

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи магістра

рівень вищої освіти _____ другий (магістерський) рівень _____
(другий (магістерський) рівень)

на тему _____ Технологічні особливості комплексної переробки _____
відходів глиноземного виробництва _____

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-мчм-д

_____ Жмурков П. В. _____

(ПІБ)

(підпис)

спеціальності

_____ 136 Металургія _____

(шифр і назва)

спеціалізація

_____ (шифр і назва)

освітньо-професійна програма

_____ Металургія кольорових металів _____

(шифр і назва)

Керівник _____ Воляр Р. М. _____

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент _____ Белоконь Ю. О. _____

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Запоріжжя – 2023 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма металургія чорних металів
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри МТЕТБ
Ю.О. Бєлоконь

“ ” 2023 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Жмурков Павло Володимирович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) Технологічні особливості комплексної переробки відходів глиноземного виробництва

керівник роботи (проекту) Воляр Роман Миколайович к.т.н, доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “09” 10 2023 року № 1581-с
(попередній наказ від 01.05.2023 р. № 632-с)

2. Строк подання студентом роботи (проекта) 01.12.2023

3. Вихідні дані до роботи (проекту) Визначення можливості нейтралізації червоного шламу Миколаївського глиноземного заводу діоксидом вуглецю у складі відхідних газів допоміжних виробництв та термічного відновлення його окремих компонентів

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Аналітична частина. Методика дослідження, Дослідницька частина, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Презентаційний матеріал 22 слайди (на 22 сторінках)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата
		завдання прийняв
<i>Літературний огляд</i>	<i>Воляр Р.М, доцент</i>	
<i>Розрахунково-дослідницька частина</i>	<i>Воляр Р.М, доцент</i>	
<i>Індивідуальне завдання</i>	<i>Воляр Р.М, доцент</i>	
<i>Охорона праці та техногенна безпека</i>	<i>Воляр Р.М, доцент</i>	
<i>Нормоконтроль</i>	<i>Бєлоконь Ю.О. завідувач кафедри</i>	

7. Дата видачі завдання 07.05.2023

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	<i>Вступ</i>	<i>30.11.2023</i>	
2	<i>Реферат</i>	<i>30.11.2023</i>	
3	<i>Розділ 1</i>	<i>30.06.2023</i>	
4	<i>Розділ 2</i>	<i>19.11.2023</i>	
4	<i>Розділ 3</i>	<i>26.11.2023</i>	
5	<i>Розділ 4</i>	<i>30.11.2023</i>	
6	<i>Висновки</i>	<i>30.11.2023</i>	

Студент

_____ П.В. Жмурков
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)

_____ Р.М. Воляр
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи магістра: 102 с., 18 рис., 13 табл., 118 джерел, 2 додатки, 3 публікації.

Об'єкт дослідження – відходи, що утворюються в процесі отримання глинозему за способом Байєра.

Предмет дослідження – способи переробки та утилізації червоного шламу, недопалу вапняку та зниження викидів вуглекислого газу.

Мета роботи – проаналізувати технологію виробництва глинозему на Миколаївському глиноземному заводі, визначити характеристики виробничих відходів, визначити можливість нейтралізації червоного шламу Миколаївського глиноземного заводу діоксидом вуглецю у складі відхідних газів допоміжних виробництв та термічного відновлення його окремих компонентів.

Методи дослідження – аналітичний аналіз, хімічний аналіз, рентгено-спектральний аналіз, титрометричний аналіз, гравіметричний аналіз; дослідження взаємодії підшламової води та підшламової пульпи з вуглекислим газом; дослідження термічного відновлення залізовмісних з'єднань, що входять до складу червоного шламу.

Проведено аналіз способів обробки залишків бокситів, запропонованих різними авторами у попередні роки, визначені перспективні напрямки за якими проведено низку досліджень в умовах реального технологічного процесу.

Результати, що було отримано за першим напрямом досліджень показують можливість поглинання газоподібного CO_2 підшламовою водою з утворенням карбонату натрію Na_2CO_3 . Фактичний ступінь засвоєння CO_2 за результатами експерименту становив 20 – 50 % або 500 – 1250 т CO_2 на рік.

Результати роботи можуть бути використані при плануванні та проведенні подальших досліджень за напрямом.

ГЛИНОЗЕМ, МЕТОД БАЙЄРА, БОКСИТ, ЧЕРВОНІЙ ШЛАМ, ШЛАМОСХОВИЩЕ, ВАПНО, НЕДОПАЛ, МЕТАЛОВМІСНА СИРОВИНА, ТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ, НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ, ВУГЛЕЦЕВИЙ СЛІД

ABSTRACT

Explanatory note to the Master's thesis: 102 pp., 18 figures, 13 tables, 118 sources, 2 appendices, 3 publications.

The object of the research is the waste generated in the process of obtaining alumina according to Bayer's method.

The subject of the research is methods of processing and utilization of red mud, unburnt limestone and reducing carbon dioxide emissions.

The purpose of the work is to analyze the technology of alumina production at the Mykolaiv Alumina Plant, to determine the characteristics of production waste, to determine the possibility of neutralizing the red sludge of the Mykolaiv Alumina Plant with carbon dioxide as part of the waste gases of auxiliary productions and thermal recovery of its individual components.

Research methods – analytical analysis, chemical analysis, X-ray spectral analysis, titrimetric analysis, gravimetric analysis; research on the interaction of subsludge water and subsludge pulp with carbon dioxide; study of thermal recovery of iron-containing compounds included in the composition of red mud.

An analysis of methods of bauxite residue processing proposed by various authors in previous years was carried out, promising directions were determined, according to which a number of studies were carried out in the conditions of a real technological process.

The results obtained in the first direction of research show the possibility of absorption of gaseous CO_2 by subsludge water with the formation of sodium carbonate Na_2CO_3 . The actual degree of absorption of CO_2 according to the results of the experiment was 20 – 50 % or 500 – 1250 tons of CO_2 per year.

The results of the work can be used in planning and conducting further research in the direction.

ALUMINA, BAYER METHOD, BAUXITE, RED MUD, MUD LANDFILL, LIME, FINAL FIREWORK, METALLIC RAW MATERIALS, THERMAL RECOVERY, NEUTRALIZATION, CARBON FOOTPRINT

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Аналітична частина.....	10
1.1 Виробництво глинозему за способом Байєра.....	10
1.2 Відходи глиноземного виробництва.....	16
1.2.1 Загальна характеристика, утворення та склад червоних шламів	16
1.2.2 Екологічна небезпека та місця зберігання.....	20
1.2.3 Застосування червоних шламів у різних галузях.....	22
1.3 Відходи допоміжних виробництв.....	26
1.4 Способи переробки відходів глиноземних заводів.....	27
2 Методика дослідження.....	39
2.1 Методика визначення вмісту вологи в червоних шламах.....	39
2.2 Методика визначення ВПП у червоних шламах.....	42
2.3 Рентгено-спектральний аналіз шламів та бокситів.....	45
2.4 Методика визначення вмісту Na ₂ O в шламах.....	52
2.5 Методика визначення щільності шламів та пульп.....	57
3 Дослідницька частина.....	60
3.1 Дослідження процесу нейтралізації червоного шламу відхідними газами допоміжних виробництв.....	60
3.2 Дослідження можливості термічного відновлення окремих компонентів червоного шламу.....	68
3.3 Дослідження властивостей недопалу, що утворюється на виробництві вапна для технологічних потреб.....	72
3.4 Напрями вдосконалення існуючої технології утилізації відходів виробництва ТОВ «МГЗ» та розробки технології їх обробки.....	74
4 Охорона праці та техногенна безпека.....	76
4.1 Правила техніки безпеки під час роботи в лабораторії.....	76
4.2 Перша долікарська допомога	79
Висновки.....	80
Перелік джерел посилання.....	82
Додаток А. Тези на Всеукраїнську науково-технічну конференцію студентів і молодих учених «Молода академія 2023».....	94
Додаток Б. Тези на III Всеукраїнську науково-практичну конференцію за участю молодих науковців «Актуальні питання сталого науково-технічного розвитку регіонів України».....	97

ВСТУП

Сучасна алюмінієва галузь зазнає швидкоплинного розвитку, оскільки алюміній є одним з найбільш затребуваних металів у найрізноманітніших галузях нашого життя, що має такі корисні властивості, як легкість та міцність, корозійна стійкість, висока електропровідність, пластичність і здатність до лиття та формовки. Сфера використання цього металу постійно розширюється, особливо у напрямку застосування нових матеріалів та сплавів.

Обсяги виробництва та попит на алюміній зростають щороку.

Основна частка металічного алюмінію сьогодні виробляється з глинозему – оксиду алюмінію Al_2O_3 , який отримують переважно за методом Байєра з бокситової сировини.

Частка глинозему, що виробляється за способом Байєра сьогодні складає більше 90 % від загального світового обсягу виробництва глинозему.

Одним з приблизно 60 працюючих сьогодні підприємств, що використовує дану технологію є ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» – єдиний виробник глинозему в Україні та другий за виробничою потужністю в Європі.

Нажаль отримання основного продукту супроводжується утворенням великої кількості відходів та викидів.

Найбільшою проблемою у виробництві глинозему за методом Байєра є утворення червоного шламу – залишку від бокситів, кількість якого може вдвічі перевищувати об'єм глинозему. Це призводить до необхідності будувати, технічно облаштовувати спеціальні шламосховища, що займають десятки гектарів землі. Крім того шламосховища потребують постійного нагляду, щоб уникнути потрапляння шламу в зовнішнє середовище, та можливої техногенної катастрофи.

Враховуючи потенційні ризики, що пов'язані з експлуатацією шламонакопичувачів та зважаючи на наявність у складі червоного шламу великої кількості залізо- та алюмінієвмісних речовин, а також певної кількості таких цінних компонентів, як, наприклад, рідкоземельні метали, цей матеріал слід розглядати ще й як потенційну металургійну сировину недалекого майбутнього.

Попит на той чи інший тип сировини для виробництва або будівництва визначає собівартість її переробки з використанням доступних технологій. Тому сьогоднішній попит на червоний шлам як сировину для металургійного виробництва або компонентів будівельних чи інших матеріалів на сьогоднішній день є низьким та не дозволяє відмовитись від його складування та зберігання. Але ситуація з доступністю та вартістю традиційних видів сировини поступово змінюється, рудні родовища поступово збіднюються, що неодмінно призведе до зросту попиту на альтернативну сировину.

По мірі зростання сфери використання та попиту на відходи глиноземного виробництва буде утворюватися конкуренція між їх виробниками, адже склад відходів неоднаковий, що зумовлено якістю бокситів, що перероблюються та технологічними можливостями кожного окремого підприємства. Тому вже зараз постає питання поліпшення властивостей цієї перспективної сировини, щоб зробити її більш привабливою для існуючих та потенційних споживачів.

Мета роботи – проаналізувати технологію виробництва ТОВ «МГЗ» та визначити стан питання утилізації промислових відходів.

Завдання дослідження:

1. Проаналізувати склад червоного шламу як основного відходу виробництва.
2. Проаналізувати технологію його утворення, транспортування та зберігання.
3. Експериментально дослідити процес нейтралізації червоного шламу для зниження показника рН.
4. Експериментально дослідити можливість відновлення окремих компонентів червоного шламу.

Об'єкт дослідження – шламосховища Миколаївського глиноземного заводу.

Предмет дослідження – здатність червоного шламу МГЗ до хімічної нейтралізації та часткового відновлення.

Наукова новизна:

Експериментальними дослідженнями підтверджена можливість хімічної нейтралізації червоного шламу безпосередньо в рамках технологічного процесу. Та оцінено кількість компонентів, що можна відновити термічним способом.

Практичне значення:

1. Визначено хімічний та мінералогічний склад червоного шламу, який зберігається на шламосховищах Миколаївського глиноземного заводу.
2. Проведені дослід з нейтралізації червоного шламу за допомогою вуглекислого газу, що входить до складу відхідних газів ТЕЦ та шахтних печей обпалу вапняку довели можливість зниження їдкості до $\text{pH} < 10$.
3. Показано можливість застосування недопалу вапна та його утилізації разом із червоним шламом для вирішення проблеми його накопичення та пиління.
4. Визначені напрями подальших досліджень з переробки червоних шлаків.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Виробництво глинозему за способом Байєра

Процес Байєра було винайдено та запатентовано у 1887 році австрійським вченим Карлом Йозефом Байєром.

На виробництво однієї тони оксиду алюмінію або глинозему (Al_2O_3) витрачається від 2 до 3 т бокситів [1, 2].

Приблизно 90 % світового виробництва глинозему з бокситів, що складає близько 90 млн т, використовується для виробництва первинного алюмінію [1].

Глиноземні підприємства, як правило, розташовані поблизу бокситових родовищ та/або портів для ефективного доставлення сировини від постачальників та транспортування товарної продукції до споживачів.

Металургійний глинозем використовується для виробництва металевого алюмінію за допомогою процесу електролізу.

Він також знаходить застосування в таких сферах, як виробництво промислової та медичної кераміки, абразивів, вогнетривів, пігментів, косметики, а також у фармацевтичній галузі [2].

Метод Байєра є найбільш економічним способом отримання металургійного глинозему з бокситів, хоча вимагає використання бокситів високої якості з низьким вмістом шкідливих компонентів. Саме цим зумовлена його популярність у світі.

Інші способи отримання глинозему з металевих руд є менш поширеними у світі у зв'язку з порівняно високою собівартістю виробництва. Вони зазвичай використовуються за умов відсутності або суттєвої обмеженості доступу до якісної бокситової сировини та наявності натомість можливості використання дешевих енергоресурсів.

В Україні єдиним на сьогоднішній день підприємством-виробником глинозему є ТОВ «Миколаївський глиноземний завод», річна виробнича потужність якого у 2020 році перевищила 1,7 млн т [3]. МГЗ є другим глиноземним заводом за обсягом виробництва в Європі, після ірландського Aughinish Alumina (1,9 млн т/рік) [4].

Технологічний процес підприємств, які виробляють глинозем з бокситової сировини за способом Байєра, включає наступні етапи:

1) Мокрий помел

Боксит подрібнюють у міцному лужному розчині, зменшуючи розмір частинок і збільшуючи доступну площу поверхні для стадії вилуговування. Вапно та «оборотний розчин» (каустичний луг, що повертається зі стадії випарювання) додають у кульові млини, щоб отримати суспензію, яку можна перекачувати.

2) Знекремнювання

Боксити з високим вмістом кремнезему (SiO_2) проходять процес видалення цієї домішки. Кремнезем може спричинити проблеми з утворенням накипу та якістю кінцевого продукту.

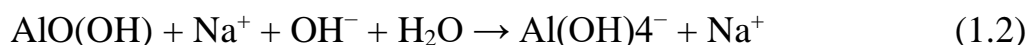
3) Автоклавне вилуговування

Гарячий розчин каустичного лугу (NaOH) використовується для розчинення алюмінійвмісних мінералів у бокситах (гіббсит, беміт і діаспор) з утворенням перенасиченого розчину алюмінату натрію або «алюмінатного розчину» за реакціями (1, 2).

Гібсит:



Беміт і діаспор:



Умови в реакторі (концентрація каустичної речовини, температура і тиск) встановлюються відповідно до властивостей бокситової руди. Руди з високим вмістом гіббситу можна переробляти при $140\text{ }^\circ\text{C}$, тоді як для бемітових бокситів потрібна температура від 200 до $280\text{ }^\circ\text{C}$. Тиск не є важливим для процесу як такого,

але визначається тиском пари у процесі. При температурі 240 °С тиск становить приблизно 3,5 МПа.

Потім отриману суспензію (варену пульпу) розбавляють та охолоджують у серії спеціальних резервуарів приблизно до 106 °С при атмосферному тиску. На деяких глиноземних заводах на стадії високотемпературного вилуговування пульпу з високоякісних (тригідратних) бокситів подають одразу на кінцеву стадію вилуговування для підвищення продуктивності. Цей процес називається «підсолодження» та призначений для зменшення питомого споживання енергії на тону продукції.

Хоча більш високі температури часто є теоретично вигідними, існує кілька потенційних недоліків, включаючи можливість розчинення в їдкому розчині інших оксидів, крім оксиду алюмінію.

4) Згущення та промивання

Перший етап освітлення алюмінатних розчинів на цій виробничій ділянці полягає у відділенні твердих частинок (залишок бокситу) від концентрованого розчину (алюмінат натрію залишається в розчині) шляхом відстоювання. Для сприяння процесу седиментації додаються спеціальні хімічні добавки (флокулянти). Залишок бокситу (червоний шлам) опускається на дно відстійників (згущувачів), звідки перекачується до промивачів, де проходить серію етапів промивання для відновлення каустичного лугу, який повторно використовується в процесі вилуговування.

Подальше очищення алюмінатного розчину від бокситового залишку виконується за допомогою серії фільтрів. Мета даних фільтрів полягає в тому, щоб алюмінатний розчин, який відправляється до наступного переділу не включав твердої фази.

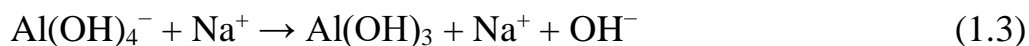
Залежно від технології складування відходів бокситу (червоного шламу) перед перекачуванням їх у зону розміщення застосовуються стадії подальшого згущення, фільтрації та/або нейтралізації.

5. Розкладання (декомпозиція)

На цій стадії оксид алюмінію відновлюється шляхом кристалізації з розчину, який перенасичений алюмінатом натрію.

Процес кристалізації відбувається шляхом охолодження алюмінатного розчину, додавання затравки та витримки тривалістю близько двох діб, що призводить до осадження на поверхні затравки гідроксиду алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$, широко відомого як «гідрат»). Далі в залежності від умов протікання процесу кристали гідроксиду алюмінію можуть зростати лінійно або агломеруватися, утворюючи більші кристали.

Реакція осадження є зворотною до реакції розчинення гіббситу [5] на стадії вилуговування:



Після розкладання пульпа з декомпозиції подається на фільтрацію, де гідроксид алюмінію у вигляді твердої фази відділяється від маточного розчину та направляється на приготування свіжої затравки та частково на прожарювання в печах кальцинації.

Зазвичай на сучасних глиноземних заводах переділ декомпозиції включає процеси класифікації та агломерації гідратної пульпи, що дозволяє розділити тверду фазу після розкладання за розміром часток та отримати агломерати з дрібних фракцій.

б) Випарювання

Маточний розчин (продукт фільтрації гідратної пульпи після її розкладання) нагрівається через серію теплообмінників, охолоджуючи алюмінатний розчин, що подається на декомпозицію, а потім потрапляє у випарні батареї для збільшення концентрації каустичного лугу. Конденсат, що при цьому утворюється, повторно використовується в процесі, наприклад, як вода для технічних потреб або для промивання червоного шламу від залишків каустичного лугу, що повертаються назад у процес вилуговування.

7) Кальцинація

Фільтрований та промитий гідроксид алюмінію подається в печі кальцинації, де він обжарюється при температурах близько 1100°C для видалення вільної вологи та хімічно пов'язаної води, утворюючи твердий оксид алюмінію. Використовуються різні технології кальцинації, включаючи газові суспензійні кальцинатори, печі з киплячого шару, обертові печі тощо.

Реакція кальцинування описується наступним рівнянням:



Оксид алюмінію, що являє собою білий порошок, є продуктом цього етапу та кінцевим продуктом процесу Байєра, готовим для відправлення на алюмінієві заводи, у хімічну промисловість та іншим споживачам.

Принципову схему методу Байєра наведено на рисунку 1.1.



Рисунок 1.1 – Принципова схема отримання глинозему за методом Байєра

Зовнішній вигляд сировини для виробництва глинозему за методом Байєра (бокситу), основного відходу (червоного шламу) та товарного продукту (глинозему) представлено на рисунках 1.2 – 1.4.



Рисунок 1.2 – Боксит



Рисунок 1.3 – Червоний шлам



Рисунок 1.4 – Глинозем

1.2 Відходи виробництва глинозему

1.2.1 Загальна характеристика, утворення та склад червоних шламів

Загальна характеристика.

Червоний шлам, який тепер частіше називають залишками бокситів, є промисловими відходами, які утворюються під час переробки бокситів у глинозем за способом Байєра. Він складається з різних оксидних сполук, у тому числі оксидів заліза, які надають йому червоного кольору.

До 95 % глинозему в усьому світі виробляється за допомогою процесу Байєра. За різними оцінками на кожен тону виробленого глинозему також виробляється приблизно 1 – 2 т червоного шламу. Річний обсяг виробництва глинозему в 2020 році становив понад 133 млн т, що призвело до утворення понад 175 млн т червоного шламу [6]. Зважаючи на постійне збільшення попиту та виробництва алюмінію та глинозему, слід очікувати також збільшення обсягів утворення червоних шламів.

