

21. **Близиюков В. Г.** Определение параметров комбинированного отвалообразования на железорудных карьерах / **В. Г. Близиюков, И. В. Баранов** // Мониторинг та мінімізація негативного впливу господарської діяльності залізничних підприємств України на навколишнє природне середовище: Зб.наук.праць. – Кривий Ріг: ДП «ДНДГРІ», 2010. – С. 87–89.

22. **Близиюков В. Г.** Технологические схемы отвалообразования при внутрикьерном складировании вскрышных пород на железорудных карьерах / **В. Г. Близиюков, Б. Е. Яценко, И. В. Баранов [и др.]** // Міжнародна конференція «Форум гірників–2006». – Днепропетровск: НГУ. – 2006. – С.119–123.

23. **Баранов И. В.** Оценка вредного воздействия горных работ на окружающую среду при применении различных способов отвалообразования на железорудных карьерах // Міжнародна конференція «Форум гірників–2007». – Днепропетровск: НГУ, 2007. – С.215–222.

Рукопись поступила в редакцию 22.03.14

УДК622.7: 622.794

Т.А. ОЛІЙНИК, д-р техн. наук, проф., А.В. ВАСИЛИШИНА магістрант
Криворізький національний університет

ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ПЕРЕРОБКИ «ЧЕРВОНИХ» ШЛАМІВ НА ПРЕДМЕТ ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗОКИСНИХ ПІГМЕНТІВ

Виконано аналіз ринку алюмінію, стану алюмінієвої промисловості України і світу. Показано на шкідливий вплив відходів глиноземного виробництва відносно стану навколишнього середовища і здоров'я людини. Проаналізовано існуючі методи переробки відходів глиноземного виробництва. Приведено результати хімічного і гранулометричного аналізів червоного шламу «Миколаївського глиноземного заводу». Викладено результати досліджень ІЧ-спектроскопії і рентгенофазового аналізу. Надано результати мінералогічного складу червоного шламу. Показано наявність у червоному шламі заліза і рідкоземельних металів. Визначено можливість отримання залізоокисного пігменту методами гідроциклонування та прожарювання. Отримано результати гідроциклонування червоного шламу по граничній крупності зерна 0,02 мм. Розроблено технологію, що передбачає підвищення однорідності дисперсного складу отриманого залізоокисного пігменту, вмісту заліза з 39 до 53%, зменшення масової частки сульфідної сірки до 0,4%.

Проблема та її зв'язок з науковими і практичними задачами. Одним з перспективних напрямків формування кольорової промисловості України є розвиток її головної галузі - алюмінієвої промисловості. Сьогодні ринок алюмінію поступається в обсязі лише ринку сталі, і попит на легкий метал постійно збільшується. Світові ресурси бокситів, основної сировини алюмінієвої промисловості, геологічна служба США оцінює в 55 - 75 млрд. т. При цьому в світі всього сім бокситоносних районів: західна і центральна Африка (основні поклади в Гвінеї); Південна Америка (Бразилія, Венесуела, Суринам); Карибський регіон (Ямайка); Океанія і південь Азії (Австралія, Індія); Китай; Середземномор'ї (Греція і Туреччина) і Урал (Росія). Основні родовища бокситів високої якості, з вмістом глинозему не менш ніж 50%, вже розподілені між найбільшими учасниками галузі. Іншим компаніям залишається купувати глинозем на відкритому ринку і бути цілком залежними від ринкового коливання цін [1].

Україна у світовій алюмінієвій промисловості є одним з великих виробників і експортерів алюмінію, а також великим потенційним споживачем кредитних ресурсів для цілей модернізації та розвитку виробництва. Алюмінієва промисловість України представлена найбільшим у Європі ТОВ «Миколаївським глиноземним заводом», який працює на привозних бокситах, забезпечує глиноземом ПАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат» (ЗАЛК). Також, потужними виробниками є Артеміївський завод з обробки кольорових металів та українсько-іспанське СП "Інтерсплав" (Свердловськ, Луганської області).

Слід зазначити, що в Україні є власні алюмінієві ресурси. Однак запаси бокситів на території України незначні. Промислове значення мають лише родовища Смілянське (Черкаська обл.) і Високопольське (Дніпропетровська обл.). Родовища бокситів відкриті, але до кінця не розвідані на півдні Дніпропетровської області, в Приазов'ї, Карпатах, оскільки неконкурентоспроможні із завезеною сировиною (з Гвінеї, Австралії, Бразилії).

