

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ
С ЦЕЛЮ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**д.т.н., проф. А. П. Приходько, к.т.н., доц. Н. С. Сторчай,
асп. А. Н. Гришко, асп. Е. А. Энвальт, асп. А. А. Сыщенко,
асс. А. А. Климентьева**

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»*

Актуальность проблемы. Проблема использования и ликвидации промышленных отходов существовала всегда, но в последние годы она возникла все в более острой форме. Известно, что, несмотря на некоторый упадок в промышленности, ежегодное накопление промотходов в Украине не уменьшилось, а сохранилось на уровне последних десятилетий советского периода [1].

По предварительным данным, на протяжении последних десятилетий, в Украине объемы образования отходов различных отраслей промышленности составляли около 1 млрд. т в год. Они складываются на площади около 160 тыс. га, зачастую занимая участки плодородных земель. В то же время с этими отходами связаны огромные ресурсы полезных ископаемых. Таким образом, проблема использования отходов должна решаться как с целью получения новых источников ценного минерального сырья, так и с целью ликвидации экологически вредных объектов, занимающих значительные площади плодородных земель [1].

В целом, в Украине учтено более 1500 объектов основных видов промышленных отходов, в том числе пять промышленных техногенных месторождений, более 600 потенциальных, остальные объекты - техногенные проявления полезных ископаемых. Но не смотря на это, уровень использования промотходов в Украине низкий – по отдельным регионам составляет от 5 до 20% (в среднем 8-10%), в то время как в индустриально развитых странах (США, Япония, Франция, Германия) отходы используются на уровне 80% [1].

Следует отметить, что большинство промотходов является минеральным сырьем полезных ископаемых, которое требуется в промышленности и в сельском хозяйстве. Так например, красные шламы - вторичный продукт, образуемый при переработке бокситов на глинозем. Они являются многотоннажными отходами производства, поскольку их выход зачастую превышает выход глинозема [2, 3].

Переработка бокситов на глинозём в Украине осуществляется на Запорожском алюминиевом комбинате и Николаевском глиноземном заводе. Из технологического процесса производства глинозема шлам во влажном виде перекачивается с помощью шламонасосных станций по магистральному шламопроводу в шламонакопитель [4].

На Запорожском алюминиевом комбинате (ЗАЛК) расположен законсервированный шламонакопитель объемом приблизительно 6 млн. м³, на Никола-

евском глиноземном заводе (НГЗ) – два шламонакопителя общим объемом более 20 млн. кубов [5].

Многолетнее хранение шламов не всегда безопасно, о чем свидетельствует произошедшая в октябре 2010 года авария на алюминиевом заводе в районе города Айка в Венгрии. Специалисты назвали ее одной из трёх крупнейших катастроф за последние 20-30 лет. Произошла она в результате частичного разрушения северно-западного угла резервуара отстойника, куда сливались отходы завода. В результате аварии было выброшено, в целом, более 1 млн. кубометров отходов алюминиевого производства. Высота волны красного шлама достигала двух метров. После аварии была опасность обрушения ослабленной стенки резервуара, что могло привести к дополнительному выбросу полмиллиона кубометров шлама [5].

Не смотря на то, что в Украине складирование красного шлама осуществляется в шламонакопителях не резервуарного типа, шлам постепенно высыхает и пылит, что и произошло недавно на Николаевском шламонакопителе. Это привело к ухудшению экологической обстановки близлежащих районов. Поэтому вопросы использования красных шламов остаются весьма **актуальными** на сегодняшний день.

Целью наших исследований является изучение красных шламов для их дальнейшего эффективного применения при производстве строительных материалов. Это позволит снизить стоимость и повысить долговечность материалов, а также повысить комплексность использования сырьевых ресурсов и будет способствовать улучшению экологической обстановки.