Через такий високий рівень виробництва та високу лужність матеріалу, якщо його не зберігати належним чином, він може становити значну небезпеку для навколишнього середовища. У результаті значні зусилля вкладаються в пошук кращих методів безпечного зберігання та поводження з цим типом відходів, наприклад, промислова обробка відходів з метою створення корисних матеріалів для цементу та бетону [7].

Рідше цей матеріал також називають хвостами бокситів залишками глиноземного виробництва.

Утворення.

Червоний шлам є побічним продуктом процесу Байєра, основного методу переробки бокситів на шляху до металургійного глинозему. Отриманий оксид алюмінію є сировиною для виробництва алюмінію шляхом електролітичного відновлення [8].

Типовий бокситовий завод виробляє в один-два рази більше червоного шламу, ніж глинозему. Це співвідношення залежить від типу бокситу, що використовується в процесі виробництва та умов видобутку [9].

Для складування та зберігання шламу будують спеціальні шламонакопичувачі або так звані шламові поля (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 – Шламове поле поблизу Штаде (Німеччина)

Понад 60 підприємств у всьому світі використовують процес Байєра для виробництва глинозему з бокситової руди. Бокситову руду видобувають, як правило, у відкритих шахтах або кар'єрах, і передають на глиноземні заводи для подальшої переробки. Оксид алюмінію екстрагують гідроксидом натрію в умовах високої температури і тиску. Нерозчинну частину бокситу (залишок) видаляють, залишаючи очищений розчин алюмінату натрію, який потім затравлюють кристалом гідроксиду алюмінію та дають йому охолонути, що призводить до випадання решти гідроксиду алюмінію з розчину. Частина гідроксиду алюмінію використовується для затравки наступної партії, тоді як залишок кальцинується (прожарюється) при температурі понад 1000 °C в обертових печах або печах киплячого шару для отримання оксиду алюмінію (глинозему).

Вміст глинозему у бокситах, які поступають у його виробництво, зазвичай становить від 42 до 50 %, але можна використовувати руди з широким діапазоном вмісту глинозему. Сполука алюмінію може бути у вигляді гіббситу $\text{Al}(\text{OH})_3$, беміту $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ або діаспору $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$. Залишок незмінно містить високу концентрацію оксиду заліза, що надає продукту характерного червоного кольору.

Невелика залишкова кількість гідроксиду натрію, який використовується в процесі, залишається разом із шламом, внаслідок чого цей матеріал має доволі високий рН/лужність, зазвичай >12 .

На різних стадіях процесів розділення твердої та рідини повертається якомога більше гідроксиду натрію назад у процес Байєра, щоб зменшити виробничі витрати та зробити процес максимально ефективним. Це також знижує кінцеву лужність залишку, що робить його легшим і безпечнішим для обробки та зберігання.

Взагалі для підприємств, що працюють за схемою Байєра є характерною організація замкнених циклів луго- та водообертання.

Склад.

Червоний шлам складається із суміші твердих і металевих оксидів. Червоний колір виникає через оксиди заліза, вміст яких може сягати 60 % мас. Матеріал дуже основний з рН від 10 до 13 [8, 9, 10].

На додаток до заліза, інші домінуючі компоненти включають кремнезем, невилужені залишкові сполуки алюмінію та оксид титану [11].

Основними складовими залишку після вилучення алюмінієвого компонента є нерозчинні оксиди металів. Відсоток цих оксидів, вироблених конкретним глиноземним заводом, залежатиме від якості та природи бокситової руди та умов видобутку.

У таблиці 1.1 показано діапазони складу для звичайних хімічних компонентів. Як видно, ці діапазони достатньо широкі та значення вмісту окремих компонентів значно відрізняються.

Таблиця 1.1 – Вміст основних компонентів у червоних шламах

Назва компоненту	Вміст, % мас.
Fe ₂ O ₃	5 – 60
Al ₂ O ₃	7 – 30
TiO ₂	0 – 13
Na ₂ O	1 – 12
SiO ₂	4 – 50
CaO	2 – 15

Мінералогічний склад червоних шламів наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Мінералогічний склад червоних шламів

Хімічна назва	Хімічна формула	Вміст компоненту, % мас.
Каолініт	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	0 – 6
Гіббсит	Al(OH) ₃	0 – 7
Карбонат кальцію	CaCO ₃	3 – 10
Мусковіт	K ₂ O· ₃ Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	0 – 15
Перовскіт	CaTiO ₃	0 – 14
Діоксид титану	TiO ₂	0 – 11
Беміт	AlO(OH)	0 – 20
Трикальцієвий алюмінат	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	3 – 20
Кремній (кр. та аморф.)	SiO ₂	5 – 20
Гематит	Fe ₂ O ₃	10 – 30
Алюмогетит	α-(Fe,Al)OOH	11 – 30
Канкриніт	Na ₃ ·CaAl ₃ ·Si ₃ ·O ₁₂ CO ₃	1 – 20
Содаліт	3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·Na ₂ SO ₄	4 – 36

Загалом, склад шламу відображає склад неалюмінієвих компонентів, за винятком частини кремнію: кристалічний кремнезем (кварц) не вступає в реакцію, але деяка кількість присутнього кремнезему, який часто називають реакційноздатним кремнеземом, вступає в реакцію в умовах вилуговування та знекремнення та утворює гідроалюмосилікат натрію (ГАСН), а також інші споріднені сполуки.

1.2.2 Екологічна небезпека та місця зберігання

Екологічна небезпека.

Скидання червоного шламу може бути небезпечним для навколишнього середовища через його лужність і окремі небезпечні компоненти.

До 1972 року італійська компанія Montedison скидала червоний шлам біля узбережжя Корсики [12]. Ця справа є важливою в міжнародному праві, що регулює Середземне море [13].

У жовтні 2010 року приблизно один мільйон кубічних метрів суспензії червоного шламу з глиноземного заводу поблизу Колонтара в Угорщині випадково було викинуто до навколишньої сільської місцевості під час аварії на глиноземному заводі «Айка», що призвело до загибелі десяти людей і забруднення великої території [14]. За деякими свідченнями, все життя в річці Маркаль було «знищене» червоним мулом, і за кілька днів бруд досяг Дунаю [15]. Довгостроковий вплив розливу на навколишнє середовище був незначним після того, як угорський уряд витратив 127 мільйонів євро на ліквідацію наслідків аварії [16].

Місця зберігання.

Методи зберігання відходів суттєво змінилися з моменту будівництва заводів. У перші роки практика полягала в тому, щоб перекачувати суспензію з концентрацією приблизно 20 % твердих речовин у лагуни або ставки, які іноді створювали в колишніх бокситових шахтах або виснажених кар'єрах. В інших випадках шламосховища були побудовані з чашами, тоді як для деяких операцій чаші були перегорожені дамбами, а залишки відкладалися в цих зонах зберігання [17].

Раніше звичайною практикою було скидання червоних шламів у річки, естуарії або море через трубопроводи або баржі; в інших випадках залишки бокситу доставляли в море й утилізували в глибоких океанських канавках за багато кілометрів від узбережжя.

З 2016 року будь-яке скидання в море, лимани та річки було припинено [18].

Оскільки простір для зберігання залишків вичерпався, і зростає занепокоєність щодо вологого зберігання, з середини 1980-х все частіше почали використовувати сухе укладання [19, 20, 21, 22].

У цьому методі залишки згущуються до суспензії високої щільності (48 – 55 % твердих речовин або вище), а потім відкладаються таким чином, щоб він ущільнювався та висихав [23].

Дедалі популярнішим процесом очищення є фільтрація, за допомогою якої утворюється фільтраційний осад (зазвичай із вмістом води 23 – 27 %). Цей осад або кек можна промити водою або паром, щоб зменшити лужність перед транспортуванням і зберіганням у напіввисушеному вигляді [24]. Залишки, отримані в такому вигляді, ідеально підходять для повторного використання, оскільки вони мають нижчу лужність, їх дешевше транспортувати, їх легше обробляти та обробляти. Іншим варіантом забезпечення безпечного зберігання є використання так званих амфіролів для зневоднення матеріалу після відкладання, а потім «кондиціонування» за допомогою сільськогосподарського обладнання, такого як борони, для прискорення карбонізації та, таким чином, зниження лужності. Залишки бокситів, утворені після пресової фільтрації та кондиціонування, як описано вище, класифікуються як нешкідливі відповідно до Рамкової директиви ЄС щодо відходів.

У 2013 році компанія Vedanta Aluminium, Ltd. ввела в експлуатацію установку з виробництва порошку червоного шламу на своєму нафтопереробному заводі Lanjigarh в Одіші, Індія, описавши її як першу в своєму роді в глиноземній промисловості, яка бореться з серйозними екологічними небезпеками [25].

1.2.3 Застосування червоних шламів у різних галузях

Оскільки процес Байєра було вперше застосовано промислово в 1894 році, було визнано цінність залишків бокситів. Були зроблені спроби відновити основні компоненти, особливо оксиди заліза. З початку видобутку бокситів багато дослідницьких зусиль було спрямовано на пошук способів використання шламів глиноземного виробництва.

Сьогодні багато досліджень фінансуються Європейським Союзом у рамках програми «Horizon Europe». Було проведено кілька досліджень для розробки використання червоного шламу [26].

За різними оцінками, від 3 до 4 млн т щорічно використовується для виробництва цементу [27], будівництва доріг [28] і як джерело заліза [8, 9, 10]. Потенційні застосування включають виробництво недорогого бетону [29], нанесення на піщані ґрунти для покращення кругообігу фосфору, покращення кислотності ґрунту, укріплення звалищ і поглинання вуглецю [30, 31].

Огляди, що описують поточне використання залишків бокситу в клінкері з портландцементу, цементних матеріалах по типу змішаних цементів, спеціальних кальцієвих алюмінатних цементів (CAC) і кальцієвих сульфоалюмінатних (CSA) цементів, були ретельно досліджені та задокументовані [32].

Виробництво цементу, використання в бетоні як додатковий цементний матеріал. Від 500 000 до 1 500 000 т [33, 34].

Відновлення специфічних компонентів, присутніх у залишках: виробництво заліза, титану, сталі та РЗЕ (рідкісноземельні елементи). Від 400 000 до 1 500 000 т;

Закриття полігонів/дороги/меліорація ґрунту – від 200 000 до 500 000 т [28];

Використання як компонент будівельних або конструкційних матеріалів (цегла, черепиця, кераміка тощо) – від 100 000 до 300 000 т;

Інше (вогнетрив, адсорбент, дренаж кислотних шахт «Virotex», каталізатор тощо) – 100 000 т [35].

Також червоні шлами можуть знайти використання в [36]:

- будівельних панелях,
- цеглі,
- спіненій ізоляційній цеглі,
- черепиці,
- гравію/залізничному баласті,
- кальцієвих і кремнієвих добривах,
- укупорці сміття/відновленні майданчиків,
- видобутку лантаноїдів (рідкісноземельних елементів),
- видобутку скандію,
- вилучення галію,
- вилучення ітрію,
- обробці кислотних шахт дренаж,
- як адсорбент важких металів,
- барвники,
- фосфати,
- фторид, хімікат для очищення води,
- склокераміка, кераміка,
- піноскло,
- пігменти,
- при бурінні нафти або видобутку газу,
- як наповнювач для ПВХ,
- замітник дерева,
- геополімери, каталізатори,
- плазмове напилення покриття алюмінію та мідь,
- виробництво композитів титанат-муліт алюмінію для високотемпературних покриттів,
- десульфуріяція димових газів,
- видалення миш'яку, хрому тощо.

У 2015 році в Європі за кошти Європейського Союзу було започатковано масштабну ініціативу щодо валоризації червоного шламу. Близько 15 кандидатів наук та студенти були набрані в рамках Європейської навчальної мережі (ETN) для розробки технології безвідходної утилізації бокситових залишків [37].

Основна увага буде зосереджена на відновленні заліза, алюмінію, титану та рідкоземельних елементів (включаючи скандій) з одночасним перетворенням залишків на будівельні матеріали. Для вивчення варіантів використання побічних продуктів алюмінієвої промисловості було створено Європейське інноваційне партнерство BRAVO (Операції з валоризації бокситових залишків і алюмінію).

Вищевказані заходи були спрямовані на те, щоб об'єднати промисловість із дослідниками та зацікавленими сторонами для вивчення найкращих доступних технологій для відновлення важливої сировини, але нажаль не було продовжено.

Крім того, фінансування ЄС у розмірі приблизно 11,5 мільйонів євро було виділено на чотирирічну програму «RemovAL», що розпочато в травні 2018 року і спрямовано на використання відходів бокситу з іншими відходами. Особливу увагу в цьому проекті приділено встановленню пілотних установок для оцінки деяких цікавих технологій з попередніх лабораторних досліджень. У рамках проекту «H2020 RemovAl» планується звести будинок в районі Аспра-Спітія в Греції, який буде повністю виготовлений із матеріалів із залишків бокситів.

Інші проекти ЄС, що пов'язані з відновленням залишків бокситів і відходів – це «ENEXAL» (ENergy-EXergy енергія алюмінієвої промисловості) (2010 – 2014), «EURARE» (Європейські ресурси рідкісноземельних елементів) (2013 – 2017) і ще три нові проекти «ENSUREAL» (ENSuring SUstainable ALluminum production) (2017 – 2021), «SIDEREWIN» (Sustainable Electro-winning of Iron) (2017 – 2022) і «SCALE» (SCandium – алюміній у Європі) (2016 – 2020) проект вартістю 7 мільйонів євро, спрямований на відновлення скандію із залишків бокситів.

У 2020 році Міжнародний інститут алюмінію запустив дорожню карту для максимального використання залишків бокситу в цементі та бетоні [38, 39].

У листопаді 2020 року було запущено дослідницький проект «ReActiv»: Активація промислових відходів для сталого виробництва цементу, який фінансується ЄС. Одна з найбільших у світі цементних компаній «Holcim» у співпраці з 20 партнерами з 12 європейських країн запустила амбітний 4-річний проект «ReActiv». Даний проект створить новий стійкий симбіотичний ланцюжок створення вартості, який об'єднає побічний продукт виробництва глинозему та виробництво цементу. У «ReActiv» буде внесено модифікації як у виробництво глинозему, так і у виробництво цементу, щоб зв'язати їх за допомогою нових технологій. Він модифікує властивості промислових відходів, перетворюючи їх на реакційноздатний матеріал, придатний для нових цементних продуктів із низьким викидом CO₂. Таким чином «ReActiv» пропонує безпрограшний сценарій для обох промислових секторів (зменшення відходів і викидів CO₂ відповідно).

Компанія «Fluorchemie GmbH» розробила нову вогнезахисну добавку із залишків бокситу. Продукт називається MKRS (модифікований повторно карбонізований червоний шлам) під торговою маркою ALFERROCK(R) і має потенційне застосування в широкому діапазоні полімерів (PCT WO2014/000014). Однією з його особливих переваг є здатність працювати в значно ширшому діапазоні температур (220 – 350 °C), ніж альтернативні неорганічні вогнезахисні речовини з нульовим вмістом галогенів, такі як гідроксид алюмінію, беміт або гідроксид магнію. На додаток до полімерних систем, де можна використовувати гідроксид алюмінію або гідроксид магнію, він також виявився ефективним у спінених полімерах, таких як EPS та PUR, при навантаженні до 60 %.

У відповідній компактній твердій формі з щільністю приблизно 3,93 г/см³ ALFERROCK, отриманий кальцинуванням залишків бокситу, виявився дуже ефективним як середовище зберігання теплової енергії. Матеріал може багаторазово нагріватися і охолоджуватися без погіршення якості і має питому теплоємність в діапазоні 0,6 – 0,8 кДж/(кг·К) при 20 °C і 0,9 – 1,3 кДж/(кг·К) при температурі 726 °C; це дозволяє матеріалу ефективно працювати в накопичувачах енергії, щоб максимізувати переваги сонячної енергії, вітрових турбін і гідроелектричних систем. Високоміцні геополімери були розроблені з червоного шламу [40].

1.3 Відходи допоміжних виробництв

У промисловості, зокрема на виробництві глинозему вуглекислий газ є переважно неутилізованим відходом, який утворюється декількома шляхами [41]:

1. Горіння.

Спалювання всіх палив на основі вуглецю, таких як метан (природний газ), нафтових дистилатів (бензин, дизельне паливо, гас, пропан), вугілля, деревина та звичайна органічна речовина, утворює вуглекислий газ і, за винятком чистого вуглецю, воду. Як приклад, хімічна реакція між метаном і киснем:



За цим шляхом вуглекислий газ на МГЗ утворюється під час генерації технологічної пари в котлах ТЕЦ.

2. Термічний розклад вапняку.

Вуглекислий газ також виділяється під час термічного розкладання вапняку в шахтних печах ділянки обпалу, CaCO_3 шляхом нагрівання (кальцинування) за температури приблизно $850\text{ }^\circ\text{C}$, у виробництві негашеного вапна (оксиду кальцію, CaO), сполуки, яка має багато застосувань як у глиноземному виробництві, так і в інших галузях промисловості:



1.4 Способи переробки відходів глиноземних заводів

Червоний шлам протягом тривалого періоду вважався непридатним відходом для алюмінієвої промисловості. Однак економічні витрати та ризики для навколишнього середовища, пов'язані з його утилізацією, спонукали компанії та дослідників шукати екологічно чисті альтернативи для зменшення обсягу відходів. Тим не менш, лише невеликий відсоток ($< 5\%$ мас.) повторно використовується в окремих країнах у промислових процесах, наприклад, у виробництві цементу. Потім весь матеріал, що залишився, зберігається [42, 43, 44].

Значна кількість потенційних застосувань описана в літературі або вже запатентована. Згідно з даними, оціненими Шиномією, тільки між 1964 і 2008 роками було зареєстровано 734 патенти з використанням червоного шламу в їх процесах [45]. Найсуттєвішою проблемою, з якою доводиться зіткнутися, є зміна її хімічного складу в залежності від розташування руди, а також від використовуваного процесу [46].

Деякі види досліджень включають металургійні процеси, оскільки оксид заліза присутній у значній кількості (35 – 60 %) разом із TiO_2 (5 – 15 %), що робить червоний шлам придатним для відновлення цих матеріалів. Однак для нейтралізації впливу високого вмісту Na_2O та алюмінію необхідний процес спікання. Вторинні компоненти, такі як рідкоземельні елементи, також були відновлені, наприклад, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu тощо. [47]. Генг і його група розробили метод отримання сирого сплаву та очищеного шлаку із спільного відновлення суміші золи-винесення від спалювання твердих побутових відходів і червоного шламу з подальшою магнітною сепарацією. Згідно з ними, зола діяла як відновник завдяки вмісту кальцію, покращуючи відновлення металевих мінералів і змінюючи температуру плавлення системи $CaO-SiO_2-Al_2O_3$. Cd, Pb і Zn були видалені шляхом випаровування. Вироблений очищений шлак показав нижчу здатність до вилуговування, ніж стандарт, і був порівняним із здатністю меленого гранульованого доменного шлаку, що робить досліджуваний матеріал придатним для виробництва цементу [48].

Виробництво портландцементу є одним з основних видів антропологічної діяльності, що сприяє викидам CO₂ [49]. Враховуючи, що попит на житло, інфраструктуру та санітарію зростає, основною можливістю скорочення в секторі цивільного будівництва є часткова заміна [50] або повна заміна портландцементного клінкеру [51]. Було проведено декілька досліджень із залишками, зосередженими на застосуванні у в'язучих [52]. Дослідження червоного шламу в будівельних матеріалах, крім призначення відходів, сприяє зменшенню викидів цементу.

Що стосується будівельного матеріалу на основі червоного шламу, то цей матеріал досліджувався на виробництві спеціального цементу [53, 54, 55, 56, 57]. Використання відходів або вторинної сировини в будівництві має важливе значення для боротьби зі зменшенням первинної сировини та сприяння циркулярній економіці [58]. Ця програма є фундаментальною, оскільки вимагає величезного обсягу матеріалу. Дослідження пропонують використовувати кальцинований червоний шлам як пуццолановий матеріал для виробництва будівельних розчинів і бетону. Манфруа та ін. намагався індукувати пуццоланові властивості червоного шламу шляхом сушіння та прожарювання при різних температурах під час споживання гідроксиду кальцію. Вони дійшли висновку, що температура прожарювання впливає на пуццоланову активність. При кальцинуванні при 600 °C пуццоланова активність була вищою, ніж при 900 °C; однак, другі зразки показали ефект наповнювача. Крім того, вони замінили до 15 % червоного шламу звичайним портландцементом і оцінили його вплив на міцність на стиск, водопоглинання та вимивання важких металів розчинів. Ґрунтуючись на своїх результатах, вони запропонували найбільш прийнятну заміну до 5 % кальцинованих відходів при 600 °C [59].

Червоний шлам містить 10 – 20 % глинозему і 6 – 7 % кремнезему, що вказує на його потенціал для використання у виробництві будівельних матеріалів, таких як цегла, заповнювачі, покрівлі, цемент і бетон. Нікбін та ін. (2018) і Яо та ін. (2013) досліджували часткову заміну цементу сумішшю червоного шламу та відходів вугільної промисловості для виробництва бетону. Кумар і Кумар випробували безцементну бруківку та досягли міцності на вигин від 3,2 до 4,5 МПа та

водопоглинання від 6 % до 7 % від 10 % до 20 % червоного шламу та 80 % до 90 % сумішей золи [60, 61, 62] .

