

4. Закон України “Про ліцензування певних видів господарської діяльності” (від 01.06.2000).

5. Про порядок видачі спеціальних дозволів (ліцензій) на користування надрами (постанова КМУ від 31.09.1995 N 709).

6. ДСТУ 3910 – 99 (ГОСТ 17.9.1.1-99) “Класифікація відходів. Порядок найменування відходів за генетичним принципом і віднесення їх до класифікаційних категорій”.

7. ДСТУ 3911-99 (ГОСТ 17.9.0.1-99) ”Виявлення відходів і подання інформаційних даних про відходи. Загальні вимоги”.

8. Перелік окремих видів відходів як вторинної сировини, збирання та заготівля яких підлягають ліцензуванню.

9. Порядок справляння плати за користування надрами для видобування корисних копалин (постанова КМУ від 12.09.1997 № 1014 і постанова КМУ від 19.01.1998 № 42).

10. Порядок передачі розвіданих родовищ корисних копалин для промислового освоєння” (постанова КМУ від 14.02.1995 № 114). Перелік окремих видів відходів як вторинної сировини, збирання та заготівля яких підлягають ліцензуванню”

11. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» (від 25.06.1991 № 1264-ХП).

Рукопис надійшов 21.08.2013 г.

УДК 622'156.001.5

***Б.И. Рыбалко**, канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник
Научно-исследовательский горнорудный институт ДВНЗ «КНУ»*

***В.В. Иванченко**, канд. техн. наук, доцент, зав. отделом
Отдел проблем экологической геологии и разработки рудных
месторождений Национальной Академии наук Украины*

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

В статье представлены результаты минералоготехнологических исследований и предложена технология повторной переработки отходов глиноземного производства - железистых песков. Принцип обогащения выбран на различиях первичной гранулометрии минеральных частиц, их морфологии, твердости (крепости), магнитной восприимчивости и удельной плотности. Доводочное разделение полученных групп производится по другим признакам минералов – удельной плотности, магнитной восприимчивости, морфологии и других свойств. Выполненное по первоначальному мнению исполнителей группирование фракций обогащения позволило получить 4 высоколиквидных продукта – гематит-гетитовый концентрат, алюминиевый (бокситовый) концентрат, сульфидный продукт и пылевидный продукт с высокой поверхностной активностью для строительной индустрии.

Ключевые слова: повторная переработка, красный шлам, железистый песок, гематит-гетитовый концентрат, алюминиевый (бокситовый) концентрат, материал для строительной индустрии.

Викладено результати мінералоготехнологічних досліджень і технологія переробки відходів глиноземного виробництва – залізного піску. Принцип збагачення вибрано на відмінності первинної гранулометрії мінеральних частинок, морфології, твердості, магнітної сприйнятливості і щільності. Остаточне розділення груп здійснюється на інших характеристиках мінералів питомої ваги, магнітної сприйнятливості, морфології та інших властивостях. Продукти збагачення об'єднані в 4 високоліквідні товарні групи – гематит-гетитовий концентрат, алюмінієвий (бокситовий) концентрат, сульфідний продукту та пилевидний продукт з високою поверхневою активністю для будівельної галузі.

Ключові слова: утилізація мінеральних відходів, червоний шлам, залістий пісок, гематит-гетитовий концентрат, алюмінієвий (бокситовий) концентрат, продукт для будівельної галузі.

The paper presents the results of mineralogotechnological studies and the technology of recycling of waste alumina production - ferruginous sand. The principle of concentration chosen on the differences of primary mineral particles size distribution, morphology, hardness, magnetic susceptibility and density. Finish separation of groups is made on other grounds of minerals-specific density, magnetic susceptibility, morphology and other properties. Made on the original opinion of artists grouped fractions of enrichment has produced 4 marketable products - hematite-getite concentrate, aluminum concentrate, sulfide concentrate product and powdered product with high surface activity for the construction industry.

Key words: recycling, sludge, red gland. ferrous sand, hematite-getite concentrate, aluminum concentrate, material for the construction industry.

Известна проблема утилизации отходов глиноземного производства – красных шламов. На сегодняшний день, только на примере Украины, в отвалах Николаевского глиноземного накопилось более 20 млн.т, а в отвалах Запорожского Днепровского алюминиевого завода 7 млн.т. Кроме токсичности, красные шламы содержат и полезные элементы. Например, красные шламы Николаевского глиноземного завода содержат: оксид железа 67%; оксид алюминия до 13%; оксид кальция 8,4%; оксид титана 5,5%; оксид кремния 4,3%; ванадий до 0,3%; редкоземельные элементы 0,1%; золото до 5 г/т.