Тому особливої уваги набуває техногенна сировина українських підприємств з виробництва глиноземів.

Сучасні підприємства глиноземного виробництва, не володіють технологією комплексної переробки бокситів і складують відходи в хвостосховища, вважаючи подальшу переробку економічно не доцільною, створюючи екологічну небезпеку для промислових регіонів [2].

Відходами виробництва глинозему з глиноземовміщуючої сировини, зокрема бокситів, є червоні шлами. При виробництві 1 т товарного алюмінію з використанням способу Байєра утворюється близько 3 т червоного шламу. Так, у хвостосховищі Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ) зібрано 15-17 млн т червоного шламу [3].

Червоний шлам сам по собі не є отруйним. Однак у виробництві глинозему застосовується лужний розчин, і саме червоний шлам разом з лугом несе небезпеку. Луг викликає опіки шкіри, слизових оболонок. Важкі метали, що містяться в шламі, ведуть до зниження інтелектуального розвитку, уваги і вміння зосередитися у дітей; у дорослих - до підвищення артеріального тиску, оніміння або поколювання в кінцівках, болю у м'язах, головного болю, болю у животі, зниження пам'яті та імунітету, неокрів'я, ураження печінки та нирок [4].

Слід зазначити, що в урядовому рішенні про будівництво МГЗ передбачалася повна переробка червоних шламів з початком експлуатації заводу. Але це не було здійснено. Хвостосховище вже близько до наповнення і проблема вторинного використання шламу стоїть дуже гостро. Мається на увазі не тільки використання його цінних компонентів, але і зменшення техногенного тиску на навколишнє середовище [3].

Враховуючи особливості хімічного складу (високий вміст оксидів заліза і алюмінію) і високу дисперсність (вміст фракції - 5 мкм досягає 80 %) у першу чергу практичний інтерес представляють методи переробки червоного шламу з максимальним виділенням компонентів у товарні продукти. У зв'язку з цим, особливо актуальним стає завдання розробки технології збагачення практично не вивчених відходів українського глиноземного виробництва - червоних шламів, створення якої дозволить вирішити ряд як технологічних, так і екологічних проблем нашої країни.

Аналіз досліджень та публікацій. Переробка і використання бокситових шламів у різних галузях промисловості обумовлюються хімічним і фазовим складом, фізико-механічними властивостями (гранулометричним складом, пористістю) шламу.

Відомо велика кількість варіантів технологічних схем переробки червоних шламів. Частина з них заснована на поділі компонентів шламу методами магнітної сепарації та класифікації продукту по крупності. Недоліком цих методів є мала ступінь відділення одного виду з'єднань від іншого, тому тут можна говорити тільки про той чи інший спосіб збагачення цієї нерудної сировини. Велика кількість технологічних рішень ґрунтується на методі вилучення заліза з оксидів червоного шламу реакцією відновлення вуглецем [5,6], при цьому одночасно відбувається насичення отриманого заліза вуглецем і переведення його в стан чавуну. Одержаний при цьому шлак з підвищеним вмістом оксиду алюмінію може бути придатний для отримання з нього цементу, в тому числі глиноземистого, якщо до шлаку додати, наприклад, небалансовий боксит [7-9].

Відома схема комплексної переробки червоного шламу, за якою на першій стадії при 1000°C без розплавлення здійснюють випал суміші червоного шламу, вапна і коксика. Частина заліза оксидів на цій стадії відновлюється повністю, інша частина відновлюється до FeO. На другій стадії при відповідній температурі залізо з FeO відновлюють майже повністю і відокремлюють його у вигляді чавуну від саморозсіпного шлаку, з якого згодом вилуговуванням отримують глинозем [10].

Недолік зазначених вище схем пірометалургійної переробки червоного шламу полягає в тому, що залізо на стадії плавки переходить в чавун. При відсутності потреби в чавуні доводиться витратити кошти на переведення чавуну в сталь, залучаючи для цього інше металургійне обладнання.

У багатьох технічних рішеннях в металевий продукт не вилучаються інші наявні в червоному шламі метали; наприклад, титан і кремній не вилучаються в окремий металургійний продукт. Їх вилучення в чавун корисний, але якщо далі чавун переробляється на сталь, то з окисленням вуглецю окислюється і титан з кремнієм, які знову йдуть у шлакову фазу і часто губляться.

