



Металлургия и обогащение

УДК 615.035.4

АКТУАЛЬНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.Л.ТРУШКО, В.А.УТКОВ, В.Ю.БАЖИН

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

В алюминиевой промышленности к наибольшим по количеству отходам относятся красные шламы (КШ) – твердый остаток боксита после гидрохимической обработки и извлечения глинозема. Высокую актуальность их переработки показала экологическая катастрофа в Венгрии (2010 г.), где разрушилась ограждающая дамба шламохранилища и вязкая масса тонкодисперсного КШ разлилась на тысячах гектаров земли.

Риски повторения такой катастрофы возрастают из-за участившихся природных катаклизмов: землетрясений, ливневых дождей и наводнений, а также терактов. Поэтому предлагается исключить складирование КШ в шламохранилищах и организовать его отгрузку в транспортабельном виде на перерабатывающие комплексы.

В статье приведены результаты научных исследований и опыт комплексной переработки красных шламов в промышленных масштабах с получением новых видов товарной продукции.

Ключевые слова: красный шлам глиноземного производства, предупреждение экологической катастрофы, полная переработка, транспортабельность, товарная продукция, улучшение экологии и экономики предприятий потребителей

Как цитировать эту статью: Трушко В.Л. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства / В.Л.Трушко, В.А.Утков, В.Ю.Бажин // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547-553. DOI: 10.25515/PMI.2017.5.547

Введение. В алюминиевой промышленности к наибольшим по количеству отходам относятся красные шламы (КШ) – твердый остаток боксита после гидрохимической обработки и извлечения глинозема. В мире накоплено более 1,5 млрд т красных шламов. Каждое шламохранилище занимает 50-100 га земли высотой 30-50 м, вмещает десятки миллионов тонн высоковлажного (60-90 %) тонкодисперсного и пластичного материала. Высокую актуальность их переработки показала экологическая катастрофа в Венгрии (2010 г.). При разрушении ограждающей дамбы шламохранилища (рис.1) вязкая масса тонкодисперсного КШ с высокой влажностью (60-90 %) разлилась на тысячах гектаров земли. Погибли люди, под действием едкой щелочной подшламовой воды существенно пострадал животный и растительный мир, загрязнилась р.Дунай.

Риски повторения такой катастрофы возрастают из-за участившихся природных катаклизмов: землетрясений, ливневых дождей и наводнений, а также терактов. Но они могут быть полностью исключены путем замены складирования КШ его полной переработкой. Однако разработанные технологии переработки не реализуются ввиду отсутствия гарантий окупаемости инвестиций в строительство отгрузочных комплексов.

Обоснование инвестиций требует проведения представительных испытаний промышленных партий транспортабельного КШ на перерабатывающих комплексах.

Новое, так называемое «сухое складирование», не решает проблему. Влажность КШ остается на уровне 50-60 %. Возрастает запыленность окружающей среды. При влажности более 20-30 % этот материал нетранспортабелен: налипает на стенки вагонов, бункеров и конвейерную ленту, забивает перегрузки и питатели.



Рис.1. Экологическая катастрофа: прорыв ограждающей дамбы хранилища красного шлама в Венгрии (2010 г.)

