

УДК 553.492.1 : 658 567 (477.73)

Губіна В.Г., Кадошніков В.М.

Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина

Наведені дані про хімічний і мінеральний склад червоного шламу – відходу виробництва Миколаївського глиноземного заводу. Показані напрями найбільш доцільного його використання. Наголошується, що відсутність потужностей для зневоднення шламу унеможливує його використання у низці галузей промисловості.

В шламонакопичувачах Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ) закладовано 15-17 млн. т. червоного шламу. В урядовому рішенні про будівництво МГЗ передбачалась повна його переробка з початком експлуатації заводу. Але це не було здійснене. Шламосховище вже близьке до наповнення і проблема вторинного використання шламу стоїть дуже гостро. Мається на увазі не тільки використання його цінних компонентів, але й зменшення техногенного тиску на довкілля. Метою цієї роботи є виявлення найбільш перспективних напрямків використання червоного шламу МГЗ.

Боксит, який переробляє МГЗ, складається з гідроксидів алюмінію (гібсит, беміт, аморфні гідроксиди алюмінію) та заліза (гетит, алюмогетит, гематит, дисперсний гематит), другорядних і акцесорних мінералів (каолініт, кварц, циркон, рутит, анатаз, пірит, золото та ін.). Технологічна схема переробки бокситу включає подрібнення його в кульових млинах у присутності концентрованого лужного розчину з додаванням гідроксиду кальцію у вигляді вапнякового молока. Одержану пульпу помпують на подальшу переробку. Вилуговування алюмінію з бокситу здійснюється в автоклавах з механічним перемішуванням. Пульпу після сепарації спрямовують до апаратів згущення і промивки, де алюмінатний розчин відділяється від шламу. Останній після шестиразового промивання потрапляє до шламосховища.

До лужно-алюмінатного розчину алюміній потрапляє у вигляді розчину алюмінатів, але частина металу з'єднується з розчиненим в лугах кремнеземом і створює нерозчинний у лугах гідроалюмосилікат натрію, який переходить до шламу. Мінерали титану, заліза і цирконію хімічно інертні в цих умовах і, відповідно, також потрапляють до шламу. Кальцит частково змінюється і переходить до алюмінатного розчину, або до шламу [3].

Залізисті мінерали бокситу представлені магнетитом, гетитом, дисперсним гетитом, гематитом, дисперсним гематитом, переважає гетит-дисперсногематитова складова. В процесі одержання алюмінатного розчину оксиди заліза потрапляють до шламу. Подібно поведуть себе рутит і анатаз. Галій і скандій, які входять до складу оксидів алюмінію, потрапляють, переважно, до алюмінатного розчину. Золото бокситу вільне, в процесі переробки потрапляє до червоного шламу, тому його вміст у відходах вищий у порівнянні з бокситом [1]. В залежності від якості бокситу і особливостей його переробки червоний шлам вміщує (мас.%): 40-55 Fe₂O₃, 14-18 Al₂O₃, 5-10 CaO, 5-10 SiO₂, 4-6 TiO₂, 2-4 Na₂O. Вміст елементів-домішок наступний (г/т): 5 Cu, 10 Be, 50 B, 4 S, 0,2 Co, 30 Ga, 30 Sc, 20 La, 30 Ce, 20 Mo, 80 Y, 20 Ni [6].

Щільність червоного шламу близько 2800 кг/м³. Гранулометричний склад і питома поверхня його залежать від чотирьох основних чинників: тонкості помелу бокситу; хімічного диспергування його часток у процесі автоклавного вилуговування; розміру часток, які при цьому утворюються; агрегації часток шла-

му в процесі відмивання і згущення під впливом коагулянтів-флокулянтів. У практиці переробки більшості різновидів бокситу за способом Байєра його подрібнюють до крупності 60-80% фракції $-0,063$ мм, але можуть бути відхилення.

