

## ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ

І.В. Косогіна

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ  
kosogina@email.ua

*Отримано коагулянт на основі відходу глиноземних виробництв – «червоного шламу». Проведено аналіз нативних зразків «червоного шламу» та активованих сульфатною кислотою форм, встановлено їх фазовий і елементний склад. На основі аналізу отриманих даних визначено фізико-хімічні закономірності кислотної активації «червоних шламів» та умови отримання реагентів з «червоних шламів» з вираженими коагуляційними властивостями. Показано високу ефективність застосування модифікованого «червоного шламу» в якості коагулянту для очищення стічних вод від барвника «активний яскраво-блакитний КХ» концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>. Ступінь очищення досягає 95 %.*

*Ключові слова:* "червоний шлам", кислотна активація, стічні води, барвники, коагуляція.

### Вступ

В Україні існують потужні підприємства кольорової металургії, на яких щорічно утворюється до 1,5 млн. т відходів, а загальна кількість накопичених відходів, в тому числі, у вигляді шламів, сягає 20 млн. тон [1–3]. До таких підприємств належать, зокрема, Запорізький алюмінієвий комбінат (ЗАК), Дніпровський алюмінієвий завод (ДАЗ), Миколаївський глиноземний завод (МГЗ). Надзвичайну небезпеку становлять шламосховища цих підприємств, модернізація яких не проводилась вже багато років, а відходи майже не утилізуються [4].

«Червоний шлам», який утворюється на глиноземних виробництвах, є джерелом цінної вторинної сировини. В залежності від якості бокситу і особливостей його переробки утворений «червоний шлам» містить оксиди металів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, а також елементи-домішки Cu, Be, B, S, Co, Ga, Sc, La, Ce, Mo, Y, Ni [5].

Дослідження з використання «червоного шламу» для екстракційного вилучення з нього важких, кольорових, рідкоземельних металів та феруму мають розвиток, проте методи, що пропонуються, мають слабкі ознаки технологічності і рентабельності [6–10]. Додатки «червоного шламу» в сировинну шихту будівельних матеріалів (цемент, спеціальна цегла, кераміка, скло, пігменти тощо) не призводять до обіцяних покращень їх експлуатаційних якостей [11,12]. Оскільки реакційна здатність оксидних сполук в складі «червоного шламу» сприяє іммобілізації та адсорбції іонів важких металів, таких як Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> і Cd<sup>2+</sup>, з води та ґрунтів, тим самим знижуючи ступінь забруднення об'єктів дослідження, перспективним вважається використання «червоного шламу» для вилучення з води поліютантів різного походження [6,7]. «Червоний шлам» є перспективним реагентом водоочищення для видалення іонів токсичних та важких металів, неорганічних аніонів, таких як нітрати, фториди і фосфати, а також органічних барвників, в тому числі фенольних сполук [13–15]. Відомо, що фторид-іони добре сорбуються активованим оксидом алюмінію і залізовмісними матеріалами, такими як [Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)]·nH<sub>2</sub>O, гранульованим гідроксидом феруму Fe(OH)<sub>3</sub> і гетитом α-FeOOH, які є у складі «червоного шламу», тобто з відходів можна отримати реагент для вилучення поліютантів із забруднених вод [13–16]. «Червоний шлам» є відмінним абсорбентом для SO<sub>2</sub> [17]. Крім того, «червоний шлам» може також використовуватись як каталізатор в процесах гідрування та окиснення [18]. Однак, без ефективної активації нативного шламу одержати якісний продукт неможливо, а прийняттого методу активації ще не знайдено.

Отже, аналізуючи шляхи утилізації «червоного шламу», можна виділити основні перспективні напрямки: використання відходів глиноземних виробництв в якості вторинної сировини, а саме для зв'язування важких металів, барвників та сірковмісних сполук після кислотної активації «червоних шламів» та їх термообробки. Необхідність температурної активації та кислотної обробки «червоного шламу» пов'язана з фактом підвищення ефективності поглинання органічних поліютантів отриманим продуктом [16,19].

Оскільки «червоний шлам» МГЗ містить велику кількість феруму, його доцільно використовувати як сировину для отримання реагенту коагуляційного очищення води. Це забезпечить значну економію сировини, матеріалів, енергетичних ресурсів, зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище, а також забезпечить процеси водоочищення ефективним та недорогим коагулянтом.