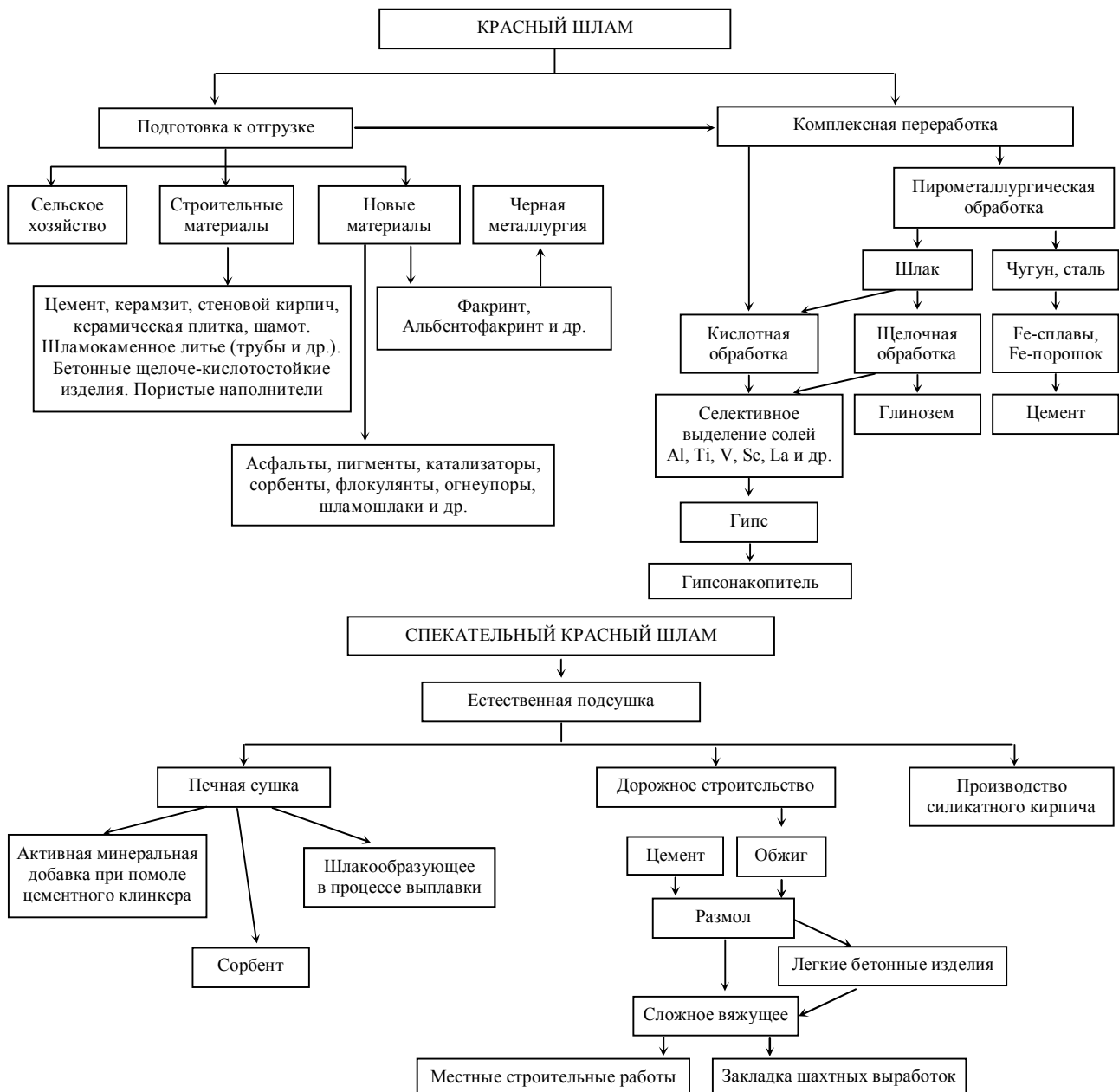


Рис.2. Наиболее перспективные и проверенные способы переработки красного шлама

На рис.2 приведены варианты переработки красных шламов, разработанные специалистами Горного университета, проверенные в последние годы [5, 7, 9-19] в опытно-заводских условиях с использованием малых проб КШ.

Испытанные варианты подготовки КШ для опытно-заводских испытаний. Вариант А. Получение песчанистого КШ, осаждающегося возле сливных патрубков шлама, расположенных по периметру шламохранилища. Преимуществами соответствующих наливных шламохранилищ является наращивание ограждающей дамбы без привозных материалов. Песчанистый шлам получается и с использованием гидроциклонов. Недосток этих шламов – непредставительность по химическому составу по сравнению с основной массой КШ.