Обычно красные шламы мелкодисперсные – 74 мкм. И дальнейшее механическое обогащение малоэффективно и экономически нецелесообразно. Предлагаемый ТОВ "Профитех" г. Днепропетровск передел в плазменных печах также требует предварительное гравитационно-электромагнитное обогащение, фильтрацию железорудного концентрата, преобразование в магнетит, магнитную сепарацию магнетита.

Исключением является аналог красного шлама – железистый песок Павлодарского алюминиевого завода ОАО "Алюминий Казахстана" с

зернистостью 0,2-1,25 мм. Выполненные ПАО «Стил-Трејдинг», г. Кривой Рог, Украина и Криворожским отделением Национальной Академии наук Украины (Отдел проблем экологической геологии и разработки рудных месторождений) предварительные химико-минералогические исследования и исследования сухого гравитационно-магнитного обогащения подтверждают возможность обогащения «железистого песка».

Минералого-технологические исследования "железистых песков" показали такие положительные свойства, как рыхлое агрегатное состояние, сравнительно невысокую влажность, благоприятный гранулометрический состав, сбалансированный химический состав. В составе доминирует окись железа и в достаточном количестве присутствует глинозем, окись кальция, кремнезем и сульфидное железо, наличие определенной доли раскрытых минералов железа, не содержащих балластных и вредных минералов. Это позволяет предположить техническую возможность полной (комплексной) утилизации данного вида отходов, без потери отдельных химических соединений в хвостах обогащения. По гранулометрическому составу отходы соответствуют разнотонным пескам (табл. 1). Доминируют среднетонные пески (фракция -1,25+0,2 мм составляет 73,34 %). Крупнотонные пески и алевриты представлены незначительной примесью.

Таблица 1

Гранулометрический состав материала представленной пробы

Фракция, мм	Содержание, %	Фракция, мм	Содержание, %
+1,25	11,10	-0,200+0,140	7,15
-1,25+0,63	28,64	-0,140+0,100	5,68
-0,63+0,315	30,33	-0,100+0,071	1,69
-0,315+0,200	14,37	-0,071	1,04

Химический состав материала пробы представлен в табл. 2 и несколько отличается от показателей, высланных заказчиком.

Таблица 2

Химический состав «железистых песков»

Химические элементы и соединения	Содержание, масс. %	Химические элементы и соединения	Содержание, масс. %
Fe _{общ.}	33,75	Mn _{общ.}	0,29
SiO ₂	5,28	MnO	0,38
Al ₂ O ₃	14,80	S	0,455
CaO	5,95	п.п.п.	12,83
MgO	0,84		

Представленный для изучения материал имеет полиминеральный состав (табл. 3).

Таблица 3

Минеральный состав «железистых песков», объемн. %

Минералы и горные породы	Содержание	Минералы и горные породы	Содержание
Гематит Fe_2O_3	9	Карбонаты (Ca, Mg, Fe) $[CO_3]_2$	9
Гетит $FeO(OH)$	52	Известняк	4
Манганит $MnO(OH)$	1	Опал $SiO_2 \cdot nH_2O$	1
Боксит $FeO(OH) + Al_2O_3 \cdot nH_2O$	12	Кварц SiO_2	4
Диаспор $AlO(OH)$	5	Сульфиды FeS_2	0,5
Гидраргиллит $Al(OH)_3$	2	Гипс $Ca[SO_4] \cdot nH_2O$	0,5

Гематит Fe_2O_3 встречается в виде пластинчатых или таблитчатых кристаллов, а также разнообразных сростаний (агрегатов): радиально-лучистых сферолитов, друз, «железных роз» и пр. (рис. 1, 2).

Внутренне строение индивидов гематита неоднородное. В них присутствуют многочисленные пустоты роста и растворения, включения силикатов, карбонатов, минералов алюминия (рис. 3). Размер выделений гематита от 0 до 1,2 мм.

Гетит $FeO(OH)$ – наиболее распространенный минерал пробы. Он характеризуется весьма изменчивыми параметрами: агрегатным состоянием, гранулометрией, формой выделений, особенностями внутреннего строения минеральных зерен, а также физических свойств.

Обособленные частицы гетита встречаются редко. Они имеют угловатые (рис. 4) или частично скругленные (рис. 5) формы. В результате потери естественной влаги в них формируются трещинки усыхания, способствующие растрескиванию частиц и переизмельчению рудного материала (рис. 6, 7).