## 2. Експериментальна частина

### 2.1. Матеріали

Об'єктом дослідження є відхід глиноземних виробництв – «червоний шлам», сульфатна кислота, модельні зразки стічних вод, забруднених барвником «активний яскраво-блакитний КХ» з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>.

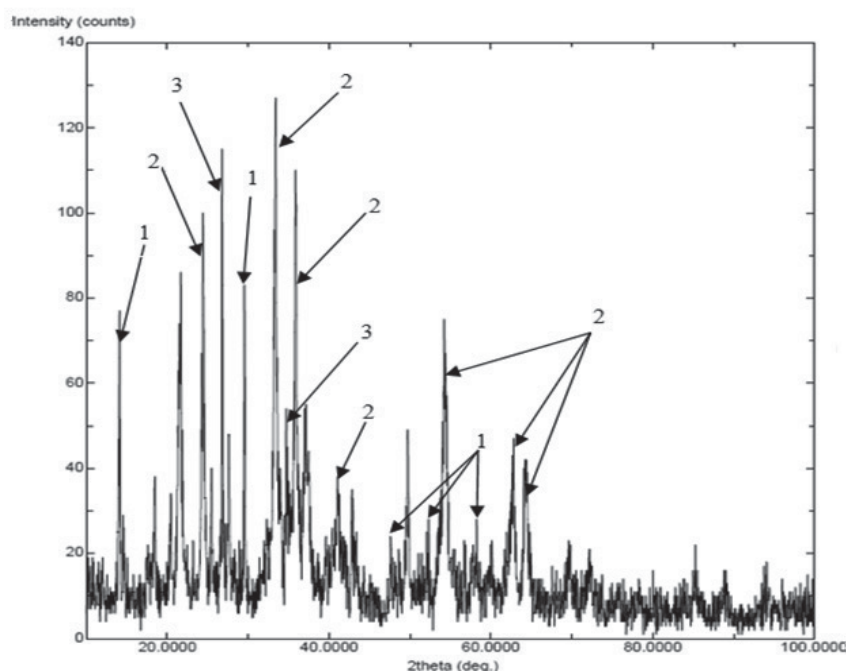
«Червоний шлам», що застосовувався в дослідженні, є побічним продуктом переробки бокситів методом Байера. Названа сировина, яку й переробляє МГЗ, складається з алюмінійвмісних сполук (гібсит, беміт, аморфні гідроксиди алюмінію) та сполук феруму (гетит, алюмогетит, гематит) і супутніх мінералів (каолініт, кварц, циркон, рутил, анатаз, пірит). Технологічна схема переробки бокситу включає подрібнення його у присутності концентрованого лужного розчину з додаванням гідроксиду кальцію. 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 сполучаються з розчиненим в лугах кремнеземом і створює нерозчинний у лугах гідроалюмосилікат натрію, який переходить до шламу. Мінерали титану, феруму і цирконію хімічно інертні в цих умовах і, відповідно, також потрапляють до шламу [20].

В процесі зберігання в шламі відбуваються зміни під впливом лужної технічної води (рН 11...13), а також оксиду вуглецю (IV) і кисню повітря. Хімічні перетворення в шламі значно активізуються з ростом температури повітря, яка у літні місяці може досягати 40 °С. Основні активні фази «червоного шламу» – гідросилікати кальцію (нозеан і канкриніт), які під впливом вуглекислого газу через 1...3 роки розкладаються на гідрокарбоалюмінат кальцію і аморфний кремнезем. На швидкість цього процесу впливає кількість кремнезему в гідросилікатах, який його сповільнює, і наявність ізоморфних домішок феруму і титану. При підвищеній температурі гідрокарбоалюмінат кальцію розкладається на карбонат кальцію і гідраргіліт. Алюмогетит і гематит у лежалому шламі практично не змінюються. Вагомим недоліком «червоного шламу», що ускладнює його використання, є висока вологість (до 80 %). Існуючі технології зневоднення шламу енерговитратні і малоефективні. Крім того, при розробці стандартів і технічних нормативів на шламопідготовку, транспортування і використання шламу слід враховувати, що при вологості 8...12 % сухий шлам зазнає дефляції (розпилюється).