Альтернативним способом переробки корисних шламів може бути спосіб, який включає: підготовку порції шихти, що містить червоний шлам і вуглецевий відновник; нагрів шихти в

плавильному агрегаті до температури твердофазового відновлення заліза; твердофазове відновлення оксидів заліза в шихті вуглецевим відновником і насичення підготовленої шихти вуглецем; плавку відновленої шихти з отриманням металевої фази у вигляді первинного шлаку; відділення чавуну від первинного шлаку в отриманому розплаві, нагрітому до 1400°C; відновлення кремнію і титану; видалення чавуну і первинного шлаку з плавильного агрегату [11].

Недоліком даного способу є те, що відновлені з оксидів кремній і титан переходять в чавун.

Чавун з добавками кремнію і титану менш цінний в порівнянні з окремо отриманими чавуном, кремнієм і титаном.

Наступним перспективним напрямком у переробці червоних шлаків є спроба додаткового вилучення глинозему з червоного шламу і повернення його в основне виробництво.

Для вилучення оксиду алюмінію (Al_2O_3) шлам піддається випалу з гідросульфатом амонію (NH_4HSO_4) при 400 і 450°C для утворення розчинного у воді подвійного сульфату амонію та алюмінію. Продукт випалу вилуговується у воді або сірчаній кислоті (H_2SO_4).

Аналіз проблеми переробки корисних шлаків показав, що дослідження з використання червоних шлаків ведуться, в основному, у двох напрямках. Перший напрямок розробка методів, в яких червоний шлам переробляють з метою вилучення цінних компонентів. До них відносяться металургійні способи комплексної переробки корисних шлаків на чавун з попутним вилученням глинозему і регенерацією лугу; вилучення діоксиду титану (TiO_2), галію (Ga), ванадію (V), скандію (Sc).

Другий напрямок - розробка способів, в яких червоний шлам використовується в цілому без поділу на компоненти як основна складова або як добавка при отриманні різних продуктів: цементу [12]; цегли, будівельної кераміки, наповнювача для асфальтобетону, жаростійкого бетону, дефосфатного флюсу [13]; склошламових матеріалів, коагулянтів [14].

Постановка завдання. В якості об'єкта досліджень використані червоні шлами Николаївського глиноземного заводу. Метою роботи є визначення мінералогічного, гранулометричного складу відвальних червоних шлаків і вивчення їх фізико-механічних властивостей червоних шлаків, які є багатокомпонентними системами. Результати вивчення технологічних властивостей червоних шлаків дозволить з'ясувати можливість їх переробки.

Викладення матеріалу та результати. Мінералогічний склад червоного шламу визначався рентгенофазовим аналізом та методом ІЧ – спектроскопії.

Аналіз результатів досліджень ІЧ - спектроскопії показав, що червоний шлам Николаївського глиноземного заводу складається з гематиту - Fe_2O_3 , шамозиту - $4FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$, кальциту - $CaCO_3$, гідрогранату - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot (6-2x) H_2O$, гідросилікату натрію.

Далі був проведений гранулометричний аналіз шламу для визначення хімічного складу фракцій. Результати гранулометричного складу надано на рис. 1,2.

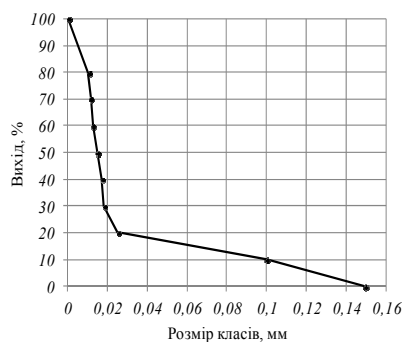


Рис. 1. Ситова характеристика червоного шламу

Проведений аналіз показав, що червоний шлам в основній своїй масі представлено частинками розміром менше 0,025 мм (83,7%), вміст класу - 0,01 мм досягає 66,7 %.

Ситова характеристика червоного шламу підпорядковується поліноміальному рівнянню 5 ступеня з достовірністю апроксимації 0,9977

$$\gamma = 2E + 0,9d^5 - 5E + 0,8d^4 + 4E + 0,7d^3 - 1E + 0,6d^2 + 5826d + 100$$

де γ - вихід фракцій; d - розмір зерен.