В основном, гетит формирует тесные сростания (сферолиты, микроконкреции, стяжения, желвачки и пр.) с различными минералами пробы: гематитом (рис. 8), карбонатами (рис. 9), диаспором (рис. 10).

Наиболее тонкое сростание отмечено для комплексных зерен гетита и боксита. В них гетит образует тонкую пылевидную вкрапленность, зональные выделения в центральных частях оолитов, нарастает на поверхность зерен боксита (рис. 11). Потому выделить гетит из гетит-бокситовых зерен, без их селективного растворения или расплавления, практически невозможно.

Некоторое количество гетита находится в виде лимонита – порошковатой землистой массы или пленки на поверхности всех частиц пробы.

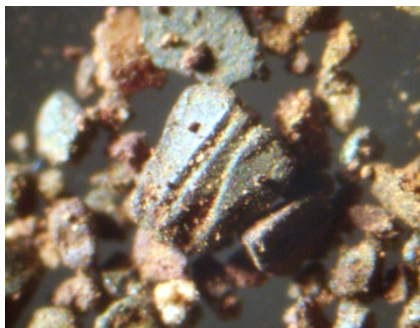


Рис. 1. Сrostки пластинчатых кристаллов гематита (серые вытянутые кристаллы). Бинокуляр. $\times 90$



Рис. 2. Микросферолиты гематита и гетита «железные розы». Бинокуляр. $\times 90$ (левое фото) и 50 (правое)

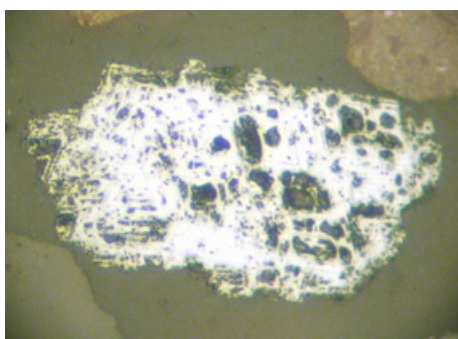
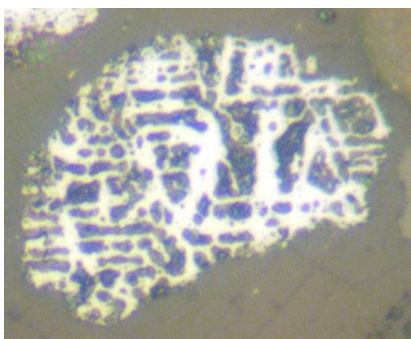


Рис. 3. «Скелетные» кристаллы гематита (белое) с пустотами (темное) и ромбоэдрическими формами роста. Отраженный свет. $\times 300$ (левое фото) и 120 (правое)

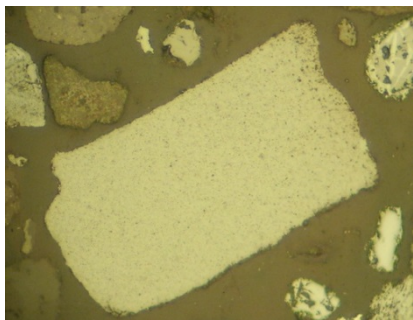


Рис. 4. Рудные частицы – гематитовые (светло-серое) и гетитовые (серое). Отраженный свет. × 150

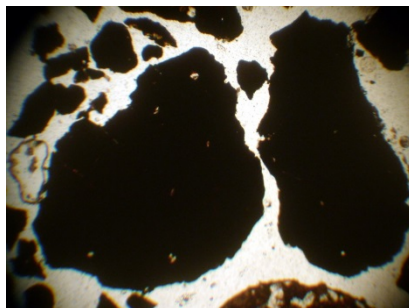


Рис. 5. Обособленные частицы гематита и гетита. Проходящий свет. × 60

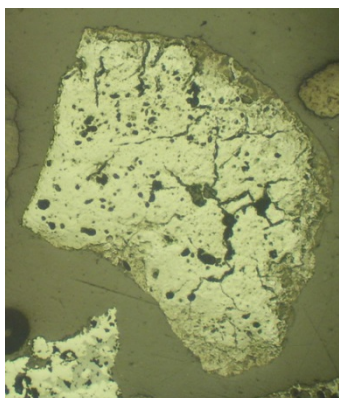


Рис. 6. Гетитовое стяжение с трещинками усыхания, которые способствуют пере-измельчению рудного вещества. Отраженный свет. × 230

