2016099 РФ, МПК C22B 1/24. Способ производства железорудного агломерата / **Петров С.И.; Утков В.А.; Быткин В.Н.; Крымов Г.П.; Бастрыга И.М.; Николаев С.А.**; Всероссийский алюминиево-магниевый ин-т. – №4854395/02; заявл. 26.08.1990; опубл. 15.07.1994.
13. **Плотніков В.В., Ярош Т.П., Марасанова О.В.** Перспективи утилізації промислових відходів у металургійному виробництві// Вісник Криворізького національного університету. – Випуск 32. – 2012. – С. 215-219.
14. **Губін Г.В., Півень В.А.** Сучасні промислові способи безкоксової металургії заліза. – Кривий Ріг, 2010. – 336 с.
15. Производство глинозема / **А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер.** – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
16. **Добровольская Т.И.** Техногенные минералы в глиноземном производстве // Техногенные россыпи. Проблемы. Решения. Труды Первой Международной научно-практической конференции. - Симферополь, 2000. – С. 55-59.
17. **Губіна В.Г., Кадошніков В.М.** Червоний шлак Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина // Геолого-мінералогічний вісник. – 2005. – № 2. – С. 122-126.