Зіставлення результатів хімічного аналізу з ситовим показало, що в дрібних фракціях (-0,01 мм) концентруються мінерали, що містять Fe_2O_3 , TiO_2 , а карбонати і сірка більш зосереджені у крупних класах.

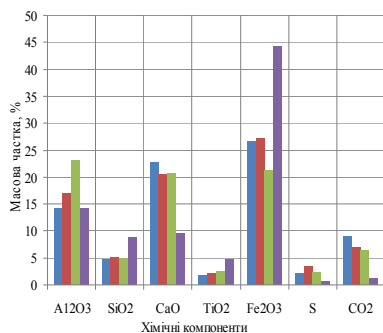


Рис. 2. Розподіл хімічних елементів по класам крупності червоного шламу

можна використовувати для виробництва залізоокисного пігменту.

Для підвищення вмісту оксиду заліза в шламі і для відділення шкідливих для пігментних властивостей домішок сполук сірки, які концентруються у крупних фракціях, було проведено гідроциклонування червоного шламу.

По фізико-хімічним показникам продукти, придатні для переробки на червоний і червоно-коричневий залізоокисний пігмент повинні відповідати ТУ 2253-14900194091-94, основними вимогами яких є вміст заліза не менше 45 %, залишок після мокрого просіювання на ситі з сіткою 0,063 мм (ГОСТ-6613) не більше 10 % - для марок ПЖ-А, ПЖ-Б, для марок ПЖ-В і ПЖ-Г – не більше 1,0 %.

Тому розглянемо особливості гранулометричного та хімічного розподілу матеріалу в піски і в злив гідроциклону за умови поділу продуктів по граничному розміру зерна 0,040 мм.

Для отримання залізоокисного пігменту використовували червоний шлам наступного хімічного складу в перерахунку на оксиди, мас. %: Fe₂O₃-39,0; Al₂O₃ - 15,5; CaO - 14,0; S - 1,5; TiO₂ - 3,9; Na₂O-3,4; CO₂ - 3,5.

Пробу червоного шламу масою 35 кг (по сухому) з вологістю 35 % поділяли за класами крупності на лабораторному гідроциклоні при куті конусності 10° і 20°; діаметрах зливного штуцера 6,8,10 і 12 мм; діаметрах прохідних отворів піскових штуцерів 2, 3, 4, 5; 5,5 мм і вхідному отворі висотою 3 мм і шириною 16 мм.

Що стосується крупності, то в результаті вивчення умов гідроциклонування червоних шламів встановлено, що основні втрати класу мінус 0,020 мм пов'язані з навантаженням на циклоні і розподілом тоннажу матеріалу в продуктах класифікації.

Так, із збільшенням виходу пісків у них зростає вміст класу -0,020 мм, а в зливні вміст цього класу відповідно різко знижується.

Враховуючи, що саме дрібні фракції можна використовувати для отримання продукту, придатного для переробки на залізоокисний пігмент, гідроциклонування червоного шламу потрібно вести при виході пісків від 15 до 20 %, при цьому вміст класу - 0,020 мм в пісках не перевищуватиме 20 - 35%, а вилучення цього ж класу в злив складатиме 85-90 %.

Продукти гідроциклонування оцінювались хімічним аналізом на основні компоненти (Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂, S та ін.).

Аналіз хімічного складу пісків і зливу показав, що оксиди алюмінію і кремнію розподіляються по продуктах класифікації пропорційно рівномірно, тобто при гідроциклонуванні червоного шламу не відбувається поділу сполук оксидів алюмінію і кремнію.

Мінерали, що містять CaO, переходять в піски, підвищуючи вміст CaO з 13,5 % у вихідному шламі до 22,4-24,4 % в пісках.

Мінерали, що включають TiO₂, переходять в злив гідроциклону. Мінерали, що містять залізо, концентруються в зливні гідроциклону.

Зміст їх підвищується до 40-41,7 %, а вилучення їх становить 86-92 %.

Отже, в результаті гідроциклонування червоного шламу відбувається збагачення зливу сполуками заліза, титану.

Вміст сірки в пісках збільшується до 4,88 %, а в зливні зменшується до 0,88 %.

Тому з метою зниження вмісту сульфідної сірки у вихідному продукті перед прожарюванням проводилася наступна серія експериментів, яка включала дослідження процесу гідроциклонування по граничній крупності зерна 0,02 мм.

Встановлено, що в зливці циклонів (фракція мінус 0,02 мм) відбувається зменшення вмісту сірки до 0,4 %.