Мінеральний склад різних гранулометричних фракцій шламу відрізняється. Фракція 100-250 мкм складається з кварцу, гематиту, кальциту; у фракції 50-100 мкм переважають гематит, алюмогетит, в якому 5-8% Fe заміщено Al; у фракції 10-50 мкм присутні гематит, алюмогематит, алюмогетит, у якому 7-12% Fe заміщено Al, підвищується вміст гідрогранатів, а фракцію менше 10 мкм складають гідроалюмосилікати типу канкриніту, гідрогранат, вторинний карбонат, алюмогетит, у якому близько 25% Fe заміщено Al, дисперсний гематит, рутил.

В процесі зберігання в шламі відбуваються зміни під впливом лужної технічної води ($pH=11-13$), а також діоксиду вуглецю і кисню повітря. Хімічні перетворення в шламі значно активізуються з ростом температури повітря, яка у літні місяці може досягати 50°C . Основні активні фази байєрівського шламу – гідросилікати кальцію (нозеан і канкриніт), які під впливом вуглекислого газу через 1-3 роки розкладаються на гідрокарбоалюмінат кальцію і аморфний кремнезем. На активність цього процесу впливає кількість кремнезему в гідросилікатах, який його уповільнює, і наявність ізоморфних домішок заліза і титану. При підвищеній температурі гідрокарбоалюмінат кальцію розкладається на карбонат кальцію і гідраргіліт. Алюмогетит і гематит у лежалому шламі практично не змінюються.

Гідроалюмосилікати натрію в умовах шламосховища під впливом розчиненого в технічній воді CaO піддаються низькотемпературній каустифікації. Механізм цього процесу, який полягає в обміні іонів натрію на іони кальцію, вивчений недостатньо. Можна припустити, що гідроалюмосилікати натрію внаслідок іонного обміну Na на Ca можуть перетворюватись на гідросилікати кальцію типу гідрогранатів. Але експериментально це не було зафіксовано. Хімічний склад шламу з часом змінюється в бік зниження лужності і підвищення вмісту SiO_2 .

Враховуючи особливості хімічного і мінерального складу червоного шламу, його доцільно використовувати в чорній металургії, будівельній, скляній промисловості та сільському господарстві. Найбільш перспективною є чорна металургія. Червоний шлам тут використовують як залізовмісну сировину в доменному процесі, а також як добавку при виготовленні обкотишів із залізородного концентрату. В обох випадках необхідне попереднє видалення з червоного шламу баластних домішок (кремнезему і глинозему) і підвищення вмісту оксидів заліза. Для цього використовують обробку шламу концентрованими їдкими лугами при температурі вище 100°C . Для зниження вмісту лугів у відфільтрованому і промитому червоному шламі використовують його каустифікацію оксидом (гідроксидом) кальцію в автоклаві при тиску 0,3-2,0 МПа. Для активізації очищення шламу від лугів каустифікація може бути проведена в присутності гумінової кислоти, При цьому утворюються гумати лужних металів, які легко відокремлюються від шламу. Як добавку, що містить гумінову кислоту, використовують вугілля. При підготовці шламу до металургійної переробки потрібно його зневодити. Найбільш перспективний спосіб – змішування шламу з негашеним вапном. Основна операція металургійної переробки червоного шламу – відновлювальний випал, який може здійснюватись при співвідношенні шламу і відновлювача (газовий кокс, вугілля) у пропорції 3:1. Технологія металургійної переробки шламу комплексна, передбачає одержання крім чавуну також глинозему, цементу.

Крім металургійного процесу червоний шлам може бути використаний як зміцнювальна зв'язка при виробництві залізородних обкотишів замість

дефіцитного лужного бентоніту. Додаток 3% шламу приблизно ідентична додатовці 1% бентоніту. При цьому обкотиші збагачуються залізом на 0,23%, що еквівалентно підвищенню продуктивності доменної печі на 0,6% і зменшення питомої витрати коксу на 0,2%. Але дослідження інституту “Механобрчормет” (м. Кривий Ріг) у 80-х роках показали, що при використанні червоного шламу МГЗ погіршуються фізико-хімічні й механічні властивості обпалених обкотишів, ускладнюються умови їх виробництва.