Анализ литературы. При переработке бокситов на глинозем образуются отходы в виде водных суспензий дисперсных частиц - красных шламов. Бокситы представляют собой горные породы, состоящие из гидроксидов алюминия, оксидов и гидроксидов железа, оксидов титана и минералов кремния. Качество бокситов характеризуется содержанием оксида алюминия и кремневым модулем (μ_{Si}) - отношение по массе содержащихся в них Al_2O_3 и SiO_2 . Чем выше содержание глинозема и ниже содержание кремнезема в боксите, т.е. чем больше кремневый модуль, тем выше качество боксита [4]. В зависимости от качества бокситов выбирают способ их переработки. Существует два основных способа производства глинозема из бокситов - это мокрый щелочной способ (способ Байера), спекательный способ, и, как производные от основных, комбинированные способы Байер-спекания. Высококачественные бокситы перерабатывают по мокрому способу. При снижении качества бокситов выгоднее переработку производить по способу спекания. Бокситы с повышенным содержанием вредных примесей перерабатывают комбинированным способом Байер-спекания [4,6].

При мокром щелочном способе (способе Байера) образуется байеровский или красный шлам, при способе высокотемпературного спекания образуется спекательный шлам или бурый, при сочетании этих двух способов – параллельно комбинированном или последовательно комбинированном способах Байер-спекания образуются смешанные байер-спекательные шламы [4]. Общепринятое название для всех видов – красные.

Мировое производство глинозема основано, главным образом, на способе

К. И. Байера [5,6]. Соответственно этой технологии боксит дробят, а затем размалывают в среде концентрированного щелочного раствора. Для более полного прехода оксида алюминия в раствор процесс выщелачивания осуществляется на небольших количествах извести. В результате образуется пульпа, которая состоит из раствора алюмината натрия и красного шлама. Затем шлам отделяют от раствора отстаиванием, транспортируют пневмотранспортом и сбрасывают на шламохранилища [5].

В процессе переработки бокситов на глинозем по способу Байера на каждую тонну глинозема получается более тонны отвального шлама, а в способе спекания - до 2,5 тонн [6].

Характерной особенностью красных шламов, полученных по способу Байера, является высокое содержание оксидов железа и алюминия, их химический состав находится в пределах (%): SiO_2 10-15; Al_2O_3 16-20; Fe_2O_3 38-42; CaO 5-15; TiO_2 4-6; Na_2O 6-8. Байеровский шлам Николаевского глиноземного завода считается самым высокожелезистым (содержание Fe_2O_3 по массе в разовых пробах доходит до 70 %). Спекательные шламы по химическому составу характеризуются повышенным содержанием CaO до 45%, содержанием Fe_2O_3 и Al_2O_3 составляет соответственно до 20% и до 10% [4].

Бокситовый шлам Запорожского алюминиевого комбината является отходом производства глинозема из бокситов по комбинированной Байер-спекательной схеме производства. Из технологического процесса шлам во влажном виде перекачивается по магистральному шламопроводу в шламонакопитель, где складировается. Шламонакопитель общей площадью 51,50 га расположен на расстоянии более 40 км от территории завода. Общее количество шлама, складированное с момента введения шламохранилища в эксплуатацию, составляет 6 млн. м^3 [7].

Сложный химико-минералогический состав шламов глиноземного производства обуславливает специфический характер твердения и область их применения [4].

В научно-исследовательских работах по переработке бокситовых шламов различаются два основных направления. К первому относится комплексная переработка сырья химическим или механическим способами с получением ряда ценных продуктов, а ко второму - использование шламов, как добавок при производстве различных видов строительных материалов [4].

Результаты исследований. На начальном этапе исследований был проведен рентгеноструктурный и дифференциально-термический анализ красных шламов НГЗ и ЗАЛК. Рентгеноструктурный качественный фазовый анализ (в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-8-94) исследуемых материалов осуществлялся сравнением межплоскостных расстояний $d_{\text{жс}}$ с соответствующими эталонными данными. Дифференциально-термический анализ в соответствии с ДСТУ Б А.1.1-7-94 выполнялся на дериватографе системы А. Эрдея, Ф. Паулика, И. Паулика. Для исследования готовились образцы размером $0,02 \times 0,02 \times 0,02$ м, которые после соответствующих технологических обработок измельчались в порошок требуемых навесок. Расшифровка осуществлялась по справочным литературным данным [8,9] и с данными картотеки JCPDS (международная база рентгеновских данных по всем известным фазам).