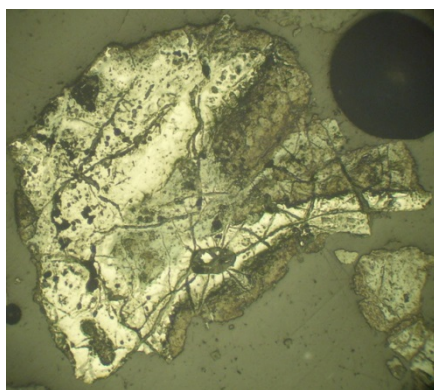


Рис. 7. Трещиноватое гетит-гематитовое стяжение. Отраженный свет. × 170

Минералы и горные пород, содержащие глинозем – боксит $FeO(OH)+Al_2O_3 \cdot n H_2O$, диаспор $AlO(OH)$, гидраргиллит $Al(OH)_3$.

Образуют скрытокристаллические или аморфные выделения: конкреции и стяжения боксита (рис.12), единичные кристаллы и лучистые агрегаты диаспора (рис.13), равномерномелкозернистые массы гидраргиллита. Для них характерны трещинки усыхания, неоднородное строение, пятнистые включения или равномерная вкрапленность коломорфного гетита (см. выше).

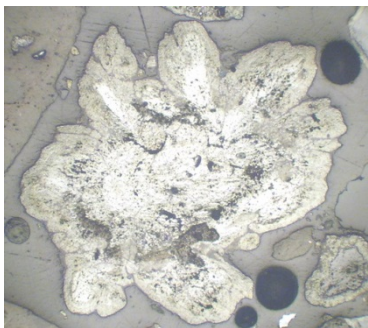


Рис. 8. Комплексный сферолит гематита (в центре) и гетита (на периферии). Отраженный свет. $\times 100$

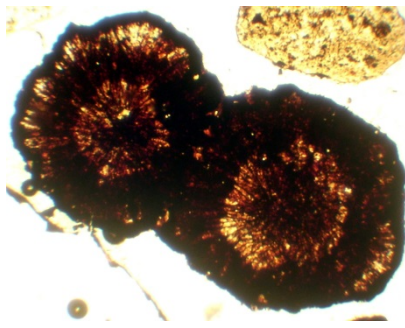
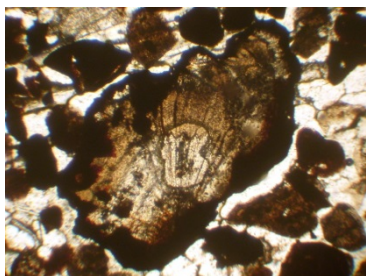
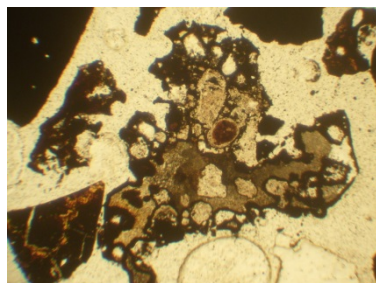


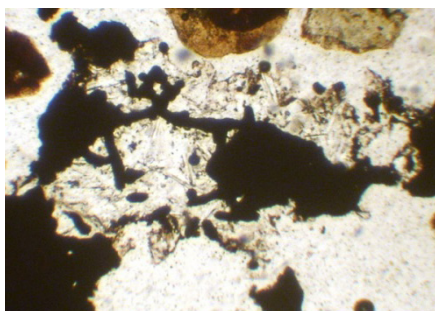
Рис. 9. Зональные гетит (темное)-кальцитовые (светлое) микро-сферолиты. Проходящий свет. $\times 110$



а



б



в

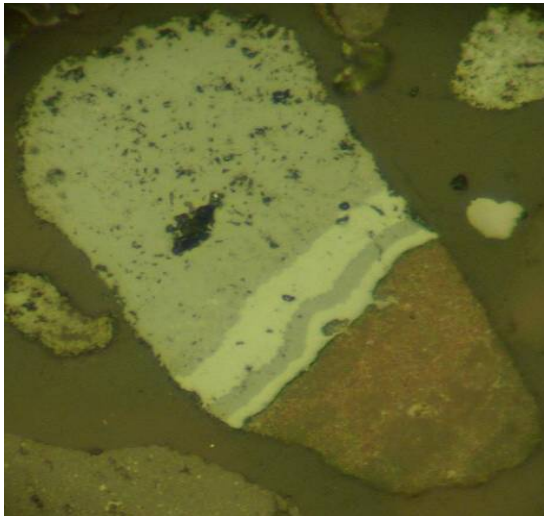
Рис. 10. Нарастание гетита (темно коричневе по периферии) на радиально-лучистый агрегат диаспора (свето коричневое внутри зерна) (а), взаимное прорастание гетита (бурое) с диаспором (серое) в пористой частице (б), гетит (черное)-гидраргиллитовая (белое) частица отходов (в). Прозр. шлиф. $\times 200$



a



б



в

***Рис. 11. Взаимоотношение гетита с бокситом: а - субмикроскопическая
вкрапленность (приходящий свет, $\times 60$); б- зональное распределение
(приходящий свет $\times 200$); нарастание натечных агрегатов гетита на
бокситовое зерно (отраженный свет, $\times 270$)***