За словами Шиномії, геополімери є альтернативними цементними матеріалами, здатними замінити звичайний портландцемент, оскільки їх виробництво знижує викиди вуглекислого газу, критичного моменту у виробництві цементу. Хімічний процес називається геополімеризацією, і він відбувається шляхом лужної активації алюмосилікатних сполук в основному розчині [63, 64]. Геополімеризація червоного шламу як єдиного прекурсора має обмежену ефективність, в основному через низьку доступність алюмінію. Проте використання багатого алюмінієм червоного шламу або включення додаткових джерел метакаоліну або летючої золи було вивчено для підвищення міцності. Додавання багатих кальцієм матеріалів, таких як шлак, також позитивно впливає на міцність цих матеріалів [65, 66, 67]. Останні дослідження показують, що термічна обробка ефективно підвищує реакційну здатність червоного шламу для виробництва геополімерів, хоча рідкі лужні силікатні розчини все ще потрібні [68]. У роботі, розробленій Чжаном та іншими дослідниками, червоний шлам, реактивний кремнезем, летюча зола та силікат натрію були змішані, щоб забезпечити додатковий кремній та натрій для процесу геополімеризації. У діапазоні досліджуваних складів червоний шлам мав міцність від 7 до 13 МПа, як і деякі типи портландцементу. Нарешті, автори дійшли висновку, що отриманий матеріал має потенціал для доріг [69].

Червоний шлам має потенціал у хімічних речовинах як абсорбент для видалення забруднень, таких як іони металів, барвники, феноли та їх похідні, неорганічні аніони, бактерії та віруси зі стічних вод. Однак мала адсорбційна здатність і спікання каталізатора сирого червоного шламу залишаються несприятливим ефектом. Його також вивчали як дешевший каталізатор для хімічних реакцій, таких як гідрування, хлорування гідридів і окислення вуглеводнів. Червоний шлам має властивості каталізатора завдяки значному вмісту Fe_2O_3 і TiO_2 і меншій частці агломераційних агентів, таких як Na_2O і CaO . Його характеристики роблять його придатним для виробництва кераміки (плитки та пігментів) і непроникного матеріалу для покриття звалищ або автомагістралей. Більшість патентів стосуються

червоного шламу в будівництві, металургії, галузях боротьби з забрудненням, а також каталізатора та опори каталізатора [63, 70, 71, 72].

Лі та інші оцінили залишкову суміш як твердий цементний матеріал. Вони використовували дигідрат гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гіпс для десульфуризації димових газів і фосфогіпс (хімічний гіпс, що утворюється під час виробництва добрив, багатий на фосфор) для виробництва червоного шлакового цементаційного матеріалу з різним вмістом гіпсу. Вони помітили, що з додаванням гіпсу текучість і час схоплювання червоно-шлакових цементаційних матеріалів зменшуються. Крім того, різні гіпси значно підвищили міцність на стиск. Вони прийшли до висновку, що це представлятиме високоефективні та недорогі цементаційні матеріали, які можуть бути більш екологічним способом використання цих матеріалів [67].

Іншим прикладом застосування червоного шламу у великих кількостях є будівництво доріг. Мукіза та її команда побудували та вивчили екологічно чистий матеріал для основи доріг, який буде застосовуватися на основі доріг із інтенсивним рухом, і з допустимими властивостями вилуговування шляхом заміни природних матеріалів червоним шламом та летючою золою. Проаналізовано механічні властивості, характеристики гідратації та екологічність отриманого матеріалу. Виходячи з результатів випробувань, зразки, які мали найбільшу кількість червоного шламу та золи, показали найкращі результати при механічних випробуваннях, довговічності у воді та перевірці на вилуговування. Ця група також була доведена економічно доцільною через те, що вона споживає велику частину цих відходів і зменшує витрати на утилізацію, а також тому, що вона замінює значну кількість дорогих природних матеріалів.

Підсумовуючи, вони схвалили використання червоного шламу та золи-винесення при будівництві основи доріг [73]. На основі ортогональних експериментів Чжао та його команди суміші на основі червоного шламу були проаналізовані як необпалена дорожня цегла. Вони знайшли оптимальну пропорцію: 35 % червоного шламу, 14 % золи, 8 % вапна, 15 % цементу та 28 % піску. Після 28-денного стандартного твердіння міцність на стиск була вище 19 МПа [74].

Шиномія у своїх дослідженнях оцінює найбільш життєздатні сценарії для червоного шламу в Бразилії, вважаючи відповідними критеріями промисловість щодо доступності переробки відходів, використання у великих кількостях і потреби попередньої обробки. У цій статті автор дійшов висновку, що найбільш придатними застосуваннями для бразильського ринку є будівництво доріг, виробництво цементу та керамічних матеріалів [63]. Різноманітні застосування, описані в цьому документі, можуть бути технічно вражаючими, але нездатними використовувати значну кількість червоного шламу. Застосування, такі як відновлення рідкоземельних металів, можуть бути теоретично привабливими, але не впливають на зменшення великих обсягів червоного шламу, що утворюється при виробництві глинозему, якщо вилучення заліза, титану та діоксиду кремнію не виконується разом з виробництвом алюмінію. Часто досить висока температура є важливою для будівельних матеріалів, контролю забруднення та відновлення металу [75]. Обсяг червоного шламу, який споживається деякими потенційними споживачами, невеликий через високу вартість, складний процес і невід'ємний ризик. У результаті цей матеріал залишається на складах, а проблема досі не вирішена [76]. В даний час лише 3 – 8 % виробленого червоного шламу споживається всіма цими згаданими способами [77].

Лужність червоного шламу як будівельний матеріал.

Як видно, всі ці можливі способи застосування вважаються технічно вдалими в літературі, але існують деякі перешкоди, які перешкоджають масовому застосуванню червоного шламу в промисловості. Найбільшим з них є той факт, що майже у всіх ситуаціях, в яких червоний шлам виступає як замітник, вихідний матеріал дуже доступний і дешевий, і тому будь-які негативні характеристики стають перешкодою [78].

Аналізуючи розділ характеристики, можна відзначити, що червоний шлам є складним матеріалом, який має безцінні компоненти та проблематичну утилізацію. Залізо, алюміній і натрій є основними компонентами, що полегшує їх відновлення. Однак також знайдено майже 20 % SiO_2 , що ускладнює вилучення цих елементів із червоного шламу. Червоний шлам також є критичним через його сильну лужність, велику питому поверхню та здатність огортати різні компоненти [79].

Основною шкідливою характеристикою червоного шламу є його висока лужність. За словами Еванса, це становить ризик з точки зору здоров'я та безпеки, і це потенційно несприятливо для конкретного застосування. Наприклад, можна досягти зниженої стійкості до атмосферних впливів у будівельних матеріалах або значного вмісту натрію при використанні для меліорації ґрунту. Попередня обробка прискорення карбонізації або кислотної нейтралізації може знизити рН [78]. Однак найкращим варіантом є перетворення критичної лужності як сприятливого аспекту, усуваючи будь-яку додаткову обробку. Лужність червоного шламу була досліджена в цементних клінкерах, виробництві композитного цементу та лужно-активованих матеріалах, як описано нижче. Тим не менш, його вміст води залишається складним для процесу виробництва цементу [80].

За словами Лю та Чжана, оскільки червоний шлам переважно складається з Fe_2O_3 та Al_2O_3 , а також кремнезему, він підходить як сировина для приготування цементних клінкерів [81]. Сінгх і його група були піонерами в цьому підході. Вони оцінили ймовірність виробництва сульфоалюмофериту кальцію ($\text{C}_4(\text{A},\text{F})_3\text{S}$) і алюмофериту кальцію (C_4AF), поєднуючи вапно, червоний шлам, боксит і гіпс. Вони помітили, що склад і температура випалу сильно впливають на властивості цементу. Однак час стрільби не вплинув на таку ж інтенсивність. Вони прийшли до висновку, що можна виробляти цемент достатньої міцності, використовуючи випробувані матеріали [82]. Цакілідіс та його команда оцінили цю ймовірність додавання червоного шламу як сировинної муки для виробництва клінкеру з портландцементу. Вони прийшли до висновку, що червоний шлам не змінив мінералогічних характеристик і не вплинув на кінцеву якість, припускаючи, що їх дозування придатні для портландцементного клінкеру [83]. Ван і його команда досліджували суміші десульфурованого гіпсу та червоного шламу для виробництва сульфоалюмінатного цементу. Вони знайшли основні мінеральні фази $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, CaSO_4 , $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ і $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, типові для портландцементу. Випробувані клінкери продемонстрували виняткову міцність. Потім вони прийшли до висновку, що це відповідний спосіб споживання цих промислових твердих відходів, оскільки сульфоалюмінатні цементні продукти дешевші, ніж портландцемент, через їх низьку вартість матеріалу, менші

витрати на попередню обробку та знижену температуру випалу [84]. Подібним чином Камбек та інші автори дійшли висновку у своєму дослідженні, що суміш червоного шламу, багатого сульфатом/вапняної золи та десульфогіпсу можлива як сировина для клінкерів, оскільки отриманий цемент показав кращі механічні характеристики, ніж контрольний зразок [85]. Ван і його команда підкреслили, що іноді лужність дозволяє уникнути широкомасштабного використання червоного шламу у виробництві цементу. Однак червоний шлам кальцифікації-карбонізації є ефективним для виробництва відповідного цементного клінкеру, оскільки їх хімічний склад подібний [86, 87].

У деяких роботах було виявлено, що гідратація портландцементу сприяє сильно лужному середовищу, в якому виділяється червоний шлам [88]. Доу і Глассер продемонстрували, що вміст червоного шламу SiO_2 і Al_2O_3 є важливим для підвищення його цементуючої активності [89]. Романо та ця група випробували часткову заміну портландцементу різного вмісту червоного шламу, контролюючи реакцію гідратації. Після аналізу вони помітили, що червоний шлам змінив гідратацію цементу через ефекти зародження, упаковки та розведення. Більша кількість натрію та розчинних алюмінатів сприяла утворенню гідрату силікоалюмінату натрію (NASH) і більшої кількості гідратованого алюмінату кальцію, не впливаючи на час схоплювання [90].

Подібним чином Доду-Архін та інші автори замінили портландцемент червоним шламом до 25 % для будівництва тротуарів. Вони помітили, що зі збільшенням вмісту червоного шламу міцність на стиск і вигин зменшується, але додавання 5 % червоного шламу, як правило, має кращі характеристики. Працездатність має тенденцію до зниження, а початкове та кінцеве схоплювання знижується, оскільки гідроксиди алюмінію та натрію діють як отверджувачі [80, 91]. Ван і його команда використовували червоний шлам, вапняк і пісковик для приготування портландцементу для доріг. Вони виявили наступні мінеральні фази отриманого клінкеру: C_3S , C_2S і C_4AF . У порівнянні зі звичайним портландцементом нові матеріали продемонстрували меншу ранню міцність на стиск. У цьому

дослідженні червоний шлам був попередньо знелужений. Вони помітили, що кількість понад 26 % шкодить утворенню мінералів портландцементу [92].

Згідно з Таном та іншими авторами, червоний шлам може бути відповідним сполучним матеріалом у цементних матрицях завдяки вмісту аморфного алюмосилікату, що сприяє пуццолановій реакції під час процесу гідратації цементу [93]. Лю та його група вивчали вплив червоного шламу на властивості магнієво-фосфатного цементу (MPC). Їх результати показали збільшення плинності завдяки додаванню до 20 % червоного шламу. Вони також спостерігали зниження інтенсивності реакції свіжого розчину, оскільки час схоплювання став довшим. Найкращою сумішшю при випробуванні на стиснення був 20 % червоний шлам з 90,2 МПа через 28 днів. Таку поведінку можна пояснити тим, що додавання червоного шламу зменшило кінцеву пористість. На підставі цих результатів автори дійшли висновку, що червоний шлам ефективний як модифікатор для цього специфічного цементу [94]. Баят і його команда оцінили червоний шлам і шлак як активований лугом шлак для виробництва з'єднаних бетонних тротуарів (JPCP), замінивши червоний шлам на рівні 10 %, 20 %, 30 % і 40 % за вагою. Вони відзначили зниження механічної міцності зі збільшенням вмісту червоного шламу. Зразки з 30 % червоного шламу показали найкращі термічні властивості, але меншу стабільність розмірів [95]. Лі та його команда приготували бетонні суміші червоного шлаку з жовтим фосфорним шлаком і цементом з 25 % вмістом жовтого фосфорного шлаку (YPSC) і 10% вмістом червоного шлаку (RMC) як заміну цементу. Вони дійшли висновку, що ця кількість відповідає вимогам до механічних властивостей [96]. Радж та інші автори досліджували звичайний портландцемент, метакোলін-червоний шлам, змішаний цемент, замінюючи від 0 % до 14 % маси цементу метаколіном і червоним шламом у різних співвідношеннях. За їх словами, консистенція сумішей була пропорційна кількості заміненних через дрібніші частинки в червоному шламі. Вони виявили найбільшу міцність у суміші, що містить метаколін:червоний шлам у співвідношенні 80:20, оскільки перший матеріал виступав як пуццолан, а другий як наповнювач [97]. Галехнові та команда проаналізували суміш червоного шламу (RM), граніту (GP) і мармуру (MP) як бетон, що самоущільнюється, використовуючи відсоток червоного

шламу 2,5 %, 5 %, 7,5 % і 10 % як часткову заміну цементу. Вони помітили негативний вплив на свіжі властивості, але невелика кількість червоного шламу разом із гранітом і мармуром покращила механічні властивості. Зразки з 2,5 % RM і 100 % GP показали збільшення міцності на 19 % порівняно з контрольною сумішшю [98]. В іншому дослідженні Галехнові використовувався червоний шлам для виробництва кольорового бетону. Для цього було випробувано сім бетонних сумішей. Як важливий висновок, вони спостерігали покращення стійкості до сульфатної атаки [99].

За словами Доду-Архіна та його команди, лужність червоного шламу може бути перевагою в інгібуванні корозії в залізобетоні та зменшенні накопичення сірки в системі цементної печі [91]. При використанні в будівельних розчинах і бетоні хімічні компоненти червоного шламу сприяють утворенню пасивної сталевий плівки на арматурі, запобігаючи процесу корозії [100, 101]. Рібейро та його команда вивчали вплив добавок червоного шламу на процес корозії залізобетону. Вони виробляли бетон з різним вмістом червоного шламу (10 %, 20 % і 30 % до маси цементу). Електрохімічні вимірювання контролювали потенціал корозії. Підсумовуючи, вони помітили, що високий рН червоного шламу забезпечує кращий захист бетону завдяки його здатності підвищувати питомий електричний опір. Відповідно до їх результатів, червоний шлам є сприятливою добавкою до залізобетону, щоб пригнічувати корозійний процес [102].

Юань та його команда оцінили можливість використання червоного шламу як джерела лугу в активованій лугом летючій золі та портландцементі (PC) для виробництва контрольованого матеріалу низької міцності (CLSM). Вони помітили, що зі збільшенням кількості червоного шламу NaOH з цих відходів розчиняє пори, а Na_2CO_3 реагує з портландитом від гідратації цементу. У результаті вони спостерігали властивість мікронаповнювача, оскільки вміст червоного шламу зменшував структуру пор, що посилювало розвиток міцності CLSM [103]. Так само До і Кім проаналізували червоний шлам як часткову заміну портландцементу у виробництві CLSM. Їхні суміші містили золу, портландцемент, золу-винесення класу F, воду, а в деяких зразках портландцемент був замінений червоним шламом у 5 %, 10 %, 15 %, 20 % і 30 % до маси цементу.

20 %, 25 % і 30 % за вагою. Вони помітили, що текучість зменшилась із збільшенням вмісту червоного шламу через значно більшу питому поверхню червоного шламу порівняно з портландцементом. Крім того, заміна червоного шламу прискорила процес схоплювання CLSM, оскільки Al_2O_3 і Na_2O діяли як сильно лужні розчини, покращуючи гідратацію. Тоді ці автори припустили, що часткова заміна портландцементу червоним шламом у виробництві CLSM є практичною [104].

За словами Ке та його команди, основним технічним бар'єром у процесі активації лугом є досягнення початкового розчинення алюмосилікатних прекурсорів. Одним з рішень є використання прекурсорів, які вже містять луги, які вимиваються при додаванні води. У цьому контексті вказується на червоний шлам, який приносить лужність, придатну для геополімеризації [105]. Лі та його дослідницька група використовували золу від спалювання твердих побутових відходів і червоний шлам для приготування геополімерних матеріалів. Виявлена ідеальна кількість золи становила 30 %, що давало 12,75 МПа через 28 днів затвердіння при кімнатній температурі [106]. Геополімеризація червоного шламу як унікальний прекурсор має обмежену продуктивність через низьку доступність алюмінію. Однак можна включити додаткові джерела алюмінію, такі як метакаолін або летюча зола. Включення багатих кальцієм матеріалів, таких як шлак, також позитивно впливає на міцність на стиск геополімерів на основі червоного шламу. Недавні дослідження показали, що термічна обробка червоного шламу та гранул NaOH при $800\text{ }^\circ\text{C}$ є ефективним способом підвищення реакційної здатності [68]. Ян і його команда оцінили метод синтезу геополімерів з червоного шламу в суспензії та порошку летючої золи. Зразки витримували при $50\text{ }^\circ\text{C}$ протягом семи днів і демонстрували міцність на стиск понад 17 МПа через 14 днів [107]. Кумар і Кумар розробили блоки для тротуарної плитки, використовуючи червоний шлам і зольний пил шляхом геополімеризації. Для цього вони виготовили геополімер летючої золи з вмістом червоного шламу від 0 % до 40 %. Вони спостерігали збільшення інтенсивності реакції для всіх добавок, але лише зразки, що містять від 5 % до 20 % червоного шламу, мали кращий час схоплювання та міцність. Згідно з ними, концентрація NaOH , розчинність силікатів і наявність оксидів заліза створювали компактну

мікроструктуру, що призвело до кращих властивостей [62]. Юнг-Хайок виготовив тротуар, використовуючи активований лугом цемент з червоного шламу. Вони виявили міцність на стиск вище 15 МПа для всіх зразків, що свідчить про їх застосування на пішохідних і велосипедних доріжках [108]. Чжан і його команда виявили, що найкращі молярні співвідношення Na/Al і Si/Al становлять 0,6 – 0,8 і 2,0 відповідно для реакцій геополімеризації між активованим червоним шламом і летючою золою [109].

Червоний шлам був джерелом лугу в геополімерних системах у поєднанні з летючою золою. Чжан та ін. виробляли геополімери на основі червоного шламу та летючої золи при кімнатній температурі з хорошими механічними властивостями [110]. Чу та його команда перевірили, що NaOH можна замінити червоним шламом як активатором, але міцність на стиск, отримана для цих зразків, вважалася низькою (< 4 МПа, 28 днів). За їх словами, це сталося через високий вміст незгорілого вуглецю у використаній золі (втрати при запалюванні > 6%) [111]. Є та інші синтезували геополімер із червоного шламу в поєднанні з гранульованим доменним шлаком. Для покращення реакцій геополімеризації застосовували термічну обробку. Вони виявили, що найкращі умови обробки становлять приблизно 800 °C протягом 3 годин, оскільки в цій ситуації матеріал досяг найвищого значення 49,2 МПа [112]. Бадануа та інші автори перевірили можливість лужного процесу активації з використанням відходів скла (пляшковий склобій) і червоного шламу з розчином NaOH і термічної обробки при 60 °C. Вони спостерігали негативний вплив додавання червоного шламу. За їх словами, недостатня кількість додаткового алюмінію та велика кількість фаз заліза з червоного шламу порушували хімічні реакції, навіть якщо лужність була досягнута [113]. Кайя та Соєр-Юзун виготовили геополімери на основі червоного шламу та метакаоліну з різним вмістом червоного шламу, оцінивши їх ефективність як активатора лугу. Значніша міцність на стиск становила 51,5 МПа, і вони дійшли висновку, що включення червоного шламу має тенденцію погіршувати механічні властивості. Згідно з ними, види заліза з червоного шламу є основними факторами, що контролюють механічні характеристики [114].

Підводячи підсумок, можна сказати, що багато застосувань, описаних тут, хоча технічно цікаві та очевидно життєздатні, не можуть використовувати значну кількість червоного шламу. Поточна потреба – безпечна утилізація та масове використання. Такі застосування, як відновлення незначних елементів із шламу, можуть бути економічно привабливими, але не впливають на зменшення великих обсягів викиду [75]. Крім того, майже у всіх вищезазначених застосуваннях червоного шламу в будівельних матеріалах, боротьбі з забрудненням і відновленні металу потрібна досить висока температура [115].