В дослідженнях зразок нативного «червоного шламу» висушували впродовж 24 годин при температурі 105 °С для видалення залишків води. Склад шламу встановлювали рентгеноструктурним методом за допомогою універсального рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV (рис. 1).

Аналіз рентгенограм проводився на базовому програмному забезпеченні універсального рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV. Встановлено, що у нативних зразках «червоного шламу» присутні основні фази Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



1 – SiO<sub>2</sub>; 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рис.1. Рентгенограма «червоного шламу» МГЗ.

## 2.2 Методики

Для отримання коагулянту використовували кислотну активацію «червоного шламу» сульфатною кислотою концентрацією 20 %мас. Процес проводили за наступною методикою: наважку «червоного шламу» завантажували у термостійкий порцеляновий реактор, туди ж додавали розрахований об'єм сульфатної кислоти за різних співвідношень маси кислоти до маси «червоного шламу» (0,5:1; 1:1; 2:1). Температурний режим отримання твердого продукту змінювали в межах 100...350 °С за різної тривалості процесу від 15 до 60 хв. Активація «червоного шламу» за такого температурного режиму достатня для повного видалення вологи зі шламу та укрупнення частинок, що корелює з результатами комплексного термічного аналізу [21]. Отриманий продукт охолоджували, подрібнювали та проводили аналіз на вміст елементів (табл. 1) та вміст в ньому основних сульфатів (рис. 2).

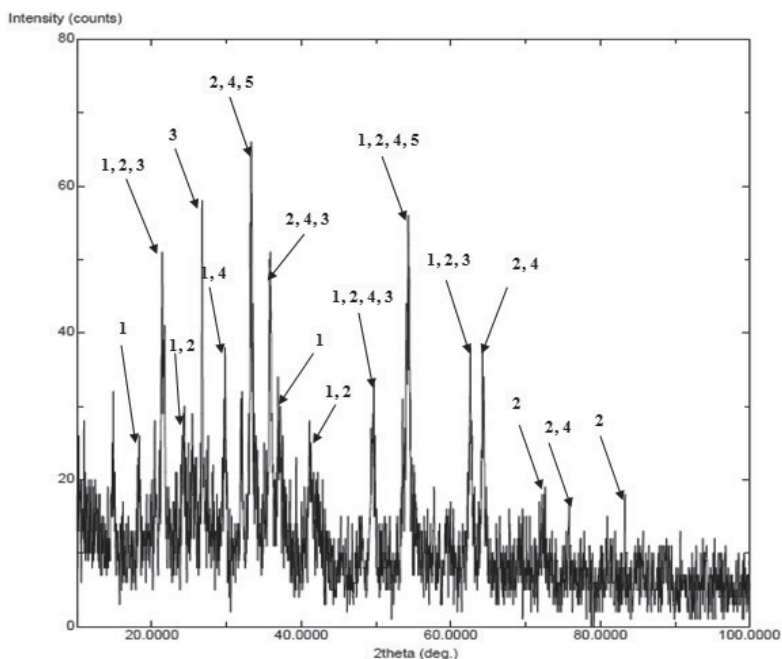
Таблиця 1 – Елементний склад (%мас.) зразків шламу

Елемент	Вихідний «червоний шлам»	«Червоний шлам», оброблений 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Al	5,7	3,3
Si	5,1	3,4
S	0,5	25,3
Cl	0,9	0,6
Ca	10,7	9,0
Ti	6,7	5,1
Cr	0,5	0,4
Fe	68,4	52,5
P	0,5	–

Механізм кислотної активації «червоного шламу» можна представити наступним чином:



При активації «червоного шламу» сульфатною кислотою відбувається часткове перетворення оксидів металів у основні сульфати, що підтверджується рентгенофазовим аналізом. Встановлено, що у зразку, обробленому 20 %-вою сульфатною кислотою, присутні  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  (рис. 2).



1 –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 –  $\text{FeSO}_4$ ; 3 –  $\text{SiO}_2$ ; 4 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 5 –  $\text{CaO}$

Рис. 2. Рентгенограма активованого шламу. Умови активації: температура 150 °С; масове співвідношення компонентів кислота (К): шлам (Ш) = 1:1; тривалість процесу 60 хв.

Аналізуючи результати, можна стверджувати, що отриманий продукт містить сульфати алюмінію та феруму і може бути використаний як коагулянт для очищення стічних вод від барвників.