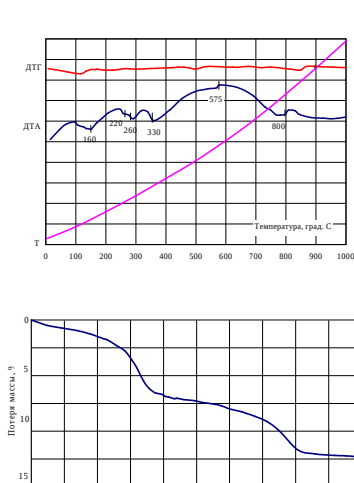


Рис. 1. Дериватограмма красного шлама Николаевского глиноземного комбината

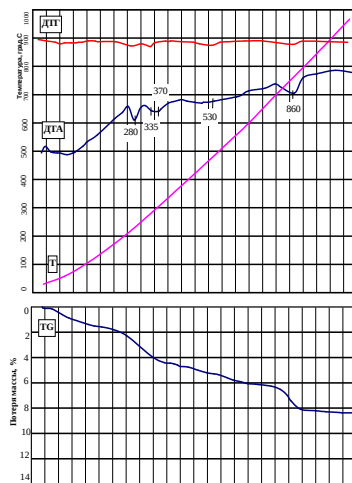


Рис. 2. Дериватограмма красного шлама Запорожского глиноземного комбината

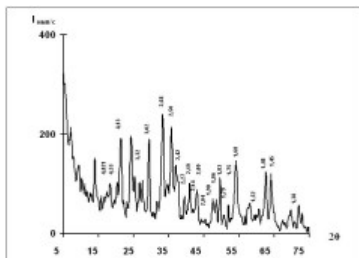


Рис. 3. Рентгенограмма красного шлама Николаевского глиноземного комбината

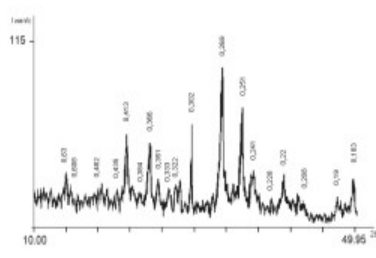


Рис. 4. Рентгенограмма красного шлама Запорожского глиноземного комбината

Результаты проведенного нами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа красного шлама Николаевского глиноземного комбината представлены на рис. 1 и 3. По полученным данным (рис. 1) было идентифицировано наличие следующих фаз:

- гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (d/n 0,268; 0,250; 0,219; 0,183; 0,168; 0,148; 0,145 нм); ДТА: (-) 678 °C (переход в маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сопровождающийся резко выраженными изменениями свойств, из-за наложения не виден);

- гетита (FeOOH) (d/n 0,269; 0,172 нм); ДТА: (-) 300 – 420 °C (дегидратация с переходом в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; после дегидратации происходит кристаллизация,

сопровождающаяся небольшим экзотермическим эффектом); (-) 680 °С (обратимое полиморфное превращение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);

- гидрагиллит (гиббсит) (d/n 0,482; 0,433; 0,245; 0,214; 0,204; 0,1798; 0,168; 0,145 нм); ДТА гидрагиллита (-) 250 – 300 °С (частичная дегидратация и образование семита); эндозффект (-) 500 – 550 (полная дегидратация семита) не виден из-за наложения эффекта по кварцу 575; (+) 800 °С (переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);.

- β -кварц низкотемпературная форма кварца с областью стабильного существования от обычной температуры и до 573 °С (d/n 0,334; 0,181; 0,153; 0,137 нм); ДТА (-) 573 °С (обратимое полиморфное превращение в α -кварц с теплотой инверсии 18,84 кДж/кг)

- CaCO_3 – карбонат кальция. Имеет три разновидности: кальцит, арагонит и фатерит. Наличие в пробе **кальцита** идентифицировалось по следующим дифракционным характеристикам (d/n 0,302; 0,227; 0,2088; 0,19; 0,186; 0,152 нм); ДТА: (-) 860 – 1100 °С (диссоциация на CaO и CO_2).