Вариант Б. Получение более представительного КШ из начальных карт, оказавшихся вне границы общей намывной ограждающей дамбы шламохранилища. Со временем КШ небольших открытых карт подсыхает. В испытаниях его отбирали ковшем экскаватора, грузили в автосамосвалы и размещали небольшими штабелями на открытой площадке. Штабеля подвергали перевалкам. Через два года он терял влажность в среднем до транспортабельного состояния. Но внутри штабелей содержались комья высоковлажного КШ, затрудняющие его конвейерную транспортировку и промышленную дозировку.

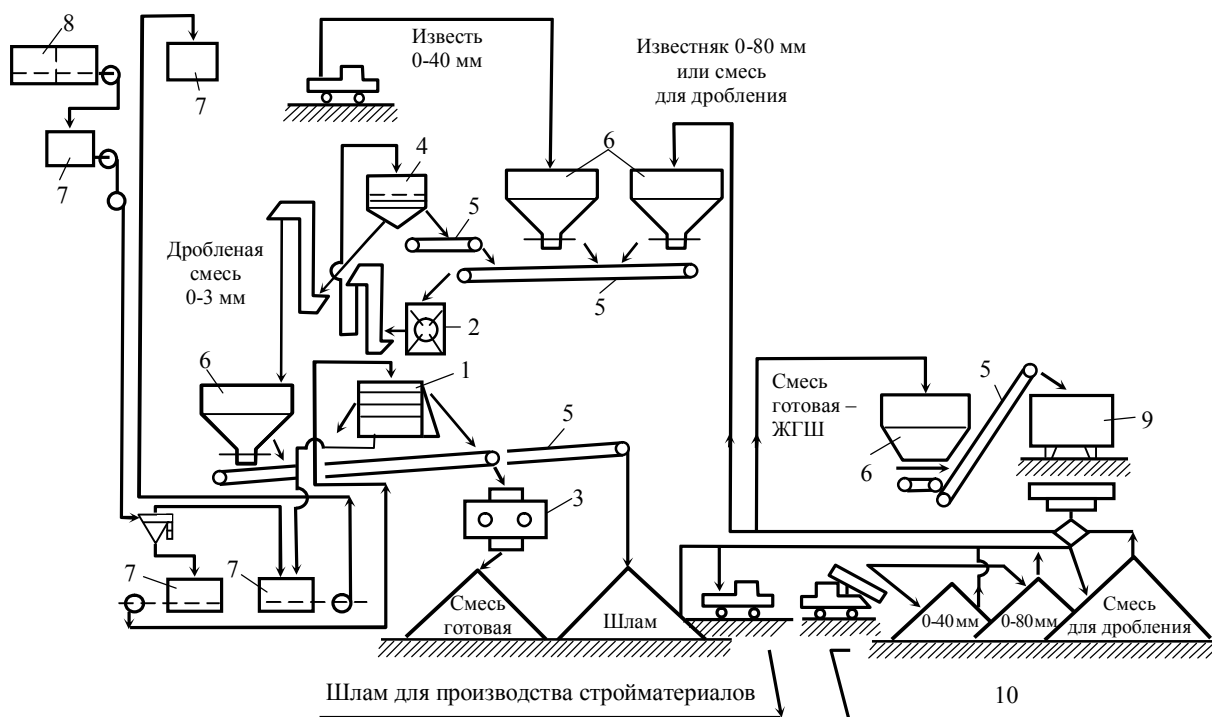


Рис.3. Аппаратурно-технологическая схема головной промышленной установки по получению транспортабельного товарного красного шлама производительностью более 20 тыс. т/год
1 – фильтр-пресс; 2 – дробилка; 3 – смеситель; 4 – грохот; 5 – конвейеры; 6 – бункеры; 7 – мешалки; 8 – промыватель глиноземного цеха; 9 – железнодорожный вагон; 10 – штабель

Вариант В. Получение КШ пропусканием через ленточный фильтр-пресс ФПАКМ-25. Получаемый кек КШ имел влажность около 25 % и обладал требуемыми транспортабельными свойствами.