При цьому підвищується вміст заліза з 39 до 53 %.

Зменшення вмісту сульфідної сірки, що є сильним відновником, в дрібній фракції запобігає утворенню при прожарюванні закису заліза чорного кольору і закису-окису заліза коричневого кольору; і забезпечує червоний колір отриманого пігменту.

Крім того, поділ червоного шламу по класах крупності в гідроциклоні з відбором фракцій не більше 0,02 мм забезпечує підвищення однорідності дисперсного складу і покращує покривну здатність отриманого пігменту.

Відібрана при гідроциклонуванні фракція (0,02 мм і нижче) становила 68,7мас.% від вихідного шламу і мала наступний хімічний склад в перерахунку на оксиди, мас %: Fe_2O_3 -53,0 ; Al_2O_3 -13,5%, CaO - 7,0 ; S - 0,4; TiO_2 - 3,5 ; SiO_2 - 6,5 і є придатною для отримання пігменту.

Для одержання безпосередньо залізоокисного пігменту пробу, після поділу за класами крупності, а саме фракцію мінус 0,02 мм відфільтрували, промивали до рН промивних вод, рівного 8,5, висушували і прожарювали в барабанній печі.

Для визначення умов прожарювання були проведені термогравіметричні дослідження продукту гідроциклонування червоного шламу, результати якого наведені на рис. 3.

На кривій ДТА спостерігаються три ендоефекти при 130, 255, 795°C.

Ендоефект при 130°C пов'язаний з ефектом дегідратації; присутність води підтверджується даними ІЧ спектроскопії.

Нижня межа температурного інтервалу прокалювання забезпечується тим, що при температурі прокалювання нижче 290°C не відбувається структурних змін вихідного матеріалу, його колір і дисперсність залишаються без змін, видаляється вода; верхня межа обумовлена тим, що при температурі вище 850°C утворюються крупнокристалічні структури, які вимагають перед вживанням попереднього подрібнення, збільшується жорсткість пігменту.

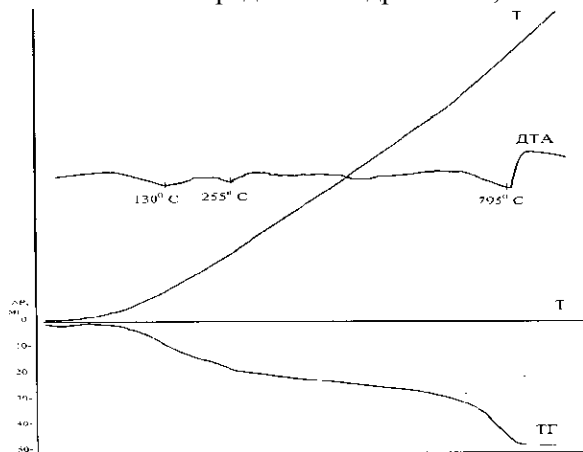


Рис. 3. Дериватограма тонкої фракції червоного шламу (після гідроциклону)

Отриманий пігмент має наступний хімічний склад в перерахунку на оксиди, мас. %: Fe_2O_3 -53,0; Al_2O_3 -13,5; CaO-7,0; S-0,4; TiO_2 -3,5; SiO_2 -6,5.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Отже, проведені дослідження показали, що червоні шлами Миколаївського глиноземного заводу можуть бути використані для виробництва залізоокисного пігменту, так як характеризуються високим вмістом оксиду заліза -

39%.

Гранулометричний аналіз червоного шламу показав, що мінерали, які містять Fe_2O_3 , концентруються в дрібних фракціях (-0,02 мм).

У результаті гідроциклонування червоних шламів по граничній крупності зерна 0,02 мм, в зливці знижена масова частка сульфідної сірки до 0,4 %, підвищено вміст заліза з 39 до 53 %.

Поділ червоного шламу по класах крупності в гідроциклоні з відбором фракцій не більше 0,02 мм забезпечує підвищення однорідності дисперсного складу і покращує покривну здатність отриманого пігменту.

Для отримання червоного і коричнево-червоного пігменту у схемі переробки передбачено промивку, сушку і прожарювання при температурах 290-850 °C.

Оскільки хімічний аналіз червоних шламів показав наявність в них рідкоземельних металів, то на наступних етапах дослідження переробки цього виду сировини необхідно розглянути можливість і економічну доцільність вилучення скандію і галію.