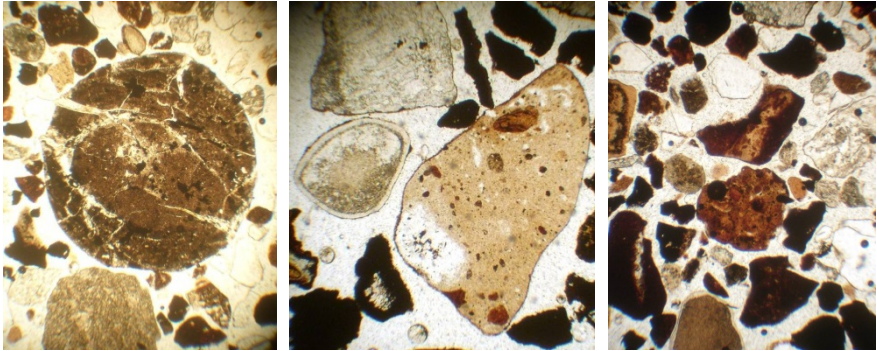


Рис. 12. Скрытокристаллические до аморфных выделения боксита с различным содержанием гетита, гематита и незначительной примесью вторичного гидраргиллита. Проходящий свет, $\times 70$

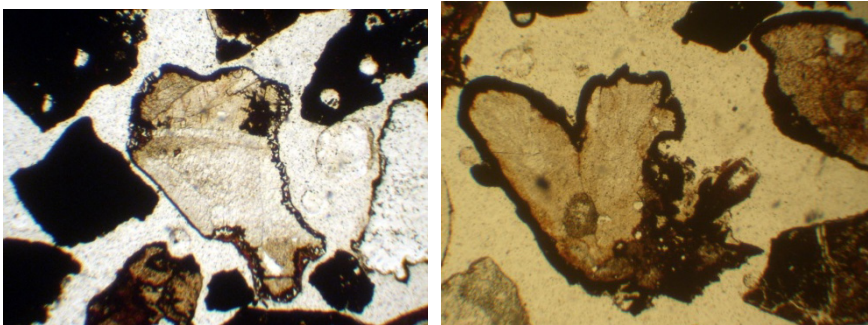


Рис. 13. Радиально-лучистые агрегаты диаспора в гетитовой «рубашке». Приходящий свет, $\times 80$

Диаспор и гидраргиллит, в отличие от боксита, формируют кристаллически-зернистые агрегаты, реже одиночные кристаллы, возникшие за счет перекристаллизации боксита.

Для всех минералов глинозема характерны тесные срастания с гетитом и другими минералами, что затрудняет производство из данного типа отходов качественного глиноземового концентрата.

Кальцит и другие *карбонаты*, с обобщенной формулой $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}) [\text{CO}_3]_2$, находятся в виде одиночных кристаллов, друз, щеток, а также равномерно-зернистых комочков известняка, последний содержит также кварц и глауконит. На их поверхности часто развиваются пленки и корочки гетита (рис.14).

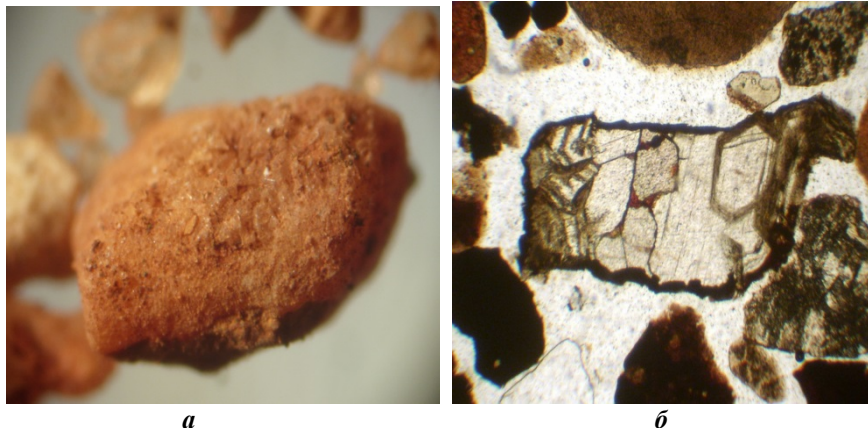


Рис. 14. Кальцит: а – зернистый агрегат перекристаллизованного кальцита. Бинокляр, $\times 20$; б – внутреннее строение карбонатных зерен под микроскопом. Видна зональность и гетитовая «рубашка» на его поверхности. Проходящий свет, $\times 60$