Бразильське дослідження, проведене Шиномією, оцінило найбільш життєздатні сценарії для червоного шламу, вважаючи відповідними критеріями наявність промислових підприємств для переробки хвостів, використання у великих кількостях і необхідність попередньої обробки відходів. Виробництво червоного шламу тільки в Бразилії оцінюється в межах від 7 до 10 млн т на рік [116]. У цій роботі автор дійшов висновку, що найбільш підходящим застосуванням для бразильського ринку є використання червоного шламу при будівництві доріг, цементу та керамічних матеріалів [63].

Огляд літератури показує, що застосування червоного шламу все ще не повністю вивчено. Існує багато комбінацій між червоним шламом та іншими відходами для отримання потенційного промислового застосування, яке можна оцінити. Такі параметри, як попередня обробка, кількість використаного червоного шламу та процес маршрутизації, необхідно ретельно вивчати, щоб досягти економічної доцільності.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Методика визначення вмісту вологи в червоних шламах

ЗАСОБИ КОНТРОЛЮ І ДОПОМОЖНІ ПРИСТРОЇ

- 1 Ваги лабораторні не нижче 2-го класу точності.
- 2 Шафа сушильна, що забезпечує температуру нагріву 105 ± 5 °С.
- 3 Ексікатор, наповнений силікагелем.
- 4 Бюкси низькі для зважування з притертими кришками діаметром ~ 60 мм, виготовлені з термостійкого скла.
- 5 Кювети із нержавіючої сталі (рис. 2.1).

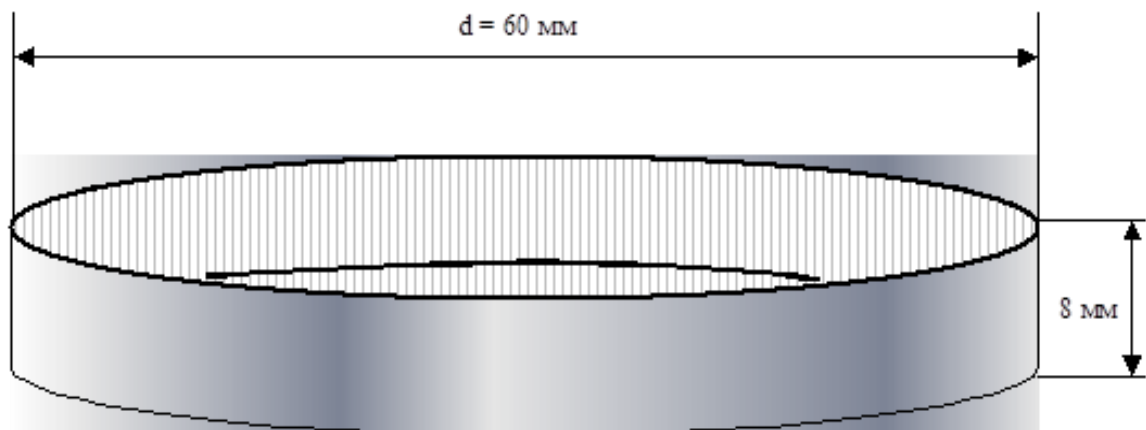


Рисунок 2.1 – Кювета

Допускається застосування інших ЗВТ, відмінних від зазначених у переліку, але не поступаються їм за метрологічними характеристиками, що впливають на результат та похибку вимірювань.

ПІДГОТОВКА ДО ПРОВЕДЕННЯ АНАЛІЗУ

1 При визначенні масової частки вологи з використанням сушильної шафи попередньо підготувати бюкси. Для цього висушити два бюкси в сушильній шафі при температурі 105 ± 5 °C впродовж 30 хвилин до постійної маси та охолодити в ексікаторі.

2 Під час визначення масової частки вологи з використанням інфрачервоної лампи попередньо підготувати кювети. Для цього висушити дві кювети під лампою при температурі 105 ± 5 °C впродовж 3 хвилин до постійної маси та охолодити в ексікаторі.

ПРОВЕДЕННЯ АНАЛІЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ СУШИЛЬНОЇ ШАФИ

1 Бюкс зважити з похибкою 0,01 г. Результат зважування записати до робочого журналу.

2 Помістити в бюкс наважку проби масою $5\pm 0,1$ г, зважену з похибкою 0,01 г. Результат зважування бюкса з наважкою записати до робочого журналу.

3 Помістити відкриті бюкси з навішуваннями в сушильну шафу і висушити при температурі 105 ± 5 °C впродовж 2-х годин.

4 За допомогою щипців закрити бюкси кришками, витягнути їх із сушильної шафи і помістити в ексікатор для охолодження.

5 Після охолодження в ексікаторі бюкси зважити та продовжити висушування в сушильній шафі до постійної маси з періодичним зважуванням через кожні 30 хвилин. Маса навішування вважається постійною, якщо зміна маси при подальшому зважуванні не перевищує 0,05 % відносних.

6 Результати проміжних та остаточних зважувань записати до робочого журналу.

ПРОВЕДЕННЯ АНАЛІЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНФРАКРАСНОЇ ЛАМПИ

1 Кювету зважити з похибкою 0,01 г. Результат зважування записати до робочого журналу.

2 Помістити в кювету навішування проби масою $5 \pm 0,1$ г, зважену з похибкою 0,01 г. Результат зважування кювети з наважкою записати до робочого журналу.

3 Помістити кювети з навішуванням під лампу та висушити при температурі 105 ± 5 °C впродовж 18 хвилин.

4 За допомогою щипців витягти кювети з-під лампи та помістити в ексікатор для охолодження.

5 Після охолодження в ексікаторі кювети зважити і продовжити висушування під лампою до постійної маси з періодичним зважуванням через кожні 3 хвилини. Маса навішування вважається постійною, якщо зміна маси при подальшому зважуванні не перевищує 0,05 % відносних.

6 Результати проміжних та остаточних зважувань записати до робочого журналу.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІЗУ

1 Масову частку вологи (W) обчислюють за такою формулою:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \cdot 100, \% , \quad (2.1)$$

де: m_1 – маса бюкса (кювети) з наважкою до висушування, г;

m_2 – маса бюкса (кювети) з наважкою після висушування, г;

m_3 – маса бюкса (кювети), г.

2 За результат аналізу приймається середнє арифметичне із двох паралельних вимірів. Значення визначеної величини округляється до першої цифри після коми.

3 Розбіжності результатів паралельних визначень і результатів аналізу, що допускаються, не повинні перевищувати значень, зазначених у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Похибка вимірювань

Компонент, що визначається, діапазон вимірювань	Обладнання, що використовується	Одиниці виміру	Допустимі розходження	
			D2, збіжність	B2, відтворюваність
W, (7 – 25)	Сушильна шафа	%	0,7	1,0
	Інфрачервона лампа	%	0,8	1,1

2.2 Методика визначення ВПП у червоних шламах

ЗАСОБИ ВИМІРЮВАНЬ, ДОПОМОЖНІ ПРИСТРОЇ, МАТЕРІАЛИ

При виконанні вимірювань застосовують засоби вимірювання, допоміжні пристрої та матеріали, наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристики засобів вимірювань, пристроїв та матеріалів

Найменування засобів вимірювань, допоміжних пристроїв та матеріалів	Технічні характеристики (клас точності, межа припустимої похибки)	Позначення документу (НД або ін.)
Ваги AG METTLER TOLEDO	2 клас точності, $\Delta \pm 0,0002$ г	Інструкція з експлуатації ваг AG METTLER TOLEDO.
Електропіч SNOL 6,7/1300	Температура нагріву 1300 ± 4 °С;	Інструкція з експлуатації електропечі опору камерної лабораторної SNOL 6,7/1300.
Сушильна шафа	Температура нагріву 105 ± 5 °С	Паспорт
Ексикатор без вентиля	Діаметр 180 мм.	ГОСТ 25336
Тиглі платинові з кришкою місткістю не менше 54 см ³	№100-10, №101-10	ГОСТ 6563
Силікагель (осушувач)	-	ГОСТ 3956

ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

До виконання вимірювань та обробки результатів аналізу допускають лаборантів хімічного аналізу, які мають середню спеціальну освіту та кваліфікаційний розряд не нижче третього.

УМОВИ ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

При виконанні вимірювань дотримуються наступних умов:

- температура навколишнього середовища 20 ± 5 °С;
- відносна вологість атмосферного повітря трохи більше 80 %.

Приміщення не повинно зазнавати механічних коливань (вібрацій, струсу).

ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

1. Загальні вимоги.

Аналіз виконують із двох наважок проби.

2 Підготовка до роботи.

Проба шламу повинна бути попередньо просушена при температурі 105 ± 5 °С впродовж 30 хвилин та охолоджена в ексикаторі, заповненому силікагелем, до кімнатної температури.

3 Підготовка платиного тигля до роботи.

Платиновий тигель прожарюють при температурі 1100 ± 20 °С впродовж 15 хвилин і охолоджують в ексикаторі до кімнатної температури.

ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

При виконанні вимірювань втрати маси під час прожарювання виконують такі операції:

- 1 Наважку шламу масою 1,0 – 1,2 г поміщають у платиновий тигель.
- 2 Записують у робочий журнал масу навішування (m , г) та масу тигля з наважкою проби до прожарювання (m_1 , г)
- 3 Тигель з наважкою проби поміщають у муфельну піч при температурі 105 ± 5 °С (кришку на тиглі зсувають). Режим зміни температури при виконанні аналізу задають терморегулятором (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Режим зміни температури під час виконання вимірювань, втрати маси під час прожарювання в шламі глиноземного виробництва

Час, хв	0	60	150	160
Температура, °С	100	1100	1100	20

4 Тигель виймають із печі і щільно закривають кришкою. Охолоджують в ексикаторі до кімнатної температури та зважують.

5 Записують до журналу масу тигля з наважкою проби після прожарювання: (m_2 , г).

6 Тигель з навішуванням проби поміщають у гарячий муфель і повторюють прожарювання кілька разів до отримання постійної маси.

7 Масу вважають постійною, якщо різниця результатів двох наступних зважувань не перевищує 0,002 г.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Обробку результатів вимірювань втрати маси при прожарюванні виконують таким чином:

1 Втрату маси при прожарюванні обчислюють за такою формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де X – Втрата маси при прожарюванні, масова частка, %;

m_1 – вага тигля з наважкою до прожарювання, г;

m_2 – вага тигля з наважкою після прожарювання, г;

m – маса навішування, г.

100 – коефіцієнт переведення відносного змісту до процентного.

2 За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення двох паралельних вимірів двох наважок проби шламу.

3 Чисельне значення результату вимірювання округляють до другої цифри похибки.

2.3 Рентгено-спектральний аналіз шламів та бокситів

ЗАСОБИ КОНТРОЛЮ, ДОПОМОЖНІ ПРИСТРОЇ, ПОСУД.

1 Рентгенівські спектрометри – ARL 8680S; ARL 9800XP або аналогічні.

2 Ваги аналітичні не нижче 2 класу точності, межа похибки, що допускається $\pm 0,0001$ г

3 Шафа сушильна, що забезпечує температуру нагрівання 100 ± 5 °С.

4 Електропіч муфельний, з температурою нагріву до 1100 ± 20 °С, ТУ 79.

5 Плитка електрична, лабораторна потужністю 0,3 кВт (температура 400 °С).

6 Ексикатор за ГОСТ 25536.

7 Піпетка мірна, місткість 5 см³, ГОСТ 29169, похибка $\pm 0,03$ см³

8 Тиглі платинові за ГОСТ 6563 або зі сплаву платини 95 % та золота 5 %.

9 Ківш із нержавіючої сталі, об'ємом близько 0,3 см³ для відбору проб (рис. 2.2).

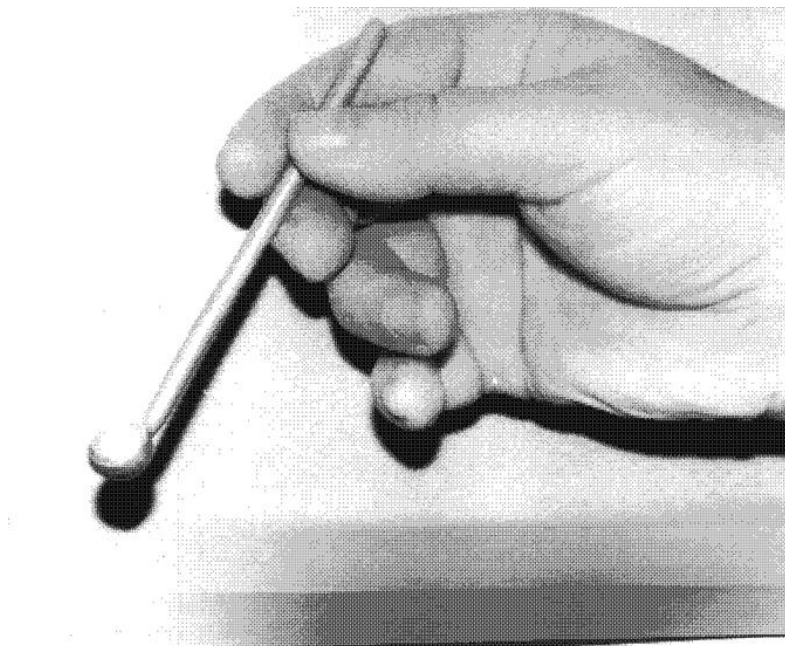


Рисунок 2.2 – Ківш для відбору проб

10 Флюс (тетраборат літію) за МРТУ 6.09.4758 або флюс «22-12» (22 частини метаборату літію та 12 частин тетраборату літію).

11 40 % розчин бромистоводневої кислоти згідно з ГОСТ 2062.

12 Кислота соляна, х.ч., ГОСТ 3118, розведена (1:1), та масовою концентрацією 50 г/дм³.

13 Стандартні зразки червоного шламу комплект ГСЗ ШК-411 – 416-01; стандартні зразки бокситу комплект ГСЗ Б(к)-426-01; стандартний зразок складу бокситу гвінейського ГСЗ Б(х)-424-01; стандартний зразок складу бокситу гайанського ГСЗ Б(х)-425-01; стандартний зразок складу червоного шламу ДСЗ ШК-410-01; руда нефелінова ДСО СНР-1 №728-75, стандартний зразок складу вогнетривів К4 №1521-79, стандартний зразок складу бокситу СБ-1 №729-75, стандартний зразок складу бокситу СБ-2 №730-75, стандартні зразки складу червоного шламу СОП 14-2002П, СОП 12-2002П, СОП 16-2002П, СОП 13-2002П, СОП 1-2002П, СОП 15-2002П, складу білого шламу СОП 4-2002П.

14 Пристрій для плунжерування проб, кільця, сталева підкладка (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Пристрій для плунжерування проб

15 Аргон-метанова суміш за ТУ 51-180-83 (90% Ar + 10% CH₄).

16 Реперні зразки SUS MP1, SUS MP2 фірми APPLIED RESEARCH LABORATORIES (ARL) (м. Екубленс, Швейцарія) для ARL 8680S.

17 Реперні зразки ISX5, 2U30, 3U31, 4U33, 5U4/2 фірми APPLIED RESEARCH LABORATORIES (ARL) (м. Екубленс, Швейцарія) для ARL 9800 XP

ПІДГОТОВКА ДО АНАЛІЗУ

Під час підготовки до виконання вимірювань проводять такі роботи:

1 Проводять калібрування спектрометрів для аналізу бокситів та шламів, використовуючи стандартні зразки: стандартні зразки червоного шламу комплект ГСЗ ШК-411 – 416-01, стандартні зразки бокситу комплект ГСЗ Б(к)-426-01; стандартний зразок складу бокситу гвінейського ГСЗ Б(х)-424-01; стандартний зразок складу бокситу гайанського ГСЗ Б(х)-425-01; стандартний зразок складу червоного шламу ДСЗ ШК-410-01; руда нефелінова СНР ДСО 728-75. Сплавлені диски стандартних зразків поміщають ексикатор і використовують протягом трьох місяців.

2 Проводять вимірювання інтенсивностей із двох паралельних наважок стандартних зразків бокситу: комплект ГСЗ Б(к)-426-01; стандартний зразок складу бокситу гвінейського ГСЗ Б(х)-424-01; стандартний зразок складу бокситу гайанського ГСЗ Б(х)-425-01; руда нефелінова СНР ДСО 728-75, СОП 16-2002П.

3 Будують градувальний графік у координатах: інтенсивність, імп/с – вміст оксиду елемента, масова частка, %, використовуючи виміряні інтенсивності та атестовані значення концентрацій стандартних зразків та метод найменших квадратів; лінійна регресія для елементів: сірки, кальцію, галію, хрому, марганцю, фосфору та квадратична регресія для елементів: алюмінію, заліза, кремнію, титану.

4 Створюють аналітичні програми для аналізу проб бокситів різних родовищ за допомогою програмного забезпечення WIN XRF для рентгенівських спектрометрів ARL 8680S, ARL 9800XP.

5 Під час підготовки до виконання вимірювань шламів проводять калібрування спектрометрів.

6 Проводять вимірювання інтенсивностей з двох паралельних наважок стандартних зразків шламу: стандартні зразки шламу комплект ГСЗ ШК-411-416-01, ГСЗ ШК-410-01, СНС ГСО 728-75, СОП 14-2002П, СОП 13 , СОП 1-2002П, СОП 15-2002П, СОП 4-2002П.

7 Будують градувальний графік у координатах: інтенсивність, імп/с – вміст оксиду елемента, масова частка, %, використовуючи виміряні інтенсивності, атестовані значення концентрацій стандартних зразків та метод найменших квадратів; лінійна регресія для елементів: сірки, кальцію, галію, натрію та квадратичну регресію для елементів: алюмінію, заліза, кремнію, титану.

8 Створюють аналітичні програми для аналізу проб червоних та білих шламів за допомогою програмного забезпечення WIN XRF для рентгенівських спектрометрів ARL8680S, ARL9800XP, використовуючи вимірювані інтенсивності та атестовані значення концентрацій стандартних зразків.

9 Дрейф корекції спектрометрів проводять раз на місяць.

Підготовка проб:

1 Пробу поміщають у сушильну шафу на 30 хвилин і сушать до постійної маси при температурі (100 ± 5) °С.

2 Платиновий тигель прожарюють впродовж 10с при температурі 1100 ± 20 °С та охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури.

3 У підготовлений тигель поміщають навішування флюсу масою 2,5000 г і навішування аналізованої проби з розрахунку:

$$M_{\text{пр.}} = 0,1 M_{\text{фл.}}, \quad (2.3)$$

де: $M_{\text{пр.}}$ – маса проби, г;

$M_{\text{фл.}}$ – маса флюсу, г

4 Пробу з флюсом перемішують шпателем у тиглі не менше 2 хвилин до отримання однорідної маси.

5 Кожен тигель із сумішшю вводять 0,15 см³ бромистоводневої кислоти з метою зменшення змочування поверхні тигля розплавом.

6 Тиглі з аналізованими пробами поміщають на 15 хвилин у муфельну піч, нагріту до температури (1100±20) °С.

7 Послідовно (починаючи з першого) виймають тиглі з муфельної печі і виливають розплав у центр кільця, попередньо покладеного на розігріту гладку сталеву підкладку, плунжують оперативно протягом 4 – 5 с.

Необхідно, щоб паузи між черговими пробами при постановці в печі муфельну, а також при їх виїмці були однаковими.

8 Гарячий скляний диск обережно зсувають з підкладки на підставку для повільного остигання протягом 5 – 10 хвилин. Охолоджені диски знімають із підставки.

9 Дрейф корекції спектрометра ARL 8680S проводять каналами Al, Fe, Si, Ti, Na, Ca, використовуючи реперні зразки SUS MP1, SUS MP2 фірми APPLIED RESEARCH LABORATORIES (ARL) (м. Екубленс, Швейцарія).

10 Дрейф корекції спектрометра ARL 8680S проводять каналами Ga, Cr, Mn, P, S, використовуючи стандартні зразки ГСЗ Б(х)-424-01; ДСЗ Б(х)-425-01; ДСО СНР-1 №728-75.

11 Дрейф корекції спектрометра ARL 9800XP проводять каналами Al, Fe, Si, Ti, Na, Ca, використовуючи реперні зразки ISX5, 2U30, 3U31, 4U33, 5U4/2 фірми APPLIED RESEARCH LABORATORIES (ARL), г.

19 Дрейф корекції спектрометра ARL9800XP проводять каналами Ga, Cr, Mn, P, S , використовуючи стандартні зразки ГСЗ Б(х)-424-01; ДСЗ Б(х)-425-01; ДСО СНР-1 №728-75.

20 Для перевірки корекції дрейфу використовують програмне забезпечення WINXRF для рентгенівських спектрометрів серії ARL 8680S, ARL 9800XP APPLIED RESEARCH LABORATORIES (ARL) (м. Екубленс, Швейцарія).

Періодичність корекції дрейфу спектрометрів один раз на місяць при безаварійній роботі.