### 3. Результати та обговорення

Коагуляційне очищення модельних зразків стічних вод з вмістом барвника «активний яскраво-блакитний КХ» 10 мг/дм<sup>3</sup> досліджувалось на синтезованому з «червоного шламу» порошкоподібному ферум- та алюмінійвмісному коагулянті. Доза отриманого коагулянту в усіх випадках становила 2 г/дм<sup>3</sup> стічної води. Коагуляційна обробка здійснювалася впродовж 60 хв. за рН 9...9,5.

На властивості коагулянту значно впливають умови його отримання, і одним з факторів є відношення маси кислоти до маси шламу (рис. 3). В результаті активації «червоного шламу» отримано три зразки коагулянту з різним масовим співвідношенням маси кислоти до маси шламу. Для спрощення сприймання введені умовні позначення отриманих зразків коагулянту: К-0,5 (К:Ш=0,5:1), К-1 (К:Ш=1:1), К-2 (К:Ш=2:1).

Досліджено, що надлишок кислоти при активації негативно впливає на якість отриманого К-2, оскільки він містить вільну кислоту, тому при внесенні його у воду спостерігається значне підкислення водного об'єкту; як наслідок, в технології водоочищення виникає потреба використання додаткової кількості лужного реагенту для підтримання рН на рівні 9...9,5. Встановлено, що зразок коагулянту, отриманий при відношенні маси кислоти до маси «червоного шламу» 1:1, є більш ефективними, оскільки при однаковій дозі коагулянту досягається вищий ступінь знебарвлення модельної води, забрудненої барвником «активний яскраво-блакитний КХ» із концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>, який складає 95 % (рис. 3).

Більш низька ефективність К-0,5 пов'язана з неповним переведенням оксидів в сольову форму, здатну до гідролізу.

Окрім масового співвідношення, суттєву роль на перетворення оксидів металів у гідроксо-сульфати відіграє температурний режим процесу активації (рис. 3). Зразки, що отримані за температури 100 °С, виявляють гірші коагуляційні властивості, що може бути пов'язано з недостатньою активацією «червоного шламу». Встановлено, що за температури 150 °С відбувається видалення фізично зв'язаної вологи і це дозволяє сконцентрувати зразок за цінними компонентами. Температура 350 °С – кінець вилучення хімічно зв'язаної вологи з «червоного шламу», що сприяє укрупненню частинок зразку.

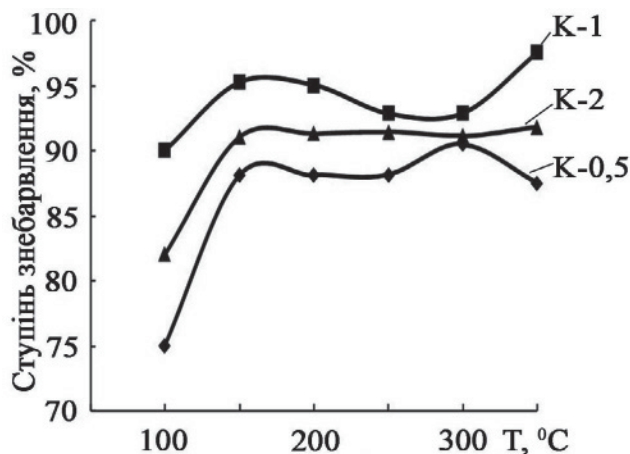


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення барвника зі стічних вод від температурного режиму активації «червоного шламу».

Досліджено вплив тривалості процесу кислотної активації на ефективність застосування отриманих зразків К-1 при очищенні стічних вод (рис. 4) та показано, що повне видалення вологи і концентрування зразка коагулянта за цінними компонентами відбувається у перші 15 хв. Збільшення часу термообробки майже не впливає на ефективність утвореного коагулянту.