Карбонаты представляют собой естественный флюс в железной руде, поэтому их примесь в данном материале не является вредной (в отличие от высокосортных концентратов для порошковой металлургии, которые из данных отходов получить весьма сложно).

Кварц и, особенно, *опал* образуют незначительную примесь в материале пробы (до 5-6%). Формируют обособленные зерна (песчинки), а также включения в зернах гематита, гетита, боксита.

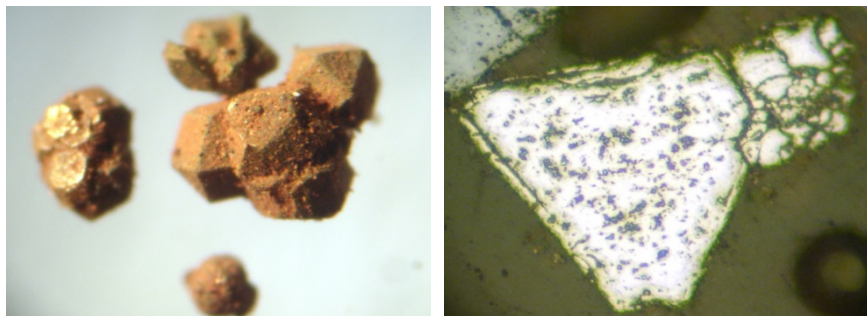
Сульфиды в пробе находится в виде **пирита** и **марказита**, имеющих одинаковый состав: **FeS_2** .

Пирит образует кубо-октаэдрические кристаллы и их сростания, часто зональные, размером до 1,2 мм (рис.15).

Кроме того, он встречен во многих сферолитах, конкрециях и стяжениях (рис.16).

Марказит является первичным минералом по отношению к пириту (из марказита образовался пирит). Для него характерны пористые стяжения, конкреции, сферолиты, содержащие, кроме сульфидов, глинистую компоненту, карбонаты и пр. (рис. 17). Микрористаллы марказита вытянутые, игольчатые до сноповидных.

Пирит и марказит сравнительно легко выделяются из материала пробы. Соответственно, произведенный железорудный концентрат может содержать серу в пределах нормы.



а

б

Рис. 15. Хорошо образованные кристаллы пирита: а – под бинокляром, × 20; б – в рудном микроскопе, × 360

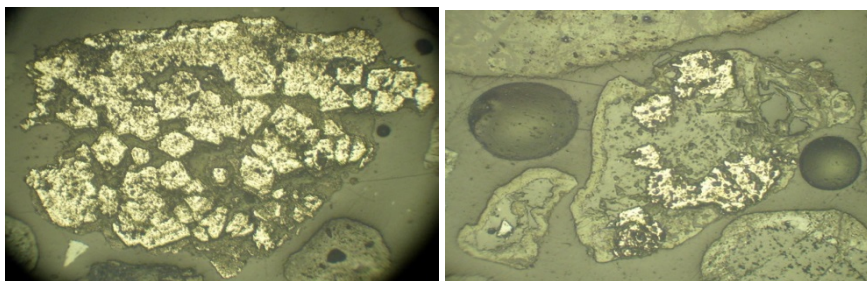


Рис. 16. Вкрапленность пирита в составе стяжений и конкреций. Отраженный свет, × 140

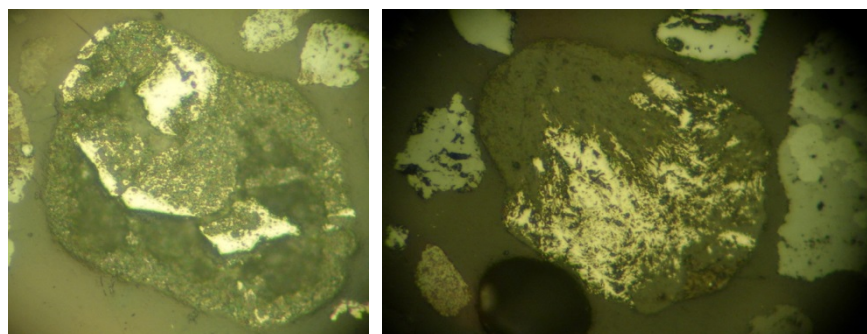


Рис. 17. Пористая пиритовая конкреция (а – отраженный свет, × 140); стяжения игольчатых, ветвистых агрегатов марказита и гидроксидов алюминия (б – отраженный свет, × 125)