Результаты проведенного нами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа Запорожского красного шлама представлены на рис. 2 и 4. По данным рентгенограммы (рис. 2.) было идентифицировано наличие следующих фаз: магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ (d/n 0,253; 0,209; 0,174; 0,162 нм); гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (d/n 0,27; 0,253; 0,22; 0,17 нм); гетита $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (d/n 0,27; 0,245 нм); гидрограната $\text{C}_3\text{FSO}_5\text{H}_5$ (d/n 0,228; 0,209 нм); шамозита ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2(\text{Fe Mg})_3 (\text{O,OH})_6$ (d/n 0,435; 0,362; 0,181 нм); кальцита (d/n 0,305; 0,27 нм); гипса полугидратного $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (d/n 0,607; 0,302; 0,184 нм); трехкальциевого алюмината C_3A (d/n 0,269; 0,219; 0,1905; 0,155 нм).

Наличие данных фаз подтверждают результаты дифференциально-термического анализа, представленного на рис. 4. На кривой ДТА четко виден гетит $\alpha\text{-FeOOH}$. Кривая ДТА имеет эндотермический эффект, зависящий от размера частиц гетита. По данным В.С. Горшкова [8], этот эффект находится в пределах от 300 до 400 °С. При этом, наличие в пробе более крупных частиц сдвигает эффект в сторону высоких температур, при наличии мелких – в сторону низких температур. Обычно, после эндотермического пика кривая располагается немного выше основной линии, после гидратации гетита происходит кристаллизация остатка в гематит, сопровождаемая возникновением небольшого экзотермического эффекта [8].

Наличие магнетита видно в основании экзотермического эффекта в интервале 250...300 °С, на который накладывается эндотермический эффект связанный с дегидратацией.

Аморфные окислы железа $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ дают на кривой ДТА большой экзотермический эффект в диапазоне температур 250...300 °С.

Эндотермический эффект при температуре 860 °С характеризует наличие в шламе CaCO_3 .

Заводские данные химического состава за несколько лет свидетельствуют о постоянстве его состава. В наших исследованиях был использован высохший красный шлам, отобранный по берегам шламохранилища.

Вывод. Проведенный анализ исследований и публикаций показал возможность применения бокситового шлама в технологиях различных строительных материалов [4]. Эффективность использования шлама, в том или ином виде строительных материалов и изделий зависит от ряда факторов и, прежде всего, от его химического и минералогического состава. Шлам имеет специфический состав и является дешевым сырьем в нашем регионе.

Увеличение использования отходов производства позволит снизить стоимость и повысить долговечность, а также повысить комплексность использования сырьевых ресурсов и будет способствовать улучшению экологической обстановки.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Польской Ф. Р. Промышленные отходы – база ценных видов минерального сырья в Украине / Ф. Р. Польской, Ф. Г. Баклан, А. Д. Пилипчук // Мінеральні ресурси України. — 2002. — №4. — С. 46—47.
2. Лукин Н. А. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений филиала НАЗ-СУАЛ / Н. А. Лукин, И. А. Гаврилова // Цветные металлы. — 2004. — № 8. — С. 91—93.
3. Приходько А. П. Складирование отходов глиноземного производства / А. П. Приходько, Н. С. Сторчай // Вісник ПДАБА. — 2005. — №6. — С. 31.
4. Корнеев В. И. Красные шламы – свойства, складирование, применение / Корнеев В. И., Суус А. Г., Цеховой А. И. — М. : Металлургах, 1991. — 144 с.
5. Спасокукоцкий І. Етюд в багряних тонах / Іван Спасокукоцький // Українська технічна газета. — 2010. — №41. — С. 1, 13.
6. Лайнер А. И. Производство глинозема.: 2-е изд., перераб. и доп. / Премин И. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. — М. : Металлургия, 1978. — 344 с.
7. Соколовский Л. В. Научно-технические проблемы производства и применения ячеистого бетона в Республике Беларусь / Л. В. Соколовский // Белорусский строительный рынок. — 2004. — № 9, 10. — С. 2—3.
8. Горшков В.С. Термография строительных материалов. — М.: Издательство литературы по строительству, 1968. — 237с.
9. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. — М.: Высшая школа, 1981. — 333с.