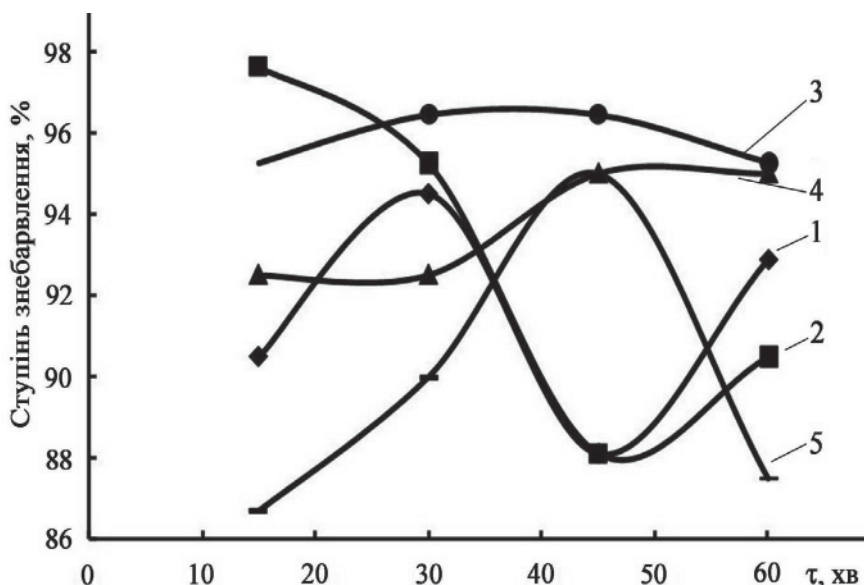


Рис. 4. Залежність ефективності використання коагуляційного реагенту від тривалості кислотної активації за температури термообробки, °С: 1 – 150; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300; 5 – 350.



Зниження ефективності при тривалості термообробки більше 45 хв. пов'язано з процесами агрегації та зміни фазового складу компонентів коагулянту, що призводить до зниження швидкості їх розчинення в процесі коагуляційного очищення водних об'єктів.

Встановлено, що отриманий за температури 250 °С К-1 є ефективним, оскільки він виявляє стабільно високі коагуляційні характеристики, що пов'язано з повнотою переходу оксидів алюмінію і феруму у сульфати та видаленням майже усієї вологи впродовж перших 15 хв. Ступінь очищення стічних вод від барвника з концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup> знаходиться на рівні 95 % і майже не залежить від тривалості кислотної активації .

### **Висновки**

Виявлено високу коагуляційну здатність отриманих з «червоних шламів» коагулянтів. Встановлено умови отримання коагулянту високої коагуляційної якості: температура активації «червоних шламів» 250°С, співвідношенні маси «червоного шламу» до маси сульфатної кислоти 1:1, тривалість процесу 15...30 хв.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНЫХ ПРОИЗВОДСТВ В ТЕХНОЛОГИИ ВОДООЧИСТКИ**

**И.В. Косогина**

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,  
г. Киев  
kosogina@email.ua

*Получен коагулянт на основе отходов глиноземных производств – «красного шлама». Проведен анализ образцов «красного шлама» и активированных серной кислотой форм, установлены их фазовый и элементный составы. На основе анализа полученных данных определены физико-химические закономерности кислотной активации «красных шламов» и условия получения реагентов из «красных шламов», которые имеют выраженные коагуляционные свойства. Показана высокая эффективность применения модифицированного «красного шлама» в качестве коагулянта для очистки сточных вод от красителя «активный ярко-голубой КХ» с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>. Степень очистки достигает 95 %.*

*Ключевые слова: "красный шлам", кислотная активация, сточные воды, красители, коагуляция*

## **PROSPECTS FOR THE USE OF WASTE ALUMINA PRODUCTION IN WATER TREATMENT TECHNOLOGY**

**Kosogina I.V.**

National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev, Ukraine  
kosogina@email.ua

*Coagulant was obtained from waste alumina production ("red mud"). The analysis of samples of "red mud" and activated with sulfuric acid forms, set their phase and elemental compositions. On the basis of analysis identified physical and chemical laws of acid activation of "red mud"; established the conditions for obtaining reagents from the "red mud", which are expressed coagulation properties. The high efficiency of the application of the modified "red mud" as a coagulant for wastewater from dye "active bright blue" with the concentration of 10 mg/dm<sup>3</sup>. The degree of purification is 95 %.*