ПРОВЕДЕННЯ АНАЛІЗУ

1 Ручний режим:

1.1 Сплавлений диск-випромінювач поміщають у касету, яку встановлюють на розподільний конвеєр спектрометра.

При встановленні диска-випромінювача в касету слід брати його тільки за бічну поверхню, щоб уникнути забруднення його аналітичної поверхні.

За допомогою клавіатури та системи «Миша» на обчислювальній машині в головному меню програми WINXRF послідовно вибирають процедури:

Аналіз → Рутинний аналіз → Концентраційний аналіз → Зміна завдання → ОК → №Касети → + → Назва проби → Номер проби → ОК

при цьому проба переміщається на ліфт спектрометра та опускається під рентгенівську трубку.

1.2 Вимір інтенсивності контролюють на інформаційному дисплеї спектрометра, де фіксується робочий режим рентгенівської трубки 30 кВ і 80 мА або 50 кВ і 50 мА, початок рахунку імпульсів. Час виміру 40 с. Після завершення зйомки на екрані комп'ютера з'являється результат проби. Для подальшої роботи в ручному режимі за допомогою маніпулятора "Миша" або з клавіатури вибирають з меню процедуру «Продовжувати». Якщо аналіз закінчено, вибирають процедуру «Аналіз закінчено»

2 Автоматичний режим:

2.1 У разі проведення вимірювань великої кількості проб за різними програмами працюють в автоматичному режимі, використовуючи «Батч-файл».

Проби, підготовлені до вимірювання, встановлюють по порядку вимірювання, на розподільний конвеєр спектрометра, починаючи з першого гнізда.

З меню програми WINXRF послідовно вибирають процедури:

Підготовка → Батч-файли → Вибір необхідного батч-файлу → Підтвердження → ОК → Вихід → Аналіз → Операція в батч-файлі → ОК → Відкрити інформаційний лист ICS менеджера.

При цьому перша проба зсувається на ліфт спектрометра і вимірюється.

Хід аналізу фіксується на інформаційному дисплеї спектрометра, де фіксується робочий режим рентгенівської трубки 30 кВ і 80 мА або 50 кВ і 50 мА, початок рахунку імпульсів. Час виміру 40 с. Потім послідовно проводять аналіз кожної проби, розташованої на конвеєрі.

5.2.2 Для виконання аналізу застосовують різні програми відповідних груп проб:

BT-GVIN – для бокситів: Гвінея, Суміш;

VAUXITE – для бокситів: Бразилія, Венесуела, Сьєрра-Леоне, Гвінея – Боке, Індія, Гайана, Гана;

VAUXITE-1 – для бокситів: Австралія – Вейпа, Австралія – Вейпа А, Австралія – Гоув;

RED – для червоних шламів;

PULP – для шламів сирієї пульпи;

WHITE – для білих шламів ділянки каустифікації.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

1 Результат аналізу вмісту оксидів алюмінію, заліза, кремнію, титану, кальцію, натрію, галію, хрому, марганцю, фосфору та сірки у відсотках друкується на принтері, висвічується на екрані дисплея, записується на жорсткий диск у файл статистики або передається до комп'ютерної мережі файл-сервер.

2 За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення для двох паралельних вимірів шламу та трьох паралельних вимірів бокситу.

2.4 Методика визначення вмісту Na_2O в шламах

МЕТОД ВИМІРЮВАНЬ

Метод заснований на розкладанні проби шламу сплавленням з літєм зневодненим тетраборнокислим, вилуговуванням плава в соляній кислоті і вимірюванням атомної абсорбції натрію в полум'ї ацетилен-повітря при довжині хвилі 589 нм.

ВИМОГИ БЕЗПЕКИ, ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

При виконанні вимірювань контроль за станом виробничого середовища, профілактику несприятливого впливу на здоров'я працюючих, забезпечення безпеки праці та виробничої санітарії здійснюють відповідно до вимог:

- ГОСТ 12.1.005;
- загальною інструкцією № 00-01;
- Інструкції № 23-01;
- НПАОП 40.1-1.21.

Виконання вимірювань масової концентрації оксиду натрію в шламах виробництва глинозему атомно-абсорбційним методом шкідливого на довкілля не впливає.

ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ЛАБОРАНТА

До виконання вимірювань та обробки результатів аналізу допускають лаборанта хімічного аналізу, що має кваліфікацію не нижче за четвертий розряд.

УМОВИ ВИМІРЮВАНЬ

При виконанні вимірювань дотримуються наступних умов:

- температура довкілля 20 ± 5 °С;
- вологість атмосферного повітря до 80 % за температури 25 °С;
- напруга мережі живлення змінного струму 220 ± 20 В;
- приміщення не повинно піддаватися механічним коливанням (вібраціям, струсу).

ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ.

Під час підготовки до виконання вимірювань проводять такі роботи:

1 Градування стандартні розчини готують з комплекту державних стандартних зразків складу червоного шламу ДСЗУ 123.42-03 (ШК 414, ШК 416, ШК 415).

2 Для приготування градуовального розчину масовою часткою 0,97% використовують зразок з індексом ШК 414.

3 Наважку зразка масою 0,25 г поміщають у платиновий тигель, додають 2,5 г літію тетраборнокислового, ретельно перемішують і поміщають у муфельну піч нагріту до 9000 °С, потім підвищують температуру до 11000 °С витримують.

4 Тигель з плавом переносять у склянку місткістю 250 см³, додають за допомогою циліндра 35 – 40 см³ розчин соляної кислоти 1:1, 150 см³ води та витримують на електроплиті до повного вилуговування плаву.

5 Після вилуговування та охолодження розчин переводять у мірну колбу місткістю 500 см³, обмиваючи тигель та стінки склянки, додають воду до мітки та перемішують.

6 Для приготування градуовального розчину масовою часткою 3,31 % використовують зразок з індексом ШК 416. Розчин готують аналогічно.

7 Для приготування градуовального розчину масовою часткою 5,36 % використовують зразок з індексом ШК 415. Розчин готують аналогічно.

8 Через весь перебіг аналізу проводять холостий досвід. Для цього навішування масою 2,5 г тетраборнокислого літію поміщають у платиновий тигель і далі виконують операції згідно попередніх пунктів.

9 Число градуювальних розчинів має бути не менше трьох. Термін зберігання стандартних градуювальних розчинів 1 рік.

10 Проби шламу, підготовлені згідно з Додатком В СТІ 036, висушують до постійної маси за ГОСТ 14657.0 і залишають для охолодження в ексікаторі.

11 Підготовлюють атомно-абсорбційний спектрофотометр до роботи відповідно до інструкції з експлуатації.

ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

1 Виконання вимірювань проводять із двох паралельних наважок шламу.

2 Наважку проби шламу масою 0,25 г поміщають у платиновий тигель, додають 2,5 тетраборнокислого літію, ретельно перемішують і поміщають у муфельну піч, нагріту до 9000 °С, потім підвищують температуру до 11000 °С і витримують. Далі проводять операції згідно з п. 1.

3 Одночасно через весь перебіг аналізу у тих самих умовах проводять вимір державного стандартного зразка складу червоного шламу ДСЗУ 123.41-03.

4 Вимір вмісту масової частки оксиду натрію на атомно-абсорбційному спектрометрі проводять у полум'ї ацетилен-повітря відповідно до інструкції з експлуатації на прилад. Встановлюють необхідні вимірювання параметри. Рекомендовані умови виконання вимірювання атомно-абсорбційного аналізу наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Умови виконання виміру атомно-абсорбційного аналізу

Тип атомізації	полум'яний: ацетилен-повітря
Довжина хвилі, нм	589
Ширина щілини приладу, нм	0,2
Сила струму лампи з порожнім катодом, А	10
Час інтегрування, с	3
Горючий газ	ацетилен
Окислювач	повітря

5 Для отримання градуовальної характеристики вимірюють відносне резонансне поглинання атомами елемента (величину абсорбції) у контрольному досвіді, потім вимірюють величину атомної абсорбції аналітичної спектральної лінії градуовального розчину.

6 Градуовальну характеристику будують у координатах:

- Відносне резонансне поглинання атомами елемента, отн. од.;
- масова частка оксиду натрію, %

7 За допомогою градуовальної характеристики визначають масову частку оксиду натрію у розчині проби.

8 Значення масової частки (%) оксиду натрію в пробі записують до робочого журналу.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Обробку результатів вимірювань вмісту оксиду натрію виконують за допомогою програмного забезпечення:

1 За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення результатів визначення елемента у двох наважках проби шламу, якщо розбіжність між ними не перевищує розбіжності (r_m), що допускається, для даного діапазону вимірювань.

2 Чисельне значення результату аналізу округляють до першої цифри після коми.

КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

1 Оперативний контроль повторюваності результатів вимірювань здійснюють шляхом порівняння результатів двох паралельних вимірювань вмісту речовини, що аналізується.

2 Розбіжність результатів паралельних вимірювань не повинна перевищувати нормованого значення r для відповідного інтервалу.

3 Якщо розбіжність результатів паралельних вимірів перевищує нормоване значення r_m , то вимір повторюють.

4 Якщо при повторному вимірі вимоги не виконуються, то виміри припиняють до з'ясування та усунення причин, що викликали відхилення, що спостерігається.

5 Оперативний контроль відтворюваності результатів аналізу

6 Оперативний контроль відтворюваності виконують шляхом порівняння абсолютної різниці двох результатів аналізу зі значенням межі відтворюваності R_m , зазначеної в цій методиці.

7 Оперативний контроль точності результатів аналізу

8 Оперативний контроль точності результатів аналізу виконують за допомогою стандартного державного зразка ДСЗУ 123.410-03.

9 Результати аналізу проби вважають задовільними, якщо відтворений вміст вимірюваного компонента в стандартному зразку відрізняється від атестованої характеристики не більше ніж значення K – нормативу оперативного контролю точності, наведеного в МВІ.

10 Якщо ця вимога не виконується, то проведення вимірювань припиняють до з'ясування та усунення причин, що викликали відхилення, що спостерігається.

11 Оперативний контроль точності результатів аналізу виконують один раз на зміну.

14 ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

14.1 Результати аналізу підлягають реєстрації у журналах виписки результатів аналізів за належністю, із зазначенням найменування проби, дати виконання аналізу, прізвища виконавця

14.2 Результат аналізу подають у вигляді:

$$X = X_{\text{ср.}} \pm \Delta, \quad (2.4)$$

де: X – вміст оксиду натрію у пробі, %;

$X_{\text{ср.}}$ – середнє арифметичне значення результатів паралельних вимірювань вмісту оксиду натрію в пробі;

Δ – похибка аналізу, %.

2.5 Методика визначення щільності шламів та пульп

МЕТОД ВИМІРЮВАНЬ

Вимірювання щільності шламів та пульп глиноземного виробництва виконують гравіметричним методом аналізу. Метод ґрунтується на зважуванні аліквотної частини проби певного обсягу, з наступним розрахунком щільності матеріалу.

УМОВИ ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

При виконанні вимірювань дотримуються наступних умов:

- температура навколишнього середовища (20 ± 5) °С;
- відносна вологість атмосферного повітря трохи більше 80 % за нормальної температури (20 ± 5) °С;

Приміщення не повинно зазнавати механічних коливань (вібрацій, струсу).

ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

1 Підготовка до роботи.

Проба шламу та пульпи має бути попередньо доведена до температури 20 ± 5 °С.

ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

При виконанні вимірювань щільності шламів та пульп глиноземного виробництва гравіметричним методом виконують такі операції:

1 Для виконання вимірів відбирають дві аліквотні частини проби.

2 Зважують порожній циліндр та записують у робочий журнал масу порожнього циліндра (m_1 , г)

3 Пробу ретельно перемішують спочатку шпателем, потім – «з кружки в кухоль».

4 Відбирають аліквотну частину проби приблизно $90 - 100$ см³ три прийоми, між прийомами ретельно перемішуючи методом «з кружки в кухоль».

5 Зважують циліндр з відібраною аліквотною частиною проби та записують у журнал масу циліндра з аліквотною частиною проби (m_2 , г).

6 Вимірюють за шкалою циліндра та записують у робочий журнал об'єм відібраної аліквотної частини проби (V , см³).

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

1 Щільність випробуваного зразка, г/см³, обчислюють за формулою:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (2.5)$$

де ρ – щільність, г/см³;

m_1 – вага порожнього циліндра, г;

m_2 – вага циліндра з аліквотною частиною проби, г.;

V – об'єм, відібраної аліквотної частини проби, см³;

2 За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення двох паралельних вимірів, отриманих під час виконання вимірів двох аліквотних частин проби.

3 Чисельне значення результату аналізу округляють до першої цифри похибки.

ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Результати вимірювань оформлюють записом у журналі із зазначенням номера проби, дати надходження та виконавця.

Результати аналізу подають у вигляді:

$$X = \bar{X} \pm \Delta, \text{ г/см}^3, \quad (2.6)$$

де \bar{X} – середнє значення результату аналізу двох паралельних вимірів зразка.

Δ – похибка результату аналізу.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Дослідження процесу нейтралізації червоного шламу відхідними газами допоміжних виробництв

Було проведено серію лабораторних та промислових дослідів взаємодії підшламової води з діоксидом вуглецю, що входить до складу відхідних газів ТЕЦ та шахтних печей ділянки обпалювання вапняку.

Метою роботи була оцінка впливу такої обробки на їдкість червоного шламу та водночас зниження викидів CO_2 за рахунок поглинання його частки технологічними речовинами.

Для проведення першого етапу досліджень у даному напрямку було зібрано лабораторну установку (рис. 3.1, 3.2), проведено вимірювання CO_2 з редуктора та його регулювання.



Рисунок 3.1 – Колба для проведення дослідів



Рисунок 3.2 – Дослідна установка

Для дослідів було відібрано пробі промводи (підшламова вода зі щламосховища № 2). У колбу об'ємом 2,5 дм³ заливали 1,5 дм³ води. Пропускали газ упродовж різного часу (1, 3, 5 та 7 хвилин), тиск газу на виході з балону та редуктора був однаковим у всіх дослідах.

Після кожного заданого часу пропускання газу промводу з колби виливали у пластикову пляшку та закривали кришкою для подальшого аналізування (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Зовнішній вигляд промводи після експерименту

Після проведення дослідів проводився аналіз промвод (у т.ч. вихідної) на вміст: Al_2O_3 , $Na_2O_{заг.}$, $Na_2O_{вугл.}$. Визначення CO_2 проводилося на приладі аналізатора вуглецю АН7529. Результати наведено у таблиці 3.1. Ґрунтуючись на тому, що при взаємодії з CO_2 каустичний луг переходить у вуглекислий розрахунок проведений за стехіометричним співвідношенням кількості Na_2O і CO_2 , що вступили в реакцію.

У досліді № 1 ступінь поглинання CO_2 вищий, потім у міру зменшення каустичного лугу – засвоєння CO_2 теж знижується. У цьому експерименті при досягненні 100 % вмісту соди ступінь поглинання CO_2 склала 16 %.

Висновок: Експеримент показав можливість поглинання газоподібного CO_2 підшламовою водою з утворенням карбонату натрію Na_2CO_3 . Фактичний ступінь засвоєння CO_2 за результатами експерименту становив 20 – 50 % або 500 – 1250 т CO_2 на рік.

Таблиця 3.1 – Карбонізація промводи вуглекислим газом

№ дослідю	Найменування розчину	Об'єм розчину, дм ³	Т, °С	Час пропускання газу, хв.	Об'єм CO ₂ , дм ³	Тиск, кг		CO ₂ , %		Вміст у рідкій фазі, г/дм ³						Вміст твердої фази, г/дм ³	Розрахунок CO ₂				
						у балоні	після редуктора	з редуктора	з колби після витримки	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _{заг.}	Na ₂ O _к	Na ₂ O _{вугл.}	CO ₂	% соди		CO ₂ в промводі, г	увійшло з газом, г	пішло на реакцію, г	не зв'язалося з водою, г	Ст. погл. CO ₂ , %
	Підшлам. вода (вх.)	1,5	28	-		70	0,8			2,3	5,9	2,2	3,7	2,6	62,7		3,9				
1	Підшламова вода	1,5	-/-	1	1,2	-/-	-/-	85	60	2,3	5,9	0,9	5,0	3,5	84,7		5,3	2,1	1,4	0,7	66
2	Підшламова вода	1,5	-/-	3	3,6	-/-	-/-	85	82	2,3	5,9	0,4	5,5	3,9	93,2		5,9	6,3	1,9	4,4	30
3	Підшламова вода	1,5	-/-	5	6,0	-/-	-/-	85	85	1,8	5,9	0,1	5,8	4,1	98,4	0,7	6,2	10,5	2,2	8,3	21
4	Підшламова вода	1,5	-/-	7	8,4	-/-	-/-	85	85	0,3	5,9	0,0	5,9	4,2	100,0	2,8	6,3	14,7	2,3	12,4	16
Примітки:		1. Досліди проводилися при температурі 28 °С. За цих умов щільність вуглекислого газу $\approx 1,75$ кг/м ³ .																			
		2. Крізь ємність з підшламовою водою пропускався вуглецевий газ у кількості 1,2 дм ³ /хв.																			

На наступному етапі було проведено дослідження поглинання CO_2 з відходящих газів котлів ТЕЦ підшламовою пульпою. Для цього було зібрано та встановлено поруч із трубою ТЕЦ спеціальну установку, що включає теплообмінник для попереднього охолодження відходящого газу до безпечної температури, реакційну ємність та компресор для забезпечення необхідного тиску (рис. 3.4).

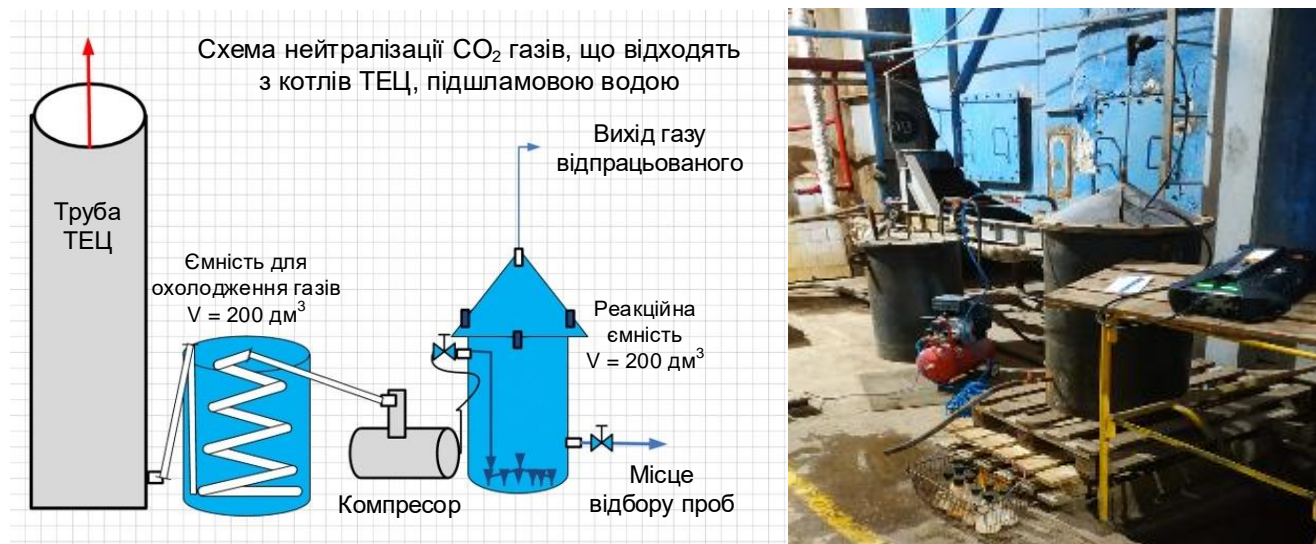


Рисунок 3.4 – Дослідна установка нейтралізації для ТЕЦ

Експеримент на дослідно-промисловій установці показав, що гази, що відходять після котлів ТЕЦ, можливо «очистити» від CO_2 підшламовою водою зі ставка-накопичувача ШХ № 2.

У процесі випробувань потоки газів з котлів ТЕЦ і сорбуючого середовища (підшламова вода), що контактують в установці, були відрегульовані так, щоб весь каустичний луг Na_2O_k вступав у реакцію та рН сорбенту після реакції знизився з 12 до 10,5 одиниць.

Результати дослідів наведено в таблицях 3.2, 3.3.

При взаємодії каустичний луг вступає в реакцію з CO_2 з утворенням бікарбонату натрію NaHCO_3 , що поступово перетворюється на карбонат натрію (соду) Na_2CO_3 .

Ступінь поглинання CO_2 з газів, що відходять з котлів ТЕЦ в експериментальній установці склала 26,4 %.