Минералого-технологические исследования "железистых песков" позволяют сделать выводы и сформировать основные требования к сепарации или обогащению. Исходный материал изученной пробы характеризуется дисперсностью, сложной формой минеральных зерен и наличием взаимных прорастаний всех названных соединений, существенно усложняющих процесс обогащения. Главным затруднением для сепарации данного материала любыми способами является наличие в его составе полиминеральных частиц с микроскопическими включениями одного минерала в другом, а также тесных сростаний и прорастаний рудных и нерудных минералов. Сложная форма минеральных зерен и наличие взаимных прорастаний требует «щадящего» режима измельчения для дальнейшего эффективного разделения. Трещинки усыхания гетитовых и гетит-гематитовых стяжений также способствуют переизмельчению рудного вещества, особенно при использовании «жестких» режимов измельчения. Размеры зерен основных железозамененных и алюминий содержащих минералов определяют необходимость измельчения до крупности -100 мкм. Тонкая пылевидная вкрапленность комплексных зерен гетита и боксита, нарастания гетита на поверхность зерен боксита и др. не предполагают их механического разделения. Ведущим минералом железа является гетит из группы гидроксидов железа, содержащий 89,9 % Fe_2O_3 (общего железа около 63,0%). Его зерна включают в себе многочисленные выделения других минералов, а также сростаются и прорастают во многие рудные и нерудные зерна. Эти особенности материала пробы объективно усложняют получение из него высококачественного железорудного концентрата. Тем не менее, целесообразно продолжение изучения данных отходов с перспективой получения концентрата, ориентировочно с содержанием 55-60 % железа общего.

Наличие в исследуемом "железистом песке" значительного количества карбонатов, известняка, кварца, гипса и опала и возможность получения сырья для строительных материалов с высокой поверхностной активностью, определили целесообразность **сухого способа переработки** по сравнению с мокрым. Целесообразность сухого способа переработки также обосновывается небольшим объемом требующего переработки железистого песка.

Учитывая характер строения зерен интересующих минералов, обоснована *необходимость «щадящего» режима измельчения*. В процессе «щадящего» измельчения материал целенаправленно и избирательно готовится к последующему обогащению.

Принцип обогащения выбран на различиях первичной гранулометрии минеральных частиц, их морфологии, твердости (крепости), магнитной восприимчивости и удельной плотности. Например, сульфиды

(пирит, марказит), гетит и гематит имеют относительно высокую твердость - 5÷6 по шкале Мооса. Боксит, гидральгиллит, карбонаты соответственно 2÷4. Отсюда результат – первая группа минералов накапливается в крупных устойчивых к разрушению классах. Вторая группа накапливается в пылевидных продуктах обогащения. Промежуточные фракции накапливаются в промежуточных классах. Дальнейшее разделение полученных групп производится по другим признакам минералов – удельной плотности, магнитной восприимчивости, морфологии и др. свойств.

Для лабораторных испытаний после модернизации использована линия обогащения в воздушном потоке конструкции отдела проблем геологии и разработки рудных месторождений НАНУ. Такая линия хорошо зарекомендовала себя при обогащении железных, марганцевых руд, рассыпного и коренного золота, техногенного сырья и пр. Аппаратно линия включает вентилируемую роторную мельницу с замкнутым циклом измельчения, систему воздушных циклонов, воздушных гравитационных классификаторов, циркуляции воздуха, пылеочистки и блока сухой магнитной сепарации.

В процессе выполненных испытаний исходный материал селективно измельчался в «щадящих» режимах, обеспечивающих высвобождение минералов из сростков и одновременный вывод их из системы в соответствующий промежуточный продукт. В результате исходный материал и промежуточные продукты пытались разделить на 8 гранулометрических классов и фракций (стремились к соответствию таблице 1). Однотипные продукты сепарации объединялись и, при необходимости, направлялись на доочистку в магнитном поле.

Реальная последовательность операций несколько не соответствовала изложенному порядку. В зависимости от технологической необходимости ее направление изменялось в ту или иную сторону, в чем, собственно и состояло исследование материала на обогатимость.