Результаты позволили обосновать строительство промышленной установки ГПУ (рис.3) производительностью 20 тыс.т/год, а затем и отгрузочного комплекса, рассчитанного на полную мощность глиноземного завода.

Оценки испытанных вариантов переработки красных шламов. В зависимости от способа получения глинозема КШ могут быть байеровскими или спекательными. Первые для отгрузки требуют пресс-фильтрацию, вторые готовы к отгрузке без особой подготовки [9]. Химический состав (кроме РЗМ) и крупность КШ приведены в табл.1.

Таблица 1

Химический состав и крупность красных шламов

| Способ производства | Химический состав, % по массе | | | | | | Крупность, мкм |
|---------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------------|------|----------------|
| | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O + K ₂ O | ППП | |
| Байеровский | 42-55 | 5-8 | 12-17 | 8-13 | 4-9 | 6-10 | 0-0,05 |
| Спекательный | 20-25 | 16-20 | 8-10 | 37-42 | 2-3 | 4-5 | 0-10,00 |

Комплексная переработка. В составе красного шлама содержатся элементы практически всей таблицы Д.И. Менделеева. Поэтому появляется большое количество исследований, посвященных комплексной переработке КШ [5, 11-14, 16-19], особенно актуальных с извлечением РЗМ [7, 10]. За редким исключением [6] чаще всего для комплексной переработки применяются кислотные технологии, складирование отходов которых несовместимо со щелочными КШ. На глиноземных заводах принят замкнутый водооборот. Кислотные отвальные шламы требуют отдельных шламохранилищ, зачастую значительно объемнее по размерам пропорционально их образованию.

Большое внимание отечественные и зарубежные исследования уделяют восстановительной плавке КШ, которую можно организовывать на металлургических предприятиях черной метал-



Рис.4. Внешний вид промышленного комплекса по фильтрации красного шлама для отгрузки его потребителям

лургии. Имеется опыт выплавки качественного литейного чугуна. Образование саморассыпающегося белитового шлака позволяет производить по российскому опыту цементный клинкер со значительным сокращением расхода топлива и выброса парниковых газов (рис.4).

Установлено, что наиболее технологичен процесс восстановления железа из КШ в электропечах. Во вращающейся печи образуются трудноудаляемые настыли.

Термическое окускование красного шлама является одной из эффективных стадий его металлургической комплексной переработки. Изучение этого процесса проводили в лабораторных и промышленных условиях [1]. Агломерация КШ позволяет удалить из него более 50 % серы, фосфора и щелочей. Окускованный КШ выгодно использовать и при выплавке стали, заменяя минеральные ресурсы на железную руду, боксит и плавиковый шпат.

Использование красных шламов в черной металлургии. Около 50 % вещественной массы КШ представлены оксидом железа, поэтому логично рассмотрение возможности использования КШ в составе шихты для получения доменного агломерата. Однако нужно учитывать, что этот материал значительно уступает перерабатываемым железным рудам по содержанию железа. Его применение, бесспорно, снижает производительность доменных печей и увеличивает удельный расход кокса.

Новизна проделанной работы состоит в том, что указанный минус, как установлено нашими исследованиями, перекрывается плюсами от существенного упрочнения агломерата [8]. Обнаружена способность КШ предотвращать полиморфизм двухкальциевого силиката, находящегося в структуре агломератов. Он приводит к ликвидации разрушающих агломераты внутренних напряжений. Сокращение количества мелочи фракций 0-5 мм на 1 % способствует приросту производительности доменной печи тоже на 1 % с такой же по величине экономией дорогостоящего доменного кокса.