Таблиця 3.2 – Дослідно промисловий експеримент з поглинання CO_2 з відхідних газів котлів ТЕЦ підшламовою пульпою

Середовища взаємодії	Потік, $\text{дм}^3/\text{год}$	Вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг.}}$, $\text{г}/\text{дм}^3$	Вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к.}}$, $\text{г}/\text{дм}^3$	Вміст соди, %	Кількість $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к.}}$, що ступив у реакцію, кг	pH води після реакції, од.	Вміст CO_2 в об'ємі газів, %	Концентрація CO_2 , $\text{кг}/\text{м}^3$	Загальна кількість CO_2 у відхідних газах, $\text{кг}/\text{м}^3$	Кількість CO_2 , що вступив у реакцію $\text{кг}/\text{м}^3$	Частка CO_2 , що вступив у реакцію, %
Підшламова вода	360	2,9	0,6	80,1	0,21	10,5					
Відхідні гази	3600						9,6	1,65	0,57	0,15	26,4

Таблиця 3.3 – Дані з поглинання CO_2

Середовища, що поглинає CO_2	Річна кількість (без розведення), тис. м^3	Вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг.}}$, $\text{г}/\text{дм}^3$	Вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к.}}$, $\text{г}/\text{дм}^3$	Вміст соди, %	Річний потенціал $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ для поглинання CO_2 , т	Річний потенціал $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ для поглинання CO_2 , т	Обсяг річних викидів CO_2 з котлів ТЕЦ, т
Підшламова вода у відстійнику	1370	8,0	1,6	80,1	2190	1550	729766

Оціночна кількість каустичного лугу, що збирається у ставку-накопичувачі ШС № 2 з підшламовою водою протягом одного року становить 2190 т.

Цією кількістю каустичного лугу можна зв'язати до карбонату натрію (соди) приблизно 1550 тонн CO_2 , що становить 0,3 % від річних викидів CO_2 .

На третьому етапі було досліджено нейтралізацію CO_2 з відхідних газів печей обпалу вапняку. Робоча схема збиралася аналогічно попередньому варіанту. Зовнішній вигляд установки представлено на рисунку 3.5.



Рисунок 3.5 – Зовнішній вигляд установки на даху біля труби печі

Експеримент на дослідно-промисловій установці показав, що «очистити» від CO_2 газу, що відходять після випалу вапняку, можливо як підшламовою водою зі ставка-відстійника, так і пульпою червоного шламу з останнього промивача.

У процесі дослідно-промислових випробувань потоки відхідних газів і сорбуючих середовищ через установку були відрегульовані так, щоб рН сорбенту після реакції був нижче 11 одиниць. При цьому весь каустичний луг Na_2O_k перетворювався на соду Na_2CO_3 .

Досвід на підшламовій воді проходив у шість разів швидше, ніж на пульпі червоного шламу. Пояснюється це тим, що каустичний потенціал (концентрація Na_2O_k) у підшламовій воді приблизно в шість разів менше, ніж у шламовій пульпі. При взаємодії з атмосферним повітрям протягом усіх операцій з обробки шламу, дренажування та збирання в ставок-відстійник більшість каустика підшламової води перетворюється на соду.

Зведені дані з дослідів наведено у таблицях 3.4, 3.5.

Таблиця 3.4 – Зведені дані за дослідом на печі обпалу

Експеримент із поглинання CO ₂ підшламовою водою											
Середовища взаємодії	Потік, дм ³ /год	Вміст Na ₂ O _{заг.} , г/дм ³	Вміст Na ₂ O _{к.} , г/дм ³	Вміст соди, %	Кількість Na ₂ O _{к.} , що ступив у реакцію, кг	pH води після реакції, од.	Вміст CO ₂ в об'ємі газів, %	Концентрація CO ₂ , кг/м ³	Загальна кількість CO ₂ у відхідних газах, кг/м ³	Кількість CO ₂ , що вступив у реакцію кг/м ³	Частка CO ₂ , що вступив у реакцію, %
Підшламова вода	720	3,4	0,5	85,3	0,36	9,7					
Відхідні гази	3600						15,44	1,65	0,92	0,26	28
Експеримент із поглинання CO ₂ шламовою пульпою											
Середовища взаємодії	Потік, дм ³ /год	Вміст Na ₂ O _{заг.} , г/дм ³	Вміст Na ₂ O _{к.} , г/дм ³	Вміст соди, %	Кількість Na ₂ O _{к.} , що ступив у реакцію, кг	pH води після реакції, од.	Вміст CO ₂ в об'ємі газів, %	Концентрація CO ₂ , кг/м ³	Загальна кількість CO ₂ у відхідних газах, кг/м ³	Кількість CO ₂ , що вступив у реакцію кг/м ³	Частка CO ₂ , що вступив у реакцію, %
Шламова пульпа з вмістом твердої фази 450 г/дм ³	120										
Рідка фаза	103	3,9	3,3	15,4	0,34	10,4					
Відхідні гази	3600						15,44	1,65	0,92	0,24	26

Таблиця 3.5 – Порівняльні дані з поглинання CO₂ різними середовищами та втрат каустику

Середовище, що поглинає CO ₂	Річна кількість без розведення, тис. м ³	Вміст Na ₂ O _{заг.} , г/дм ³	Вміст Na ₂ O _{к.} , г/дм ³	Вміст соди, %	Річний потенціал Na ₂ O _{к.} для поглинання CO ₂ , т	Річний потенціал поглинання CO ₂ з газів, що відходять, т	Умовні втрати 100%-го NaOH, що пов'язані з поглинанням CO ₂ , т/рік
Підшламова вода у відстійнику	1370	8,0	1,2	85,3	1640	1160	2100
Рідка фаза шламової пульпи	1890	8,0	6,8	15,4	12850	9120	2100

За результатами дослідів можна зробити наступні попередні висновки:

– За рахунок більшої кількості та більшого каустичного потенціалу шламової пульпи можливо «поглинути» на порядок більше CO₂, ніж підшламовою водою.

– Розрахункова річна кількість CO₂, яке можливо поглинути всією шламовою пульпою, що утворюється, приблизно в 10 разів менше річного викиду CO₂ з відхідними газами печей випалу вапняку.

– Розрахунково умовні втрати NaOH у зв'язку з поглинанням CO₂ становитимуть приблизно 2 тис. т за рік. Фактичні втрати каустика розрахунково будуть у 1,5 – 2 рази нижчими.

3.2 Дослідження можливості термічного відновлення окремих компонентів червоного шламу

Було проведено експеримент із відновлення червоного шламу шляхом електротермічного випалу, мета якого – визначення можливості відновлення заліза зі складних сполук червоного шламу та використання збагаченого продукту у чорній металургії. Експеримент проводився на устаткуванні ливарного виробництва ТОВ «СЦ «Металург»» за участю спеціалістів МГЗ та Сервісного Центру.

Експеримент проводився у 2 етапи.

1 етап: Підготовка шихти

За допомогою щоквої дробарки ШД-6 червоний шлам та відновник (кокс) були подрібнені до необхідної фракції, після чого була приготовлена шихта червоного шламу з відновником (коксом), усереднена при інтенсивному перемішуванні в бетонозмішувачі (рис. 3.6) протягом 15 хв.



Рисунок 3.6 – Підготовка шихти

Вагове відношення шламу до відновника = 5.5 (71 кг шламу та 13 кг коксу).

Загальна вага виготовленої шихти = 84 кг.

2 етап: Проведення відновного випалу

Приготовлену шихту було завантажено в металевий термостійкий піддон і поміщено в електротермічну піч (рис. 3.7). Далі температура в печі поступово (протягом 11 год.) була доведена до 1050 °С наступною витримкою даної температури впродовж 5 годин.



Рисунок 3.7 – Завантаження шихти

Після випалу шламу у піддоні було вилучено з печі та повільно охолоджено атмосферним повітрям до температури 15 – 20 °С.

Проведено контрольне зважування обпаленого шламу. Його маса склала 59 кг.

У процесі відновлювального випалу оксиди 2-х і 3-х валентного заліза «вивільнилися» зі складних сполук з іншими елементами та набули магнітної властивості (рис. 3.8).



Рисунок 3.8 – Частки відновленого матеріалу на магніті

У процесі експерименту було відібрано проби приготовленої шихти та обпаленого червоного шламу для визначення хімічного та мінералогічного складу червоного шламу (шихти) до і після випалу.

Партію обпаленого шламу було підготовлено до досконалого вивчення мінералогічного складу відновленого шламу та шляхом мокрої магнітної сепарації магнітні залісті сполуки будуть відокремлені від інших немагнітних з'єднань. Далі продукт, збагачений залізом, буде досліджений як сировина для чавуну та сталі.

Проміжний висновок:

В результаті відновного випалу червоного шламу частина заліза з оксидів і складних хімічних сполук з іншими елементами виділилася у вигляді металевого заліза і магнетиту, які мають магнітну властивість і можуть бути відокремлені від немагнітних складових обпаленого шламу шляхом мокрої магнітної сепарації.

Хімічний склад червоного шламу до обробки наведено в таблиці 3.6.

Мінералогічний склад червоного шламу до та після експерименту представлено в таблиці 3.7.

Результати досліджень за першим та другим напрямом коротко викладено та опубліковано у вигляді тез доповідей [117, 118].

Таблиця 3.6 – Хімічний склад червоного шламу

Найменування проби	Вміст компонентів, % мас.					
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O
Червоний шлам (вхідний)	16,28	48,48	10,79	4,73	4,47	3,98

Таблиця 3.7 – Мінералогічний склад матеріалу до та після експерименту

Найменування проби	Фазовий склад (числові значення позначають інтенсивність спектру, що визначає наявність матеріалу, з'єднання)																	
	Гібсит	Алюмо-гетит	Беміт	Гематит	Кварц	Рутит	Анатаз	Кальцит	Магнетит	ГАСН (содаліт)	CaO	NaAlSiO ₄	Ca _{0,9} Mg _{0,7} Fe _{0,3} Si ₂ O ₆	Fe	Ca ₂ (Al(AISi)O ₇)	Al _{0,4} Fe _{0,9} Si _{0,1} Ti _{0,8}	CaMg _{0,6} Fe _{0,2} Ti _{0,1} Al _{0,4} Si _{1,7} O ₆	(Fe _{0,867} Al _{0,133})(Fe _{0,235} Al _{1,765})O ₄
Червоний шлам (вхідний)	662	541	68	1423	1012	256	213	955	-	784	242	-	-	-	-	-	-	-
Червоний шлам після обжарення при 1050 °C (з рудим відтінком)	-	-	-	1016	-	-	-	-	1125	-	-	916	-	1101	727	-	-	-
Червоний шлам після обжарення при 1050 °C (з сірим відтінком)	-	-	-	-	-	-	-	-	536	-	-	949	150	5311	-	148	217	632

3.3 Дослідження властивостей недопалу, що утворюється на виробництві вапна для технологічних потреб

Для отримання вапна на МГЗ застосовуються шахтні печі. Після випалу отримане вапно прямує в гасники, де відбувається перетворення їх у пушонку (перетворення з CaO в Ca(OH)_2) з наступним розпульпуванням в оборотному розчині для приготування вапняної суспензії чи конденсаті – приготування вапняного молока. При цьому цей процес також супроводжується утворенням недопалу, що виходить з гасильників у вигляді шматків недопаленого вапняку і вапна, що недогасилося, а також порожньої породи. Це призводить до накопичення цього некондиційного продукту на складі вапняку та необхідності використання вантажного автотранспорту для його вивозу. Крім того, пиління недопалу при перевантаженні збільшує ризики для здоров'я персоналу, який працює на складі та в ближній зоні (рис. 3.9).



Рисунок 3.9 – Складування та перевантаження недопалу на складі вапняку

Результату аналізу проблеми:

1 Аналіз причин показав, що основною причиною утворення недопалу при виробництві вапновмісних розчинів є наявність недопалених шматків вапна на виході з випалювальної печі через неоднорідність складу матеріалу, що подається.

2 Аналіз технічних характеристик існуючих типів випалювальних печей показує, що для переробки вапняку, що поставляється на МГЗ, оптимально підходять саме шахтні печі. Крім того, перехід на інший тип печей неможливий без скорочення виробництва вапна і вимагає високих капітальних вкладень.

3 Повнота гасіння вапна може бути досягнута за рахунок конструктивної зміни гасника або його заміни іншим типом. Однак це також витратно і не вирішує проблему утворення недопалу, що складається переважно з карбонату кальцію.

4 Установка кульових млинів для помелу недопалу аналогічних ниток гасіння №№ 3, 4, що входять до схем, не може бути реалізована через просторові обмеження.

5 Інтенсифікація процесу випалу за рахунок застосування мінералізаторів або сольових добавок у печах може призвести до «закозління» внаслідок руйнування агрегатів найменшого розміру.

6 Застосування електролітів для інтенсифікації процесу гасіння вапна небажано, тому що не допускається введення сторонніх домішок до вапновмісних розчинів.

В результаті обстеження зони розташування обладнання було запропоновано виводити недопал з процесу за допомогою компактної щоківного подрібнювача, що дозволить:

- Виключити витрати на вивезення недопалу зі складу автотранспортом за рахунок виключення його утворення.
- Поліпшити умови праці працівників за рахунок мінімізації запиленості робочої зони.
- За умови реалізації схеми з можливістю подавати на склад крупний недопал зі знизеним вмістом вапна, можна отримати прибуток від його продажу потенційним споживачам.

Запропоновану схему нитки гасіння після модернізації представлено на рисунку 3.10.

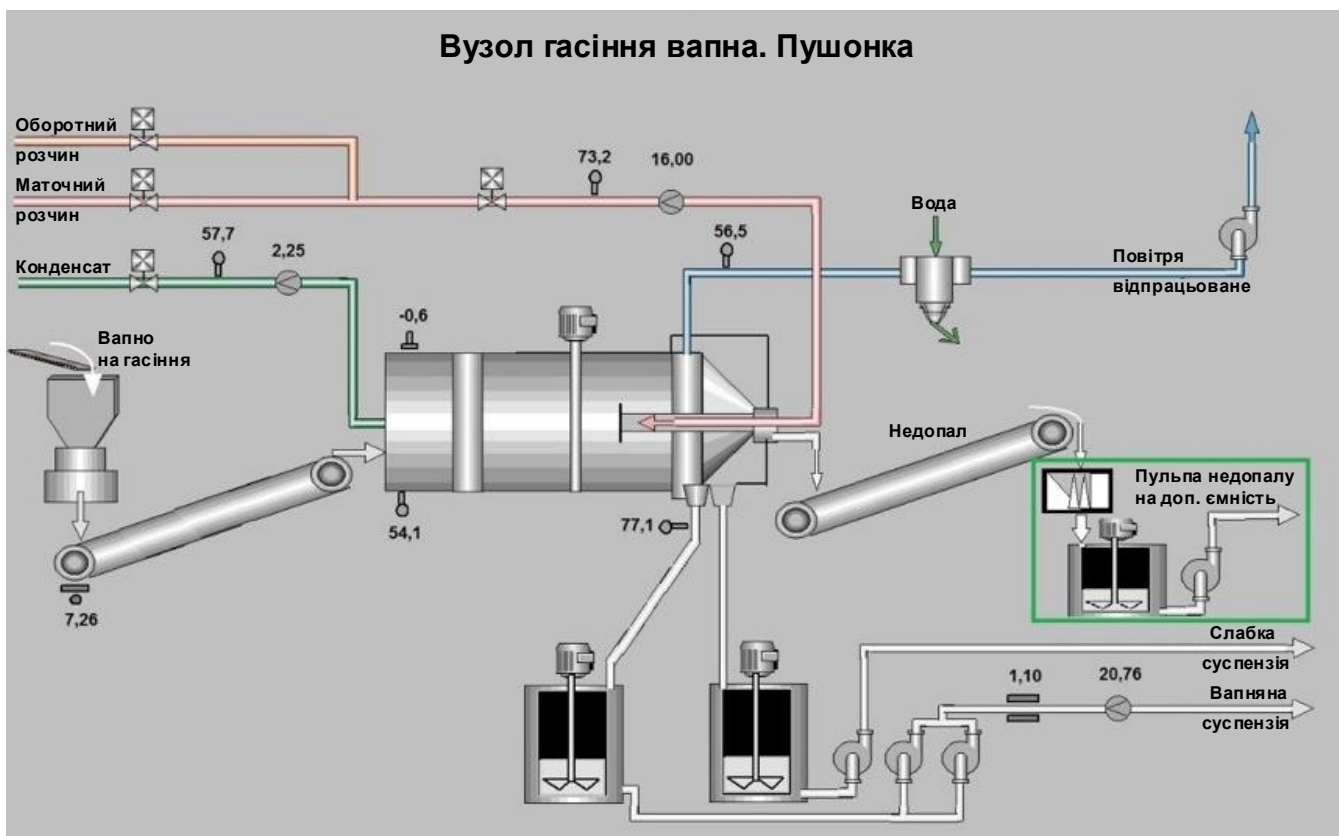


Рисунок 3.10 – Схема нитки гасіння вапна зі шокковим
подрібнювачем для недопалу

3.4 Напрями вдосконалення існуючої технології утилізації відходів виробництва ТОВ «МГЗ» та розробки технології їх обробки

Для промислового застосування результатів проведених досліджень потрібно:

1. Змінити схему оберту підшламової води для забезпечення можливості інтенсивної відмивки від каустичного луку шламу зі шламосховищ, що має призвести до поступового зниження рН відходу до безпечних значень.
2. Встановити реакційні установки під промисловий об'єм води, що буде безперервно оброблятися.
3. Напрямок термічного відновлення заліза з червоного шламу потребує проведення додаткових досліджень з метою підвищення ступеню відновлення та одночасного зниження витрати енергоресурсів, можливо, за рахунок зниження температури процесу.

4. Для виключення накопичення недопалу вапняку, його крупну та хімічно-інертну фракцію доцільно використовувати у якості матеріалів для засипки ґрунтових доріг, господарського будівництва, тощо. Натомість дрібну фракцію, що є гігроскопічною та схильною до руйнування краще за все змішувати з червоним шламом шляхом перекачки у рідкому вигляді. Для цього на ділянці обпалу має бути встановлено щоківий подрібнювач для тонкого подрібнення кусків недопалу та бак для репульпації продукту помолу перед відкачуванням.
5. До напрямів досліджень слід включити практичну апробацію в умовах МГЗ методів екстракції зі шламу рідкоземельних металів.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Правила техніки безпеки під час роботи в лабораторії

Лабораторні заняття проводяться під керівництвом викладача та лаборанта. Перед початком лабораторних занять студенти проходять інструктаж з техніки безпеки, який оформлюється у спеціальному журналі. Крім того, під час кожної роботи вони одержують усний інструктаж від викладача.

Студенти несуть дисциплінарну відповідальність у разі недотримання вимог з охорони праці, техніки безпеки та протипожежної профілактики.

Працювати в лабораторії студенти повинні на постійному робочому місці тільки в халатах, застібнутих на всі гудзики. Волосся має бути підібране під косинку чи шапочку.

Під час виконання лабораторних робіт необхідно дотримуватися наступних правил роботи з хімічними реактивами:

1. Обережно поводитись з хімічними реактивами:

- уникати потрапляння цих речовин на руки, не торкатися ними обличчя та очей, після роботи руки слід ретельно вимити;
- не пробувати хімічні реактиви на смак;
- усі речовини слід нюхати дуже обережно, не нахиляючись над посудиною та не вдихаючи на повні груди, а спрямовуючи до себе пари чи газу рухом руки;
- не користуватися невідомими реактивами (без написів і етикеток);
- ніяких речовин з лабораторії не можна брати додому.

2. Реактиви для дослідів слід брати лише в тих кількостях, які зазначені в методиці. Сухі реактиви слід брати за допомогою шпателя, розчини – піпеткою, для кожного реактиву необхідно мати окремий шпатель або піпетку. Набирати отруйні та їдкі рідин в піпетки не ротом, а за допомогою гумової груші. Подрібнювати сухі луги можна лише в запобіжних окулярах. Брати твердий луг тільки пінцетом або щипцями.

3. Надлишок реактиву не виливати і не висипати назад в посуд, з якого вони взяті; поміщати в посуд для зливу або спускати із струмом води в каналізацію.

4. Дотримуватися обережності в роботі з розчинами кислот, лугів й інших їдких рідин:

– готуючи розчини сірчаної кислоти необхідно лити концентровану кислоту у воду, а не навпаки, оскільки, внаслідок сильного місцевого розігрівання, можливе розбризкування кислоти. Крім того необхідно користуватися тонкостінною склянкою або фарфоровим посудом;

– у разі попадання кислоти на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце великою кількістю води, а потім розчином соди (гідрокарбонату натрію);

– у разі попадання лугу на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце водою до тих пір, поки ділянка не перестане бути слизькою, а потім розчином оцтової кислоти.

5. Проведення дослідів у брудному лабораторному посуді забороняється.

6. Нагріваючи рідини, необхідно тримати пробірку отвором від себе і людей, що знаходяться поруч. Не нахилитися над посудом, в якому щось кипить чи в який наливається рідина, оскільки бризки можуть потрапити в очі.

7. Категорично забороняється нагрівати або охолоджувати будь-які розчини у герметично закритих місткостях, а також закривати колби з гарячою рідиною.