Исходный материал и выделенные фракции изучались химическими микроскопическими исследованиями. С учетом их результатов технологические режимы обогащения корректировались. Микроскопические наблюдения сопровождалась микрофотографированием.

Выполненное по первоначальному мнению исполнителей группирование фракций обогащения позволило получить ниже приведенные 4 продукта (табл.4). Это не исключает возможности по рекомендации заказчика несколько изменить прераспределение и соответственно состав, и объем групп продуктов. Для корректирования качества продуктов исполнитель заинтересован в таких рекомендациях как заказчика, так и потенциальных потребителей отдельных продуктов обогащения.

Таблица 4.

Полученные продукты обогащения

1. Гематит-гетитовый концентрат Выход 10-12 % Общее содержание железа – 45-50 масс. % SiO_2 до 4 масс. % Al_2O_3 5-8 масс. % Крупность 0-100 мкм.	2. Аллюминиевый (бокситовый) концентрат Выход 25-30 % Al_2O_3 35-45 масс. % SiO_2 до 5-7 масс. % Общее содержание железа – до 9 масс. % Крупность 0-100 мкм.
3. Сульфидный продукт Выход около 2% Суммарное содержание марказита и пирита 50-60%	4. Сырье для строительной индустрии Выход 50-60% Крупность 0-50 мкм

Наряду с широко известными и применяемыми гематит-гетитовым концентратом, аллюминиевым (бокситовым) концентратом и сульфидным продуктом, получено высококачественное сырье для современных стройматериалов, состоящее из смеси минералов кремнезема, карбонатов, мелкодисперсных гидроксидов железа и алюминия, сульфидов и сульфатов с крупностью менее 50 мкм. Рекомендуется использовать как основной материал для производства цементов, сухих строительных смесей и специальных марок бетонов, в частности пенобетона. Особенностью такой смеси является то, что в процессе принятой технологии измельчения и обогащения формируется продукт с высокой поверхностной активностью.

Авторы считают, что полученные результаты близкие к максимально возможному для механического обогащения, хотя и не исключают возможности повышения качества при более тщательном подборе конструкций механизмов, режимов работы линии, увеличения степени измельчения. Применение струйной мельницы, обеспечивающей еще более «щадящее» измельчение, возможно и повысит качество на 1-2%, но не радикально. Применение барабанной мельницы только понизит качество разделения. В комплекте установки сухого обогащения аппаратно предусмотрена и стадия магнитного дообогащения слабомагнитных материалов. Но ее использование для доводки концентрата значительных результатов также не принесло.

Выводы. Исполнители признают, что получено сравнительно низкое качество как железа, так и алюминий содержащих концентратов. Но это вызвано выше изложенными причинами минерального строения исходного железистого песка. Переработка «железистого песка» с получением только

одного из перечисленных продуктов, наверное, экономически нецелесообразно. Но основными затратами являются сушка и измельчение. В меньшей степени затратные классификации. Поэтому необходимо нацеливаться на получение и полезное использование, хотя бы трех, основных продуктов.

1. Предполагается, что полученный алюминиевый концентрат можно подавать вместе с исходным бокситом для получения глинозема Бейеровским способом (содержание алюминия ниже, но ниже и содержание родных железа и кремния). Экономия 6-7% исходного боксита. Необходимы консультации с технологом глиноземного завода, возможно дополнительные испытания.

2. Железосодержащий концентрат аналогичен получаемому из бурых железняков. Учитывая, что это попутно (или параллельно) получаемый продукт, необходимо провести маркетинговый поиск потенциальных потребителей, хотя бы по минимальной цене.

3. В отличие от железа и алюминия, испытания показали высокое качество отделения серы. Сульфидных продуктов немного, всего 2%. Могут использоваться для производства серной кислоты. Но такое небольшое количество рациональнее использовать в составе сырья для стройматериалов. После смешивания с водой и высыхания это будут уже совершенно другие цементирующие минералы и смеси, в частности, содержащие в своем составе гипс.

4. Отличительной особенностью полученного по предлагаемой технологии гидроксид-кварцкарбонат продукта, является высокая поверхностная активность, что особенно важно, например, для производства пенобетона. По аналогии с предшествующими работами Исполнителя, стоимость реализации получаемого продукта оценивается в \$ 40-50 на тонну исходного «железистого песка». Необходим также маркетинговый поиск потенциальных потребителей.

Авторы уверены, что такое комплексное использование всех продуктов переработки будет иметь положительный суммарный экономический эффект. Важное значение имеет и экологический аспект.

Рукопись поступила 27.09.2013 г.