В будівельній промисловості червоний шлам можна застосовувати для виробництва цементу, будівельної кераміки (цегла, керамічна плитка), стінових матеріалів, при будівництві доріг, а в якості в'язучої домішки – в цементно-глинистих композиціях. При виготовленні з шламу кераміки у виробі утворюються пружні деформації, що обумовлює утворення тріщин. Додаток бентоніту дозволяє запобігати цього. Водопоглинання керамічних виробів, отриманих з суміші глини і шламу, помітно зменшується зі збільшенням вмісту глини в суміші і підвищенням температури обпалення. В цілому воно значно нижче у порівнянні з відповідним показником виробів з чистого шламу. Використання червоного шламу в складі керамічних мас методом напівсухого пресування виявилось недоцільним. Вивчення можливості використання шламу для виготовлення стінових матеріалів з керамічних мас, проведене на МГЗ, показало, що його максимальний вміст у суміші не повинен перевищувати 5-10%.

Виробництво цегли з шламу останнім часом було реалізоване у Німеччині. Червоний шлам у кількості 10-50% змішують із глиною, пресують і обпалюють. Аналогічні роботи проведені в Угорщині. Температура випалу становить 950-1250°C. В шихті окрім шламу (51-90%), використовують додатовки кварцового піску, вулканічних порід, силікатного шламу, а також пластичної глини (7,5-15%).

Червоний шлам використовується також у складі поглиначів для видалення сірки з промислових газів. У цьому випадку його змішують з алюмінатом натрію і піддатовують одержану суміш термообробці і помелу.

Додаток червоного шламу до вихідної суміші сприяє покращенню якості цементу. У поточний час МГЗ відвантажує на цементні заводи 50-60 тис. т червоного шламу на рік, потенціальної об'єм поставок становить 400-450 тис. т на рік. Але у виробників цементу існують додаткові вимоги до складу шламу, пов'язані з обмеженням загального вмісту лугів і водорозчинних сполук. Крім того, вміст Fe_2O_3 має перевищувати 50%. Конкретні нормативи на обмеження хімічного складу червоного шламу для цементної промисловості відсутні.

Українською інженерно-педагогічною академією (м. Константинівка) було проведено вивчення можливості використання червоного шламу в якості барвника скла. Встановлено, що всі технологічні параметри скла, забарвленого ним, відповідають ОСТ 21-51-82 на скло 3Т-1.

За даними П.В.Савченка [5], червоний шлам може бути використаний як меліорант ґрунту і добриво, яке містить широкий спектр мікроелементів. Внесення певних його доз у солонцеві ґрунти позитивно впливає на ріст і продуктивність гречки, ячменю й кукурудзи, на врожайність цукрового буряку і вихід з нього цукру. Червоний шлам більш ефективний меліорант в засолених ґрунтах південних регіонів України у порівнянні з фосфогіпсом [2]. Він також сприяє закріпленню кальцію в обмінно-ґрунтового комплексі, утворюючи органічно-мінеральні сполуки з колоїдами ґрунтів. Останнє перешкоджає витісненню кальцію з обмінно-ґрунтового комплексу іонами натрію при засолоненні-осолонцюванні ґрунтів [4]. Але, незважаючи на позитивний вплив червоного шламу на якість та врожайність ґрунту, на думку авторів, його використання не завжди є доцільним, особливо на техногенно забруднених ґрунтах. Шлам містить підвищену кількість важких металів. Частина їх має значну міграційну здатність, що може негативно вплинути на ґрунтову мікрофлору, сприяти за-

брудненню сільськогосподарської продукції. Особливо слід відзначити наявність у шламi рухомих форм алюмінію, що є наслідком переробки бокситу методом Байєра. Відомо, що надлишковий вміст алюмінію в організмі може викликати комплекс розладів центральної нервової системи. Відсутність у складі червоного шламу азоту, калію та інших біологічно важливих елементів значно зменшує його цінність як мінерального добрива.