Кроме этого, выявлены вяжущие свойства КШ. Улучшается окомкование шихты и ее газопроницаемость. Повышается производительность агломерационных машин без капитальных затрат на 5-10 %. Если количество мелочи в агломератах сокращается на 3-5 %, а уменьшение содержания железа составляет в среднем около 0,5 %, то суммарная технологическая эффективность в доменном производстве составляет: по производству чугуна прирост 1,2-2,5 %, а по экономии доменного кокса – 1,5-1,8 %.

Технологическая эффективность использования КШ подтверждена 10 промышленными испытаниями 30 различных сырьевых вариантов (табл.2).

Таблица 2

Результаты использования КШ в агломерационном и доменном производствах

| Проведенные работы | КЭПИ | РПр, % | УмВМ, % (% отн.) | ЭкТТ, % |
|---|----------------|-----------|------------------|---------|
| Крупнолабораторные спекания на колосниковой решетке | Более 130 (21) | 8-15 | 3-5 (7-20) | 4-15 |
| Испытания на агломерационных фабриках | 8 (6) | 4-10 | 2-5 (8-16) | 8-12 |
| Гарантируемые показатели в агломерационном производстве | | 5-10 | 3-5 (10-15) | 8-10 |
| Испытания в доменном производстве | 4 (4) | 1,15-1,25 | 2-6 (8-16) | 1,2-1,8 |
| Гарантируемые показатели в доменном производстве | | 1,2-2,5 | 4-6 (12-17) | 1,5-1,8 |

Примечание. КЭПИ – количество экспериментов или промышленных испытаний (сырьевых вариантов); РПр – рост производительности; УмВМ – уменьшение выхода мелочи агломерата после испытаний на прочность; ЭкТТ – экономия технологического топлива.



Дополнительно определено, что ввод КШ в состав агломерационной шихты образует упрочняющую алюмоферритную связку агломератов и окатышей. Выход фракции 0-0,5 мм при нагреве и восстановлении агломератов и окатышей в доменных печах сокращается на 20-40 %. Вследствие этого уменьшаются потери железа с выносимой из доменных печей пылью и, соответственно, растет их производительность.

Важнейшей экономической частью проведенных промышленных испытаний является получение впервые в мировой практике на одном из крупнейших металлургических комбинатов согласованной взаимовыгодной отпускной цены за товарный КШ. Она компенсирует около 50 % стоимости исходного боксита и поэтому за 2-3 года окупает инвестиции, выделяемые на строительство отгрузочного комплекса.

Использование товарного КШ в черной металлургии наиболее перспективно для индустриально развитых стран (Германия, Китай, Россия, США, Швеция, Япония и др.).

Особенности использования красных шламов в производстве строительных материалов. Использование КШ в производстве цементного клинкера, шамота, керамзита и керамических изделий давно теоретически обосновано и широко известно в мировой практике (Венгрия, Германия, Индия, Украина, Югославия и др.). Шлам для этого забирают из заброшенных участков небольших шламонакопителей или с пляжных зон действующих.

Предпринимаются попытки производства и потребления специальных цветных декоративных или кислото- и щелочестойких бетонов для химических цехов и морских сооружений.

От получения обжигового строительного кирпича из сырьевой смеси, содержащей КШ, отказались из-за появления на поверхности кирпичей щелочных высолов, увеличения веса кирпича и соответственно транспортных расходов.

Изготовление кирпичей из КШ на цементной связке оказалось неудачным, поскольку построенные из них здания самопроизвольно разрушались от этtringитовой коррозии. Использование КШ, имеющего яркий красно-бурый цвет, в качестве красящего пигмента не получилось из-за низкой стойкости красок благодаря наличию в КШ щелочей и оксида кальция. Большие затраты на полную их отмывку заставляют возвращаться к традиционным материалам и технологиям.

Использование красных шламов для улучшения экологической обстановки. Выявлена способность КШ связывать тяжелые металлы, растворенные в промышленных сточных водах.

Установлена дезодорирующая способность КШ в контакте с животноводческими и птицеводческими органическими отходами и стоками.