8. Переносити посуд з гарячою рідиною треба використовуючи рушник, тримаючи посудину обома руками: однією – за дно, іншою – за горловину. Великі хімічні стакани з рідиною потрібно піднімати лише двома руками так, щоб відігнуті краї склянки опиралися на вказівні пальці.

9. Роботу з леткими речовинами (етером, бенzenом, ацетоном та ін.), концентрованими лугами та кислотами проводити акуратно і під витяжною шафою, не зливати їх в каналізацію без попереднього розведення.

10. Роботу з легкозаймистими рідинами вести під витяжною шафою та подаль від нагрівальних приладів. У разі загорання спирту, ефіру та інших легкозаймистих рідин не гасити полум'я водою, а скористатися піском.

11. Обережно працювати зі скляним лабораторним посудом, що легко б'ється. Рештки побитого лабораторного скляного посуду слід ретельно змити у спеціальний збірник. Сировину чи напівфабрикати, у які могли потрапити скляні уламки, необхідно викинути у спеціальний збірник.

12. Негайно прибрати усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії:

– якщо кислоту було пролите на стіл або на підлогу, її слід нейтралізувати лугом або содою;

– ртуть, що було пролите в результаті поломки приладів або розбитті термометрів, збирають за допомогою амальгамованих пластинок з міді або білої жести.

13. У дослідах з використанням електроприладів необхідно переконатися в їх справності, правильності підключення до електромережі та контуру заземлення. Під час виконання роботи не можна переносити увімкнуті електроприлади та залишати їх без нагляду. У разі перерви в подачі електроенергії всі пристрої мають бути негайно вимкнуті.

14. Після закінчення роботи в лабораторії необхідно вимкнути всі електроприлади, якими користувалися, витягну шафу, воду, прибрати свої робочі місця та здати їх лаборантові або завідувачу лабораторії. Обов'язково ретельно вимити руки.

Про усі випадки відхилення від нормального ходу лабораторного зайняття, порушення даних правил, повідомляти передусім викладачеві, черговому лаборантові або завідувачеві лабораторією.

З метою протипожежної безпеки хімічна лабораторія забезпечена вогнегасниками, ящиками з піском, ковдрами. Необхідно знати, де знаходяться протипожежні засоби і порядок термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.

4.2 Перша долікарська допомога

У хімічній лабораторії є аптечка. Кожен студент повинен вміти надати першу долікарську допомогу потерпілому, основні етапи якої, в залежності від виду нещасного випадку наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Надання першої допомоги в результаті нещасного випадку

Подія	Перша допомога
ОПІКИ	
I- й ступінь (почервоніння)	Накласти вату, змочену етиловим спиртом. Повторити змочування.
II- й ступінь (пухирі)	Те ж саме. Обробляти 5%-м розчином KMnO_4 або 5%-м розчином таніну.
III- й ступінь (руйнування тканин)	Покрити рану стерильною пов'язкою і викликати лікаря.
Опіки кислотами, хлором або бромом	Промити опік великою кількістю води, потім 5%- ним розчином NaHCO_3
Опіки лугами	Промити рясно водою.
Опіки очей	При опіку кислотами промити 3% -м розчином Na_2CO_3 . При опіку лугами застосовувати 2% -й розчин оцтової кислоти
ОТРУЄННЯ	
Попадання їдких речовин в рот й органи травлення	У випадку попадання кислоти – випити кашку з оксиду магнію; у випадку попадання лугу – випити розчин лимонної кислоти або дуже розбавленої оцтової кислоти.
Отруєння твердими або рідкими речовинами	Викликати блювоту, випивши 1%-й розчин сульфату міді (II) CuSO_4 .
Отруєння газами	Потерпілого негайно вивести на свіже повітря.
Порізи шкіри	Рану продезінфікувати розчином перманганату калію або спиртом, обробити з країв йодом і перев'язати бинтом або заклеїти лейкопластиром. У разі надмірної кровотечі накласти джгут
Потрапляння стороннього тіла в очі	Стороннє тіло видаляють струменем розчину борної кислоти або чистої води, спрямовуючи його від виска до носа, і якщо не вдається видалити – негайно звернутися до лікаря

ВИСНОВКИ

1. В аналітичній частині було обґрунтовано актуальність роботи за темою «Технологічні особливості комплексної переробки відходів глиноземного виробництва».
2. Було проведено глибокий літературний пошук з даної проблематики та складено змістовний літературний огляд, в якому детально описано стан проблеми накопичення відходів глиноземних підприємств в Україні та світі.
3. Складено широкий список галузей для потенційного використання червоних шламів у якості сировини.
4. Наведено короткі відомості з досліджень даної проблематики іншими вченими та їх результати.
5. В роботі викладені результати власних досліджень з обробки відходів в умовах реального виробництва. Приділено увагу до викидів вуглекислого газу, що на сьогоднішній день є актуальною світовою проблемою.
6. Результати, що було отримано за першим напрямом досліджень показують можливість поглинання газоподібного CO_2 підшламовою водою з утворенням карбонату натрію Na_2CO_3 . Фактичний ступінь засвоєння CO_2 за результатами експерименту становив 20 – 50 % або 500 – 1250 т CO_2 на рік.
7. За результатами досліджень було визначено, що за рахунок більшої кількості та більшого каустичного потенціалу шламової пульпи можливо «поглинути» на порядок більше CO_2 , ніж підшламовою водою.
8. Розрахункова річна кількість CO_2 , яке можливо поглинути всією шламовою пульпою, що утворюється, приблизно в 10 разів менше річного викиду CO_2 з відхідними газами печей випалу вапняку.
9. В результаті відновного випалу червоного шламу частина заліза з оксидів і складних хімічних сполук з іншими елементами виділилася у вигляді металевого заліза і магнетиту, які мають магнітну властивість і можуть бути відокремлені від немагнітних складових обпаленого шламу шляхом мокрої магнітної сепарації.

10. За результатами роботи визначено перелік напрямів для подальших досліджень, зокрема, включення практичної апробації в умовах «ТОВ» МГЗ методів екстракції зі шламу рідкоземельних металів, та інших цінних компонентів.
11. Результати, отримані під час виконання даної магістерської роботи мають вагомому практичну цінність та можуть бути використані при плануванні та виконанні подальших дослідницьких робіт за напрямком.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Виробництво глинозему. Навчальний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 07.090402 “Металургія кольорових металів” / Укл.: Ю.П.Насекан. – Запоріжжя, 2004. – 152 с.
2. Mining and Refining – Process. URL: <https://bauxite.world-aluminium.org/refining/process/> (дата звернення: 1.07.2023).
3. Рік локдаунів чи рік рекордів? – РЕЙТИНГ. URL: <https://rating.zone/rik-lokdauniv-chy-rik-rekordiv/> (дата звернення: 2.07.2023).
4. Mining and Refining – Ireland. URL: <https://bauxite.world-aluminium.org/refining/case-studies/aughinish/> (дата звернення: 2.07.2023).
5. Ketul C. Popat and Tejal A. Desai. B – Alumina. In: Biomaterials Science (Third Edition). (2013) 162-166.
6. Alumina production. URL: <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/> (дата звернення: 8.08.2023).
7. Evans, K., "The History, Challenges and new developments in the management and use of Bauxite Residue", J. Sustain Metall. May 2016.
8. Schmitz, Christoph. "Red Mud Disposal". Handbook of aluminium recycling. Vulkan-Verlag GmbH. p. 18. 2006
9. Chandra, Satish. "Red Mud Utilization". Waste materials used in concrete manufacturing. Elsevier Science. pp. 292–295. (1996-12-31)
10. Society for Mining, Metallurgy, Exploration U.S (2006-03-05). "Bauxite". Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses. pp. 258–259.
11. Ayres, R. U., Holmberg, J., Andersson, B., "Materials and the global environment: Waste mining in the 21st century", MRS Bull. 2001, 26, 477.
12. Crozier, Jean. "Le long combat contre la pollution de la Méditerranée par la Montedison". France 3 Corse ViaStella (in French). URL: <https://france3-regions.francetvinfo.fr/corse/2013/02/17/le-long-combat-contre-la-pollution-de-la-mediterranee-par-la-montedison-201739.html> (дата звернення: 10.08.2023).

13. Huglo, Christian. "Le recours au juge est la garantie de conservation de l'intégralité de la règle environnementale". *Actu-Environnement* (in French). URL: <https://www.actu-environnement.com/ae/news/christian-huglo-juge-avocat-droit-environnement-18540.php4> (дата звернення: 10.08.2023).
14. Gura, David. "Toxic Red Sludge Spill From Hungarian Aluminum Plant 'An Ecological Disaster'". URL: <https://www.npr.org/sections/thetwo-way/2010/10/05/130351938/red-sludge-from-hungarian-aluminum-plant-spill-an-ecological-disaster> (дата звернення: 11.08.2023).
15. Hungarian chemical sludge spill reaches Danube. *BBC News*. URL: <https://www.bbc.co.uk/news/world-europe-11491412> (дата звернення: 11.08.2023).
16. Hungarian red mud spill did little long-term damage. URL: <https://phys.org/news/2014-11-hungarian-red-mud-long-term.html> (дата звернення: 12.08.2023).
17. Evans, Ken; Nordheim, Eirik; Tsesmelis, Katy (2012). "Bauxite Residue Management". *Light Metals*. John Wiley & Sons, Ltd. pp. 61–66.
18. Power, G.; Gräfe, M.; Klauber, C. (June 2011). "Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices". *Hydrometallurgy*. 108 (1–2): 33–45.
19. B. G. Purnell, "Mud Disposal at the Burntisland Alumina Plant". *Light Metals*, 157–159. (1986).
20. H. H. Pohland and A. J. Tielens, "Design and Operation on Non-decanted Red Mud Ponds in Ludwigshafen", *Proc. Int. Conf. Bauxite Tailings*, Kingston, Jamaica (1986).
21. E. I. Robinsky, "Current Status of the Sloped Thickened Tailings Disposal System", *Proc. Int. Conf. Bauxite Tailings*, Kingston, Jamaica (1986).
22. J. L. Chandler, "The Stacking and Solar Drying Process for disposal of bauxite tailings in Jamaica", *Proc. Int. Conf. Bauxite Tailings*, Kingston, Jamaica (1986).
23. "Bauxite Residue Management: Best Practice". *World Aluminum*. Retrieved 5 January 2019. URL: <https://bauxite.world->

- [aluminium.org/fileadmin/migrated/content_uploads/Bauxite_Residue_Management - Best Practice English .pdf](http://aluminium.org/fileadmin/migrated/content_uploads/Bauxite_Residue_Management_-_Best_Practice_English_.pdf)
24. K. S. Sutherland, "Solid/Liquid Separation Equipment", Wiley-VCH, Weinheim (2005).
25. Vedanta commissions red mud powder plant in Odisha. URL: <http://www.thehindubusinessline.com/companies/vedanta-commissions-red-mud-power-plant-in-odisha/article5367292.ece> (дата звернення: 15.08.2023).
26. Kumar, Sanjay; Kumar, Rakesh; Bandopadhyay, Amitava (2006-10-01). "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries". Resources, Conservation and Recycling. 48 (4): 301–314.
27. Y. Pontikes and G. N. Angelopoulos "Bauxite residue in Cement and cementitious materials", Resourc. Conserv. Recycl. 73, 53-63 (2013).
28. W.K. Biswas and D. J. Cooling, "Sustainability Assessment of Red Sand as a substitute for Virgin Sand and Crushed Limestone", J. of Ind. Ecology, 17(5) 756-762 (2013).
29. Liu, W., Yang, J., Xiao, B., "Review on treatment and utilization of bauxite residues in China", Int. J. Miner. Process. 2009, 93, 220.
30. Bauxite Residue Management. URL: <http://bauxite.world-aluminium.org/refining/bauxite-residue-management.html> (дата звернення: 16.08.2023).
31. Si, Chunhua; Ma, Yingqun; Lin, Chuxia (2013). "Red mud as a carbon sink: Variability, affecting factors and environmental significance". Journal of Hazardous Materials. 244–245: 54–59.
32. Mining and Refining – Bauxite Residue Utilisation. URL: <https://bauxite.world-aluminium.org/refining/bauxite-residue-utilisation/> (дата звернення: 1.09.2023).
33. Y. Pontikes and G. N. Angelopoulos "Bauxite residue in Cement and cementitious materials", Resourc. Conserv. Recycl. 73, 53–63 (2013).
34. Y. Pontikes, G. N. Angelopoulos, B. Blanpain, "Radioactive elements in Bayer's process bauxite residue and their impact in valorization options", Transportation

- of NORM, NORM Measurements and Strategies, Building Materials, Advances in Sci. and Tech, 45, 2176–2181 (2006).
- 35.H. Genc, -Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie, "Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud", Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 2428–2434.
- 36.B. K. Parekh and W. M. Goldberger, "An assessment of technology for the possible utilisation of Bayer process muds", published by the U. S. Environmental Protection Agency, EPA 600/2-76-301.
- 37.Project | European Training Network for Zero-Waste Valorisation of Bauxite Residue (Red Mud). URL: <https://etn.redmud.org/project/> (дата звернення: 7.09.2023).
- 38.Technology Roadmap - Maximizing the use of Bauxite Residue in Cement. URL: <https://international-aluminium.org/resource/technology-roadmap-maximizing-the-use-of-bauxite-residue-in-cement/> (дата звернення: 9.09.2023).
- 39.Mining and Refining – Bauxite Residue Utilisation. URL: <http://bauxite.world-aluminium.org/refining/bauxite-residue-utilisation/> (дата звернення: 9.09.2023).
- 40.Zakira, Umme; Zheng, Kai; Xie, Ning; Birgisson, Bjorn (2023-01-10). "Development of high-strength geopolymers from red mud and blast furnace slag". Journal of Cleaner Production. 383: 135439.
- 41.Pierantozzi R. "Carbon Dioxide". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley. 2001.
- 42.Lemougna, P.N.; Wang, K.-T.; Tang, Q.; Cui, X. Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. Constr. Build. Mater. 2017, 131, 564–573.
- 43.Babisk, M.P.; Amaral, L.F.; Ribeiro, L.D.S.; Vieira, C.M.F.; Prado, U.S.D.; Gadioli, M.C.B.; Oliveira, M.S.; da Luz, F.S.; Monteiro, S.N.; Filho, F.D.C.G. Evaluation and application of sintered red mud and its incorporated clay ceramics as materials for building construction. J. Mater. Res. Technol. 2020, 9, 2186–2195.

44. Scribot, C.; Maherzi, W.; Benzerzour, M.; Mamindy-Pajany, Y.; Abriak, N.-E. A laboratory-scale experimental investigation on the reuse of a modified red mud in ceramic materials production. *Constr. Build. Mater.* 2018, 163, 21–31.
45. Gelencsér, A.; Kováts, N.; Turóczi, B.; Rostási, Á.; Hoffer, A.; Imre, K.; Nyirő-Kósa, I.; Csákberényi-Malasics, D.; Tóth, Á.; Czitrovsky, A.; et al. The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 1608–1615.
46. Lima, M.S.S.; Thives, L.P.; Haritonovs, V.; Bajars, K. Red mud application in construction industry: Review of benefits and possibilities. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017, 251, 12033.
47. Filho, E.B.S.; Alves, M.; Da Motta, M.; Sobrinho, M.A.D.M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: Produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Matéria* 2007, 12, 322–338.
48. Geng, C.; Liu, J.; Wu, S.; Jia, Y.; Du, B.; Yu, S. Novel method for comprehensive utilization of MSWI fly ash through co-reduction with red mud to prepare crude alloy and cleaned slag. *J. Hazard. Mater.* 2020, 384, 121315.
49. Díaz, Y.C.; Berriel, S.S.; Heierli, U.; Favier, A.; Machado, I.R.S.; Scrivener, K.L.; Hernández, J.F.M.; Habert, G. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. *Dev. Eng.* 2017, 2, 82–91.
50. Scrivener, K.L.; John, V.M.; Gartner, E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cem. Concr. Res.* 2018, 114, 2–26.
51. Teixeira, A.H.C.; Junior, P.R.R.S.; Silva, T.H.; Barreto, R.R.; Bezerra, A.C.D.S. Low-Carbon Concrete Based on Binary Biomass Ash–Silica Fume Binder to Produce Eco-Friendly Paving Blocks. *Materials* 2020, 13, 1534.
52. Bezerra, A.C.D.S.; Saraiva, S.L.C.; Lara, L.F.D.S.; De Castro, L.W.A.; Gomes, R.C.; Rodrigues, C.D.S.; Ferreira, M.C.N.F.; Aguilar, M.T.P. Effect of partial replacement with thermally processed sugar cane bagasse on the properties of mortars. *Matéria* 2017, 22.

53. Tang, W.; Wang, Z.; Donne, S.; Forghani, M.; Liu, Y. Influence of red mud on mechanical and durability performance of self-compacting concrete. *J. Hazard. Mater.* 2019, 379, 120802.
54. Zhang, J.; Li, S.; Li, Z.; Liu, C.; Gao, Y.; Qi, Y. Properties of red mud blended with magnesium phosphate cement paste: Feasibility of grouting material preparation. *Constr. Build. Mater.* 2020, 260, 119704.
55. Li, X.; Zhang, Q.; Mao, S. Investigation of the bond strength and microstructure of the interfacial transition zone between cement paste and aggregate modified by Bayer red mud. *J. Hazard. Mater.* 2021, 403, 123482.
56. Saravanan, B.; Vijayan, D. Status review on experimental investigation on replacement of red-mud in cementitious concrete. *Mater. Today Proc.* 2020, 33, 593–598.
57. Venkatesh, C.; Nerella, R.; Chand, M.S.R. Comparison of mechanical and durability properties of treated and untreated red mud concrete. In *Proceedings of the Materials Today: Proceedings*; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherland, 2019; Volume 27, pp. 284–287.
58. Arina, D.; Bendere, R. Waste as energy source in EU action plan for the circular economy. *Environ. Res. Eng. Manag.* 2018, 74, 43–49.
59. Manfroï, E.P.; Cheriaf, M.; Rocha, J.C. Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste. *Constr. Build. Mater.* 2014, 67, 29–36.
60. Nikbin, I.; Aliaghazadeh, M.; Charkhtab, S.; Fathollahpour, A. Environmental impacts and mechanical properties of lightweight concrete containing bauxite residue (red mud). *J. Clean. Prod.* 2018, 172, 2683–2694.
61. Yao, Y.; Li, Y.; Liu, X.; Jiang, S.; Feng, C.; Rafanan, E. Characterization on a cementitious material composed of red mud and coal industry byproducts. *Constr. Build. Mater.* 2013, 47, 496–501.
62. Kumar, A.; Kumar, S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization. *Constr. Build. Mater.* 2013, 38, 865–871.

63. Shinomiya, L.D.; Alves, J.O.; de Oliveira Gomes, J. Planejamento de Cenários para uso de Resíduos Industriais: Aplicação para Lama Vermelha. In Proceedings of the Anais do Congresso Anual da ABM.; Editora Blucher: São José dos Campos, Brazil, 2017.
64. Bonet-Martínez, E.; Pérez-Villarejo, L.; Eliche-Quesada, D.; Carrasco-Hurtado, B.; Bueno, S.; Castro-Galiano, E. Inorganic polymers synthesized using biomass ashes-red mud as precursors based on clay-kaolinite system. *Mater. Lett.* 2018, 225, 161–166.
65. Liu, S.; Li, Z.; Li, Y.; Cao, W. Strength properties of Bayer red mud stabilized by lime-fly ash using orthogonal experiments. *Constr. Build. Mater.* 2018, 166, 554–563.
66. Liu, J.; Li, X.; Lu, Y.; Bai, X. Effects of Na/Al ratio on mechanical properties and microstructure of red mud-coal metakaolin geopolymer. *Constr. Build. Mater.* 2020, 263, 120653.
67. Li, Z.; Zhang, J.; Li, S.; Gao, Y.; Liu, C.; Qi, Y. Effect of different gypsums on the workability and mechanical properties of red mud-slag based grouting materials. *J. Clean. Prod.* 2020, 245, 118759.
68. Ke, X.; Bernal, S.A.; Ye, N.; Provis, J.L.; Yang, J. One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015, 98, 5–11.
69. Zhang, G.; He, J.; Gambrell, R.P. Synthesis, Characterization, and Mechanical Properties of Red Mud-Based Geopolymers. *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board* 2010, 2167, 1–9.
70. ABAL, A.B. de A. Bauxita no Brasil Mineração Responsável e Competitividade; São Paulo—SP, 2017. URL: <https://abal.org.br/publicacao/bauxita-no-brasil-mineracao-responsavel-e-competitividade/> (дата звернення: 10.10.2023).
71. Rai, S.; Bahadure, S.; Chaddha, M.J.; Agnihotri, A. Disposal Practices and Utilization of Red Mud (Bauxite Residue): A Review in Indian Context and Abroad. *J. Sustain. Met.* 2020, 6, 1–8.