Слід зазначити, що технічні умови використання червоних шламів у промисловості і сільському господарстві до поточного часу не розроблені.

Вагомим недоліком червоного шламу, який ускладнює його використання, є висока вологість (до 80%). Існуючі технології зневоднення шламу енерговитратні і малоефективні. Крім того, при розробці стандартів і технічних нормативів на шламopідготовку, транспортування і використання шламу слід враховувати, що при вологості 8-12% сухий шлам зазнає дефляції.

Таким чином, основним напрямком використання зневодненого шламу є виробництво чавуну та залізорудних обкотишів. У зв'язку з відсутністю ефективних технологій і потужностей по зневодненню шламу доцільне його використання у зволоженому стані в багатьох галузях промисловості і сільського господарства. Наприклад, при виготовленні глиняних сумішей для виробництва цегли і деяких видів будівельної кераміки, а також при будівництві доріг тощо. Але це можливе лише після детального вивчення технічних умов його застосування і впливу його утилізації на довкілля.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Добровольская Т.И.* Техногенные минералы в глиноземном производстве / Техногенные россыпи. Проблемы. Решения. Труды 1-й Международной научно-практической конференции // Сімферополь, 2000.– С. 55–59.
2. *Кащенко В.Е.* Применение красных шламов при рассолении почв / Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама // Николаев, 1999.– С. 72-75.
3. *Корнеев В.И., Сусс А.Т., Цеховой А.И.* Красные шламы (свойства, складирование, применение) // Москва: Металлургия, 1991.– 144 с.
4. *Роман И.И.* Минералоорганические удобрения на основе красных шламов и использование их на песчаных засоленных почвах / Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама // Николаев, 1999.– С. 75-80.
5. *Савченко П.В.* Биологические особенности продуктивности гречихи, ячменя, кукурузы при внесении красного шлама в почвенно-климатических условиях Жовтневої ГСИС // Там же.– С. 67-72.
6. *Утков В.А., Менишин В.В., Ланкин В.П., Тесля В.Г.* Промышленные способы переработки красных шламов // Там же.– С. 11.

ГУБИНА В.Г., КАДОШНИКОВ В.М. Червоні шлами Николаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина.

РЕЗЮМЕ. Червоний шлам Николаївського глиноземного заводу екологічно небезпечний, але одночасно є цінною техногенною сировиною. Результати мінералогічних, хімічних, фізичних і технічних досліджень показали, що найбільш ефективно його використання в металургійній, будівельній і скляній промисловості. Застосування шламу в сільському господарстві обмежене через недостатню вивченість впливу цього на довкілля.

ГУБИНА В.Г., КАДОШНИКОВ В.М. Красный шлам Николаевского глиноземного завода – ценное техногенное сырье.

РЕЗЮМЕ. Красный шлам Николаевского глиноземного завода экологически опасен, но одновременно является ценным техногенным сырьем. Результаты минералогических, химических, физических и технических исследований показали, что наиболее эффективно его использование в металлургической, строительной и сте-

кольной промышленности. Применение шлама в сельском хозяйстве ограничено в связи с недостаточной изученностью влияния этого на окружающую среду.

GUBINA V.G., KADOSHNIKOV V.M. Red slime of the Mykolayiv alumina plant as a valuable technogenic raw material.

SUMMARY. Red slime of the Mykolayiv alumina plant are dangerous for the environment but at the same time they are valuable technogene raw material. The results of mineralogical, chemical, physical and technical reasurches have shown that their use is the most efficient in metallurgical, building and glass industries. Its use in farming is restricted because of insufficient study of its influence on the environment.

*Надійшла до редакції 11 лютого 2005 р.
Представив до публікації проф. В.Я.Легедза.*