Список літератури

1. <http://www.aluminiumleader.com/serious/industry/>
 2. <http://ru.exrus.eu/>
 3. <http://ecogreenline.com.ua/articles/>
 4. <http://dozor.kharkov.ua/1000981/zhizn/analytics/1077057.html>
 5. Патент СССР №1615205. Способ переработки красных шламов/ **В.А.Киселев, Л.И.Леонтьев, Г.Н.Кожевников** и др., МКИ С 22 В 7/00, БИ №47, 1990.
 6. Патент США №3295961, Способ производства губчатого железа и восстановления титана и алюминия из бокситовых шламов, **Сирони Джузеппе, Коломбо Умберто**. МКИ С 21 В., 1967.
 7. Патент РФ №2086659. Способ переработки железоглиноземистого сырья. **Буркин С.П., Логинов Ю.Н., Коршунов Е.А.** и др. МКИ С 21 В 11/00, С 22 В 7/00, БИ №22 от 10.08.97.
 8. **Буркин С.П., Логинов Ю.Н., Щипанов А.А.** и др. Переработка железоглиноземистых техногенных отходов. Сталь, 1996, №6. С.77-88.
 9. **Логинов Ю.Н., Буркин С.П., Логинова И.В.** и др. Восстановительная плавка красных шламов глиноземного производства. Сталь, 1998, №8. С.74-77.
 10. **Матяш В.Г., Леонтьев Л.И., Кудинов Б.З.** О восстановлении окислов железа в красных шламах. В кн. "Подготовка и комплексная переработка металлургического сырья". Труды Института металлургии, вып.22, Свердловск, 1970. С.46-49.
 11. **Шморгуненко Н.С., Корнеев В.И.** Комплексная переработка и использование красных шламов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1982. 128с.
 12. **Пашенко А.А., Бакланов Г.М., Мясникова Е.А.** Новые цементы. Киев. Будевельник., 1978. - 220 с.
 13. **Шморгуненко Н.С., Корнеев В.И.** Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. - М.: Металлургия, 1982. - 129 с.
 14. **Allaire С.** Use of red mud for the produktionof aluminum reduction cell potlining refractories. // Light Metals 1992: Proc. Techn. Sess. TMS Light Metals Conun 121 st. TMS. Annu. Met. San Diego, Calif, March 1-5. 1992. Warrendade(Calif) 1991. С. 401 -406.
- Рукопис подано до редакції 22.03.14

УДК 622.33.002.68: 666.70

С.В. СЕМИРЯГИН, канд.техн.наук.

Донбасский государственный технический университет

Б.Н. ПИЛИПЕНКО, рук. группы, ООО «МАЙНИНГ ИНЖИНИРИНГ ЦЕНТР»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

Рассмотрены предпосылки использования отходов угледобычи и углеобогащения в качестве сырья для производства огнеупорных составов. На примере породного отвала, образованного после обогащения угля антрацитовой группы, показана возможность проведения агломерации без введения дополнительного топлива. Предложена технологическая схема производства шамотных огнеупоров из зольной части породных отвалов и терриконов.

Ключевые слова: агломерация, породный отвал, террикон, огнеупорные составы.

Из недр Украины ежегодно извлекается свыше 1,5 млрд т горной массы, из которой, после извлечения полезных компонентов, 60-70 % переводится в породные отвалы. Для размещения отвалов отводится ежегодно до 1,5-2,0 тыс. га сельскохозяйственных земель. В Украине в отвалах складировано более 20 млрд т горнопромышленных отходов, занимающих более 500 тыс. га земли.

Особенно остро стоит проблема утилизации техногенного сырья в индустриально развитом Донбассе, в структуре хозяйственного комплекса которого угольная промышленность является одной из ведущих отраслей. Специфика подземной добычи угля в Донбассе состоит в том, что на каждые 1000 т добытого угля приходится до 800 т пустой породы.

На территории Донбасса расположено свыше 1200 отвалов шахт (терриконов), площадь которых составляет 5 тыс. га, а с учетом санитарно-защитной зоны около 30 тыс. га. При этом ежегодный объем горной массы, выдаваемой в отвалы, составляет около 30 млн м³, а их общий объем в регионе превышает 2 млрд м³, что, безусловно, создает существенную экологическую напряженность [1].

Таким образом, проблема переработки породных отвалов обогатительных фабрик (ОФ) и терриконов угольных шахт является актуальной.