Установлена достаточно высокая сорбционная емкость КШ при улавливании из промышленных газов ТЭЦ соединений серы и азота (без катализаторов) на основании опытно-промышленных испытаний (например, ТЭЦ-2 аглофабрики и сталеплавильного цеха «Северстали»).

Проведены лабораторные и промышленные испытания по использованию КШ при грануляции доменных шлаков. Содержание сероводорода на рабочей площадке гранбассейна удалось сократить на два порядка, при этом качество граншлака не ухудшается.

Соответствующим образом подготовленный КШ заменяет дорогостоящие известняк и известь при очистке от вредных примесей печных газов, ТЭЦ и котельных.

Эффективна замена большого количества извести красным шламом для обезвреживания загрязненных аварийных стоков и водоемов, при этом исключается выделение токсичной пыли при самопроизвольной гидротации извести и образование больших количеств парниковых газов, образующихся при её производстве.

Особенно практичен для решения этих задач КШ спекательного происхождения. Он транспортабелен без фильтрования. Это облегчает решение проблемы переработки этого отхода, в частности, заскладированного в г.Бокситогорске Ленинградской области (15 млн т). Уже разработаны ТУ на промышленное производство товарного КШ. Успешно проведены токсикологические исследования, радиационные и технологические испытания у большого количества потребителей.

Получение новых видов товарной продукции. Понятие «красный шлам» годится только для КШ, находящихся в шламохранилищах. Шлам – это суспензия – жидкое вещество со взвешенными тонкодисперсными частицами твердого тела.

Байеровский КШ, пригодный для использования в агломерационном производстве черной металлургии, получил рекламное товарное название «Факринт» – ферроалюмокальциевый реагент – интенсификатор процесса спекания.



Для производства железорудных окатышей родственным назван материал «Альтбентофакринт» – заменитель природного дорогостоящего бентонита. В отличие от факринта у него имеются конкуренты. Это привычный бентонит и новые – органические вяжущие. Преимущество их – значительно меньший удельный расход. Но недостатки чрезвычайно важны: неспособность повышать механическую и горячую прочность окатышей и высокая стоимость. Природный бентонит дороже, чем КШ в 4-5 раз. Кроме этого, он содержит в 6-8 раз меньше железа и почти в 10 раз больше ненужного оксида кремния.

Применение КШ в многообразных экологических целях позволяет выпустить серию конкретных названий от коренного «Фралсорбент». Заменяя им дорогостоящие известняк и известь, можно получать прибыль до 100 долларов за тонну.

Используя КШ, можно получать дезодорированное минеральное комплексное гранулированное удобрение «УМОДКгр». Разработаны технологии их получения для введения в почвы с использованием существующей техники.

Для спекательного КШ обосновано товарное название «Шлак гранулированный универсальный» (ШГУ), имеющий минимальные тарифы на железнодорожные перевозки. Расширение номенклатуры товарной продукции может быть достигнуто при совместной работе с заинтересованными организациями [2].

Выводы

1. Переработка красных шламов снимает риски возникновения крупных экологических катастроф на глиноземных заводах и их окрестностях.

2. Санкт-Петербургский горный университет имеет практический опыт и технологии экологически и экономически эффективной полной переработки бокситовых отвальных красных шламов для глиноземных заводов.

3. Наиболее сложными являются работы по обоснованию окупаемости инвестиций для строительства отгрузочных комплексов, включающие организацию и успешное проведение представительных промышленных испытаний новых технологий получения и применения товарных видов красных шламов у потребителей.