72. Alekseev, K.; Mymrin, V.; Avanci, M.A.; Klitzke, W.; Magalhaes, W.; Silva, P.R.; Catai, R.E.; Silva, D.A.; Ferraz, F.A. Environmentally clean construction materials from hazardous bauxite waste red mud and spent foundry sand. *Constr. Build. Mater.* 2019, 229, 116860.
73. Mukiza, E.; Zhang, L.; Liu, X.; Zhang, N. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2019, 141, 187–199.
74. Zhao, Y.; Liang, N.; Chen, H.; Li, Y. Preparation and properties of sintering red mud unburned road brick using orthogonal experiments. *Constr. Build. Mater.* 2020, 238, 117739.
75. International Aluminium Institute. Bauxite Residue Management: Best Practice, *World Alum.* 2015, Volume 31. URL: www.world-aluminium.org (дата звернення: 12.10.2023).
76. Chen, R.; Cai, G.; Dong, X.; Mi, D.; Puppala, A.J.; Duan, W. Mechanical properties and micro-mechanism of loess roadbed filling using by-product red mud as a partial alternative. *Constr. Build. Mater.* 2019, 216, 188–201.
77. Mu, M.; Gao, X.; Guo, T.; Hu, X. Experimental Study of Goaf Filling Materials Based on Red Mud. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018, 301, 012055.
78. Evans, K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *J. Sustain. Met.* 2016, 2, 316–331.
79. Wang, L.; Sun, N.; Tang, H.; Sun, W. A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis. *Minerals* 2019, 9, 362.
80. Vangelatos, I.; Angelopoulos, G.; Boufounos, D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 473–478.
81. Liu, X.; Zhang, N. Utilization of red mud in cement production: A review. *Waste Manag. Res.* 2011, 29, 1053–1063.
82. Singh, M.; Upadhayay, S.; Prasad, P. Preparation of iron rich cements using red mud. *Cem. Concr. Res.* 1997, 27, 1037–1046.

83. Tsakiridis, P.; Agatzini-Leonardou, S.; Oustadakis, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *J. Hazard. Mater.* 2004, 116, 103–110.
84. Wang, W.; Wang, X.; Zhu, J.; Wang, P.; Ma, C. Experimental Investigation and Modeling of Sulfoaluminate Cement Preparation Using Desulfurization Gypsum and Red Mud. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 1261–1266.
85. Canbek, O.; Shakouri, S.; Erdoğan, S.T. Laboratory production of calcium sulfoaluminate cements with high industrial waste content. *Cem. Concr. Compos.* 2020, 106, 103475.
86. Wang, Y.; Zhang, T.-A.; Lyu, G.; Guo, F.; Zhang, W.; Zhang, Y. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue. *J. Clean. Prod.* 2018, 188, 456–465.
87. Wang, Y.; Zhang, T.-A.; Zhang, Y.; Lv, G.; Zhang, W. Transformation and Characterization of Cement Clinker Prepared from New Structured Red Mud by Sintering. *JOM* 2019, 71, 2505–2512.
88. Pera, J.; Boumaza, R.; Ambroise, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cem. Concr. Res.* 1997, 27, 1513–1522.
89. Dow, C.; Glasser, F.P. Alkali releases from crushed minerals and thermally activated constituents of metakaolin. *Adv. Cem. Res.* 2003, 15, 137–143.
90. Romano, R.C.O.; Bernardo, H.M.; Maciel, M.H.; Pileggi, R.G.; Cincotto, M.A. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 131, 2477–2490.
91. Dodoo-Arhin, D.; Nuamah, R.A.; Agyei-Tuffour, B.; Obada, D.O.; Yaya, A. Awaso bauxite red mud-cement based composites: Characterisation for pavement applications. *Case Stud. Constr. Mater.* 2017, 7, 45–55.
92. Wang, X.; Zhang, L.; Luo, Z.; Yang, J. Effect of Red Mud on Properties and Mineral Composition of Portland Cement for Road, *Jianzhu Cailiao Xuebao. J. Build. Mater.* 2017, 20, 774–779.
93. Tang, W.; Wang, Z.; Liu, Y.; Cui, H. Influence of red mud on fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *Constr. Build. Mater.* 2018, 178, 288–300.

94. Liu, Y.; Qin, Z.; Chen, B. Experimental research on magnesium phosphate cements modified by red mud. *Constr. Build. Mater.* 2020, 231, 117131.
95. Bayat, A.; Hassani, A.; Azami, O. Thermo-mechanical properties of alkali-activated slag–Red mud concrete. *Road Mater. Pavement Des.* 2018, 21, 411–433.
96. Li, X.; Zhang, Q.; Mao, S.; Li, L.; Wang, J. Study on the Preparation and Fracture Behavior of Red Mud-Yellow Phosphorus Slag-Based Concrete. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, 2019, 1–15.
97. Raj, R.R.; Brijitta, J.; Ramachandran, D.; Pillai, E.B.P. Microstructure Evolution in Ordinary Portland Cement–Metakaolin–Red Mud-Based Ternary Blended Cement. *J. Inst. Eng. Ser. A* 2019, 100, 707–718.
98. Ghalehnovi, M.; Roshan, N.; Hakak, E.; Shamsabadi, E.A.; de Brito, J. Effect of red mud (bauxite residue) as cement replacement on the properties of self-compacting concrete incorporating various fillers. *J. Clean. Prod.* 2019, 240, 118213.
99. Ghalehnovi, M.; Shamsabadi, E.A.; Khodabakhshian, A.; Sourmeh, F.; de Brito, J. Self-compacting architectural concrete production using red mud. *Constr. Build. Mater.* 2019, 226, 418–427.
100. Venkatesh, C.; Chand, M.; Nerella, R. A State of the Art on Red Mud as a Substitutional Cementitious Material. *Ann. Chim. Sci. Matériaux* 2019, 43, 99–103.
101. Abdel-Raheem, M.; Santana, L.M.G.; Cordava, M.A.P.; Martínez, B.O. Uses of Red Mud as a Construction Material. In *AEI 2017; American Society of Civil Engineers (ASCE): Reston, VA, USA, 2017.*
102. Ribeiro, D.V.; Labrincha, J.; Morelli, M. Effect of red mud addition on the corrosion parameters of reinforced concrete evaluated by electrochemical methods. *Rev. Ibracon Estrut. Mater.* 2012, 5, 451–467.
103. Yuan, B.; Yuan, S.; Straub, C.; Chen, W. Activation of Binary Binder Containing Fly Ash and Portland Cement Using Red Mud as Alkali Source and Its Application in Controlled Low-Strength Materials. *J. Mater. Civ. Eng.* 2020, 32, 04019356.

104. Do, T.; Kim, Y.-S. Engineering properties of controlled low strength material (CLSM) incorporating red mud. *Int. J. Geo-Eng.* 2016, 7, 1–17.
105. Ke, X.; Ye, N.; Bernal, S.; Provis, J. Preparation of one-part geopolymer from thermal-alkali activated red mud. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Chemically Activated Materials, Changsha, China, 1–3 June 2014.*
106. Li, Y.; Min, X.; Ke, Y.; Liu, D.; Tang, C. Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation. *Waste Manag.* 2019, 83, 202–208.
107. Yang, Z.; Mocadlo, R.; Zhao, M.; Sisson, R.D.; Tao, M.; Liang, J. Preparation of a geopolymer from red mud slurry and class F fly ash and its behavior at elevated temperatures. *Constr. Build. Mater.* 2019, 221, 308–317.
108. Hyeok-Jung, K.; Kang, S.-P.; Choe, G.-C. Effect of Red Mud Content on Strength and Efflorescence in Pavement using Alkali-Activated Slag Cement. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 2018, 12, 18.
109. Zhang, M.; Zhao, M.; Zhang, G.; Mann, D.; Lumsden, K.; Tao, M. Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water. *Constr. Build. Mater.* 2016, 124, 373–382.
110. Zhang, M.; El-Korchi, T.; Zhang, G.; Liang, J.; Tao, M. Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure, and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers. *Fuel* 2014, 134, 315–325.
111. Choo, H.; Lim, S.; Lee, W.; Lee, C. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. *Constr. Build. Mater.* 2016, 125, 21–28.
112. Ye, N.; Yang, J.; Ke, X.; Zhu, J.; Li, Y.; Xiang, C.; Wang, H.; Li, L.; Xiao, B. Synthesis and Characterization of Geopolymer from Bayer Red Mud with Thermal Pretreatment. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014, 97, 1652–1660.

113. Bădănoiu, A.I.; Al-Saadi, T.H.A.; Voicu, G. Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud. *Int. J. Miner. Process.* 2015, 135, 1–10.
114. Kaya, K.; Soyer-Uzun, S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud–metakaolin based geopolymer systems. *Ceram. Int.* 2016, 42, 7406–7413.
115. Sutar, H.; Mishra, S.C.; Sahoo, S.K.; Chakraverty, A.P.; Maharana, H.S. Progress of Red Mud Utilization: An Overview. *Am. Chem. Sci. J.* 2014, 4, 255–279.
116. Mercury, J.M.R.; Cabral, A.; Paiva, A.E.M.; Angélica, R.S.; Neves, R.F.; Scheller, T. Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010, 104, 635–643.
117. Жмурков П.В. Дослідження способів утилізації червоних шламів глиноземних підприємств та перспективи їх використання в чорній металургії. *Молода академія – 2023*. Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених Дніпро, УДУНТ, 2023- с.197
118. Жмурков П.В. Обробка червоних шламів для металургійної переробки. *Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції за участю молодих науковців «Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України» 17 – 20 жовтня 2023 р.*

ДОДАТОК А
ТЕЗИ НА ВСЕУКРАЇНСЬКУ НАУКОВО-ТЕХНІЧНУ
КОНФЕРЕНЦІЮ СТУДЕНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ
«МОЛОДА АКАДЕМІЯ 2023»

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ**



**ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА
КОНФЕРЕНЦІЯ СТУДЕНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ
“МОЛОДА АКАДЕМІЯ 2023”
програма**

Дніпро
2023

глинозему напряму залежить від якості гідроксиду алюмінію, що отримують на переділі декомпозиції шляхом розкладання пересичених алюмінатних розчинів. Досліджено, що основним параметром, що впливає на формування гранулометричного складу твердої фази та вмісту домішки оксиду натрію, є температура на початку розкладання. Глибина розкладання та інтенсивність співосадження оксиду кремнію, в свою чергу, залежать від тривалості декомпозиції та температури процесу на завершальній стадії. Визначено, що оперативне управління початковою температурою в залежності від затравочного відношення та масової частки дрібних фракцій дозволяє мінімізувати амплітуду та частоту коливань гранулометричного складу отриманого гідроксиду алюмінію; управління тривалістю процесу та підтримання оптимальної кінцевої температури шляхом ефективного управління проміжним теплообміном дозволяють отримувати максимальну продуктивність без перевищення вмісту домішок у продукті.

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ПІДПРИЄМСТВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЧОРНІЙ МЕТАЛУРГІЇ

**Жмурков П.В., керівник доц. Кіріченко О.Г.
Запорізького національного університету**

При виробництві глинозему за способом Байєра, залежно від типу бокситу, що поступає на переробку, на 1 т товарного глинозему приходиться 0,3...2,0 т червоного шламу, що потрапляє до шламонакопичувачів, що займають значні площі та потребують безперервного обслуговування. Незважаючи на можливість використання червоних шламів, наприклад, у виробництві будівельних матеріалів або для зниження кислотності ґрунтів, у даний час цей тип відходів значним попитом не користується, що призводить до швидкого накопичення та необхідності виділення нових площ для зберігання. Частковим вирішенням даної проблеми є зневоднення та рекультивация вже заповнених накопичувачів за прикладом проекту, що успішно реалізовується у ТОВ «МГЗ». Але зважаючи на те, що червоний шлам складається в основному з оксидів заліза (до 60 %), алюмінію, кремнію, титану та кальцію, він може розглядатися як перспективна сировина для виробництва сталей та сплавів за умови покращення споживчих властивостей. Встановлено, що в результаті відновлювального електротермічного обпалу при температурі понад 1000 °С червоного шламу частина заліза з окислів та складних хімічних з'єднань з іншими елементами виділилася у вигляді металічного заліза та магнетиту, які завдяки магнітній властивості можуть бути відділені від немагнітних складових продукту обпалу шляхом мокрої магнітної сепарації.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИЩЕННЯ РОЗПЛАВІВ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ВІД ДОМІШОК

**Діденко Л.М., керівник доц. Нестеренко Т.М.
Запорізький національний університет**

Металеві розплави при приготуванні сплавів кольорових металів вступають у взаємодію з киснем повітря, парами води, футеровкою печей та плавильним інструментом, внаслідок чого насичуються газами (по перше, воднем) і забруднюються неметалевими домішками (оксидами, карбідами, нітридами, сульфідами тощо).

Обробкою флюсами невеликих об'ємів алюмінієвих, магнієвих, мідних і нікелевих розплавів за умови їх ретельного перемішування досягається ефективне

ДОДАТОК Б

ТЕЗИ НА ІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКУ НАУКОВО-ПРАКТИЧНУ

КОНФЕРЕНЦІЮ ЗА УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦІВ

«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО

РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ»

Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні



МАТЕРІАЛИ
III ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ ЗА
УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦІВ
«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО ТА
СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ»

17-20 жовтня 2023 року



Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
Запорізька міська рада
Запорізька обласна державна адміністрація
Національний університет «Львівська політехніка»
Національний університет «Києво-Могилянська Академія»
Національний університет кораблебудування імені Адмірала Макарова
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
Харківський національний автомобільно-дорожній університет
Київський національний університет будівництва і архітектури
Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
Національний транспортний університет

МАТЕРІАЛИ

**ІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ
ЗА УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦІВ
«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО
ТА СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ
УКРАЇНИ»**

17-20 жовтня 2023 року

Запоріжжя

2023

УДК 669.712

Воляр Р.М., к.т.н., доц., Жмурков П.В., магістрант 2 курсу,
Науковий керівник – к.т.н. доцент Воляр Р.М.

ОБРОБКА ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ ДЛЯ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Червоний шлам – це є основним побічним продуктом виробництва глинозему з бокситів за методом Байєра, частка якого складає близько 95 % від загального обсягу. При цьому в залежності від якості бокситу на 1 т отриманого глинозему приходиться 1,0 – 1,5 т червоного шламу [1].

За даними на 2020 р. світовий обсяг виробництва глинозему склав понад 133 млн т, що призвело до утворення 175,5 т червоних шламів. Загальна світова кількість запасів червоного шламу сягає 4 млрд т.

Поточний рівень використання червоного шламу як добавки для цементу та будівництва складає лише близько 3 млн т/р.

Великі обсяги утворення призводять до накопичення червоних шламів у місцях розташування глиноземних заводів, необхідності виділення значних земельних ділянок під накопичувачі, які потребують ретельного догляду [2].

Цей матеріал має значення рН від 11 до 13, що робить його потенційно небезпечним для екології у разі потрапляння за межі промислової зони. Зменшення цих відходів є важливою виробничою задачею. Сучасна галузева практика утилізації червоного шламу передбачає різні методи накопичення на цінній земельній ділянці або утилізації у критичних водоймах.

До вимушеного призупинення виробництва у 2022 р. виробнича потужність Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ) складала 1,7 млн т/р. глинозему [3], що означає утворення червоного шламу в обсязі близько 2 млн т/р. Незважаючи на успішну практику МГЗ з рекультивациі старого шламосховища, проблема накопичення червоного шламу залишається актуальною.

Для збільшення промислового попиту на червоний шлам як металургійної сировини, що містить близько 40 % оксиду заліза, потрібно розробити ефективну технологію поліпшення його споживчих властивостей. В цьому напрямку було проведено успішні досліді з нейтралізації червоного шламу CO_2 відхідних газів, що показало можливість зниження рН з 11 до 7, а також металотермічного відновлення залізовмісних з'єднань, що входять до його складу.

Список використаних джерел

1. Інтернет-ресурс: <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>
2. Bauxite Residue Management: Best Practice. World Aluminum. Retrieved 5 January 2019.

3. Інтернет ресурс: <https://nikvesti.com/news/politics/194554>

4. Інтернет-ресурс: <https://www.youtube.com/watch?v=SUHETGwgtNw>

УДК 669.712

Воляр Р.М., к.т.н., доц., Жмуркова К.І., магістрант 2 курсу,
Жмурков П.В., магістрант 2 курсу,
Науковий керівник – к.т.н. доцент Воляр Р.М.

СТАБІЛІЗАЦІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЛИНОЗЕМУ ШЛЯХОМ УПРАВЛІННЯ ПАРАМЕТРАМИ ДЕКОМПОЗИЦІЇ

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

На глиноземних заводах, що виробляють глинозем за способом Байера, головною задачею є забезпечення якості продукції відповідно до нормативних документів. Якість глинозему напряду залежить від якості гідроксиду алюмінію, що отримують на переділі декомпозиції шляхом розкладання пересичених алюмінатних розчинів. Відомо, що на процеси декомпозиції активно впливають багато взаємозалежних факторів: каустичний модуль до та після викручування, в'язкість алюмінатного розчину, кількість та якість затравки, тривалість викручування та інтенсивність перемішування, вміст домішок, тощо [1].

Основними керованими параметрами, що впливають на формування гранулометричного складу твердої фази, глибину розкладання та вміст домішок є температури на початку та на завершальній стадії декомпозиції [2].

Аналіз даних про роботу переділу декомпозиції на Миколаївському глиноземному заводі показує взаємозв'язок між відношенням ступеню пересичення алюмінатного розчину до площі поверхні активної затравки та виникненням так званих періодів укрупнення та подрібнення фракційного складу гідроксиду алюмінію, а також вмістом домішки Na_2O . А температура завершальної стадії розкладання в залежності від кількості та якості твердої фази у пульпі прямо впливають на ступінь викручування та вміст SiO_2 .

Таким чином, стабільність фізико-хімічних характеристик глинозему може бути досягнена на переділі розкладання алюмінатних розчинів. Для цього управління температурним профілем процесу декомпозиції має виконуватися таким чином, щоб забезпечувався оптимальний ступінь пересиченості рідкої фази пульпи по Al_2O_3 окремо на стадіях приготування затравочної пульпи, в зоні росту кристалів гідроксиду алюмінію та в «хвостових» декомпозирах.

Список використаних джерел

1. Виробництво глинозему [Текст] : навч. посібник для вnz : [рек. М-вом освіти і науки України] / Ю. П. Насекан ; ЗДІА. - Запоріжжя : ЗДІА, 2008. - 188 с. : іл. - ISBN 978-966-7101-98-5

2. Жмуркова К.І., Воляр Р.М.: Дослідження впливу технологічних параметрів розкладання алюмінатних розчинів у циклі Байера на фізико-хімічні характеристики глинозему / Молода академія –2023. Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених Дніпро, УДУНТ, 2023- с.197

УДК 669.1

Воляр Р.М., к.т.н., доц., Куц В.В., магістрант 2 курсу,
Норченко В.В., ЗдВО 4 курсу,
Науковий керівник – к.т.н., доцент Воляр Р.М.

ЛЕГОВАНІ СТАЛІ ДЛЯ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М.Потебні Запорізького національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

До зварних споруд, що використовуються при низьких температурах протягом тривалого часу, належать холодильні установки, дорожньо-будівельна техніка, мостові конструкції, ферми, транспортні засоби, магістральні трубопроводи і т. д., а також конструкції, що експлуатуються в умовах Крайньої Півночі, під водою, у космосі. Основними критеріями можливості використання конструкційних матеріалів та зварних з'єднань з них для низьких температур є:

- необхідний рівень міцності при нормальній температурі (20 °С), що забезпечує надійність та оптимальну металоємність конструкції;
- низька чутливість до тендітного руйнування, що визначається запасом пластичності та в'язкості при робочих (низьких) температурах;
- технологічність при металургійному та машинобудівному переділі (зварюваність, штампування тощо).

У практиці створення зварних вузлів прийнято, що при $T > -100$ °С використовуються низьковуглецеві та низьколеговані сталі феритно-перлітного, перлітного, а іноді і бейнітного класів, а при нижчих (криогенних) температурах - аустенітні, аустенітно-мартенситні сталі або кольорові сплави (алюміній, мідь).

До першої групи слід віднести низьковуглецеві сталі СтЗсп, Ст20 і низьколеговані сталі 09Г2Д, 10Г2, 17ГС, 14ХГС, що застосовуються для $T_{\text{експ}}$ до $-40 \dots -50$ °С, і сталі 09Г2С, 10ХСНД, 10Г2С1Д, 14Г2САФ, 16Г2САФ, що застосовуються для $T_{\text{експ}}$ до -60 °С.

Особливо сильно знижені температурні пороги холодоємності в нікельвмісних сталях. Ефективними матеріалами є низьколеговані маловуглецеві сталі, які мають гарну зварюваність.

Для забезпечення високого комплексу механічних властивостей деталей машин використовуються маловуглецеві сталі, леговані елементами, що сприяють дисперсійному зміцненню та утворенню дрібнозернистої структури