*Keywords: "red mud", acid activation, wastewater, dyes, coagulation.*

## Список літератури

1. *Beresnevič P.V.* Ohrana okružaučej sredy pri ekspluatácii hvostohraniliš / P.V. Beresnevič, P.K. Kuzmenko, N.G. Neženceva.– M.: Nedra, 1993. – P. 123.
2. *Galperin A. M.* Tehnogennye massivy i ohrana okružaušej sredy / A.M. Galperin, V. Frester, H.Û. Šef. - 2-e izd. – M.: MGGU, 2001. – P. 534.
3. *Mazur V.A.* Ekologični problemi zemlerobstva / V.A. Mazur, V.I. Goršar, O.V. Konoplov.– K.: Centr naukovoï literaturi, 2010. – P. 456.
4. *Paškkevič M. A.* Tehnogennye massivy i ih vozdejstvie na okružaušuû sredu / M.A. Pašvevič – SPb.: SPGGI, 2000. – P. 230.
5. *Utkov V.A.* Promyšlennye sposoby pererabotki krasnyh šlamov / V.A. Utkov, V.V. Mešin, V.P. Lankin, V.G. Teslâ // Sostoânie, problemy i napravleniâ ispolzovaniâ v narodnom hozâjstve krasnogo šlama.- Nikolaev.: – 1999.– P. 11.
6. *Smirnov D.I.* The investigation of sulfuric acid sorption recovery of scandium and uranium from red mud of alumina production / D.I. Smirnov, V. Molchanova // Hydrometallurgy, 1997. – 45. – P. 249–259.
7. *Xue A.* The technological study and leaching kinetics of scandium from red mud (In Chinese) / A. Xue, X.H. Chen, X.N. Tang // Nonferrous Metals Extr. Metall. 2010, 2. – P. 51–53.
8. *Zhang, J.J.* Experimental investigation on leaching metals from red mud (In Chinese) / J.J. Zhang, Z.G. Deng, T.H. Xu // Light Metals 2005, 2. – P. 13–15.
9. *Wang K.Q.* Chen, C. Study of hydrochloric acid leaching scandium from red mud/ K.Q. Wang, Y.B. Yu, H. Wang // Chin. Rare Earths. – 2010, 31. – P. 95–98.
10. *Ahundogan H.S.* Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud / H.S. Ahundogan, S. Ahundogan, F. Tureen // Waste Manag. 2002, 22. – P. 357–363.
11. *Liang Z.Y.* The research on black glass decorative materials made from red mud/ Z.Y. Liang // Environ. Protect. Chem. Ind. – 1998, 18. – P. 50–51.
12. *Wu B. Zhang* The study of producing aerated-concrete blocks from red-mud (In Chinese) / D.C. Zhang, Z.Z. Zhang // China Resour. Compr. Util. – 2005, 6, – P. 29-31.
13. *Li Y.Z.* Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash/ Y.Z. Li // J. Hazard. Mater. – 2006, 137. – P. 374–383.
14. *Akay G.* Phosphate removal from water by red mud using crossflo-microfiltration / G. Akay, B. Keskinler, A. Cakiei // Water Res. – 1998, 32. – P. 717–726.
15. *Cengeloglu Y.* Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud/ Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz // Sep. Purif. Technol. 2002, 28. – P. 81–86.
16. *Namasivayam C.* Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud / C. Namasivayam, D.J.S.E. Arasi // Chemosphere. – 1997, 34, – P. 401–417.
17. *Chen Y.* The Performance Research on Absorbing SO<sub>2</sub> Waste Gas with Bayer Red Mud (In Chinese)/ Y. Chen, J.Q. Li, F. Huang // J. Guizhou Univ. Technol. Nat. Sci. Ed. 2007, 36, – P. 30–37.
18. *Shaobin Wang.* Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes / Wang Shaobin , H.M. Ang, M.O. Tadé // Chemosphere Volume 72, Issue 11, August 2008, – P. 1621–1635
19. *Wang S.B.* Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud / S.B. Wang, Y. Boyjoo; A. Choueib, Z.H. Zhu // Water Res.– 2005, 39, – P. 129–138.
20. *Korneev V.I.* Krasnye šlamy (svoystva, skladirovanie, primenenie) / V.I. Korneev, A.T. Suss, A. I. Cehovoj. - Moskva: Metallurgiâ, 1991.– P. 144.
21. *Chuan-sheng Wu.* Mineral Phase and Physical Properties of Red Mud Calcined at Different Temperatures» / Wu Chuan-sheng , Dong-yan // Journal of Nanomaterials, Vol. 2012 (2012), Article ID 628592, – P. 6.