4. Потребители КШ, используя новые технологии, получают экономический эффект за счет экономии минерального сырья и технологического топлива, а также сокращая выбросы парниковых газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агломерационное спекание красных шламов / А.А.Беседин, В.А.Утков, В.Н.Бричкин, В.М.Сизяков // Обогащение руд. 2014. № 2. Р. 28-31.
2. Алексеев А.И. Комплексная переработка апатитнефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. 2015. Т.215. С. 75-83.
3. Исследование обогащенных красных шламов при производстве высокоофлюсованных агломератов с целью дальнейшей их переработки в доменных печах / Е.В.Братыгин, Г.И.Газалева, Е.Г.Дмитриева, Я.И.Калугин // Металлургия – ИНТЕХЭКО – 2012: Сб. докладов Пятой международной конференции. М., 2012. С.63-67.
4. Критерии возможности переработки красных шламов как техногенного сырья / И.И.Ребрик, В.А.Утков, В.И.Смола, В.М.Сизяков // Экология и промышленность России. 2008, ноябрь. С. 26-28.
5. Патент № 2245371 РФ. Способ переработки красного шлама глиноземного производства / Е.А.Коршунов, С.П.Буркин, Ю.Н.Логинов, И.В.Логинова, Е.А.Андрюкова, В.С.Третьяков. Опубл.12.04.2005. Бюл. № 32.
6. Патент № 2483131 РФ. Способ получения оксида скандия из красного шлама / И.Н.Пягай, С.П.Яценко, Л.А.Пасечник. Опубл. 27.05.2013. Бюл. № 15.
7. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов / Г.Н.Кожевников, А.Г.Водопьянов, В.А.Паньков, Б.К.Кузьмин // Цветные металлы. 2013. № 12. С.36-38.
8. Утков В.А. Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама / В.А.Утков, Л.И.Леонтьев // Сталь. 2005. № 9. С. 2-4.
9. Утков В.А. Переработка отвальных шламов в качестве элемента высокотехнологичной малоотходной технологии производства глинозема из бокситов и нефелинов // Техничко-экономический вестник РУСАЛа. 2007. Вып.18. С. 51-56.
10. 20 лет НГЗ // Научно-техническая конференция: Сб. научных докладов / Николаевский глиноземный завод. Николаев, 2000. 177 с.
11. Atasoy A. The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties // J. Therm. Anal. Calor. 2007. Vol. 90. № 1. P.153-158.



12. *Ercag E.* Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron / E.Ercag, R.Apak // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997. Vol.70. № 3. P.241-246.
13. *Horvath G.* Red Mud Smelting Experiments // *Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae.* 1974. Vol.79. № 3-4. P.413-449.
14. *Jamieson E.* Magnetic separation of Red Sand to produce value / E.Jamieson, A.Jones, D.Cooling et al. // *Min. Eng.* 2006. Vol. 19. № 15. P. 1603-1607.
15. *Klauber Craig.* Review of Bauxite Residue «Re-use» Options / Craig Klauber, Markus Gräfe, Greg Power // CSIRO-2009. Document DMR-3609. USA, Los Angeles, 2009. 66 p.
16. *Mishra B.* Recovery of value-added products from red mud / B.Mishra, A.Staley, D.Kirkpatrick // *Min. Metallurg. Process.* 2002. Vol.19. № 2. P. 87-94.
17. *Piga L.* Recovering metals from red mud generated during alumina production / L.Piga, F.Pochetti, L.Stoppa // *J. Metals.* 1993. Vol. 45. № 11. P. 54-59.
18. *Paradis –* Application of Alcans deep bed thickener technology // *Travaux ICSOBA.* Milan, 1997. Vol.24. P. 82-89.
19. *Paramguru R.* Trends in red mud utilization – A review / R.Paramguru, P.Rath, V.Misra // *Min. Process. Extract. Metall. Rev.* 2005. Vol. 26. № 1. P.1-29.

Авторы: **В.Л.Трушко**, д-р техн. наук, профессор, проректор по научной работе, trushko@spti.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **В.А.Утков**, д-р техн. наук, профессор, utkovva@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **В.Ю.Бажин**, д-р техн. наук, профессор, декан, bazhin-alfoil@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья принята к публикации 17.07.2017.