

## Охрана окружающей среды

УДК 669.15:628,31

**Клименко Н.А.<sup>1</sup>**, докт. хим. наук, проф.,  
**Астрелин И.М.<sup>2</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Гречаник С.В.<sup>1</sup>**,  
**Невинная Л.В.<sup>1</sup>**, канд. хим. наук, **Косогина И.В.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук  
<sup>1</sup> **Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев**  
бул. Акад. Вернадского, 42, 03680 Киев-142, Украина, e-mail: klimenko@carrier.kiev.ua  
<sup>2</sup> **Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев**  
пр. Победы, 37, 03056 Киев, Украина, e-mail: kosogina@email.ua

### Оценка возможностей использования в водоочистке отходов глиноземных производств в Украине

Методами рентгенофазового и энергодисперсного рентгенофлуоресцентного элементного анализов установлены качественный и количественный составы отходов (красного шлама) предприятий глиноземной промышленности. Показано наличие в них алюминий- и железосодержащих минералов, а также оксидных минералов кремния и титана, содалитоподобной фазы и карбоната кальция. Определены возможные пути утилизации шламов после их кислотной обработки в качестве реагентов и сорбентов для очистки сточных вод. В результате обработки шлама кислотой при недостатке жидкой фазы и при избытке кислоты в твердом продукте увеличивается содержание алюминийсодержащих минералов группы диаспора и минералов группы кварца, анатаза и рутила. Раствор при этом обогащается растворимыми железосодержащими соединениями гетита и гематита и соединениями содалита и гиббсита. Для оценки потенциальной возможности дальнейшего использования жидкой фазы был исследован ее элементный состав. Показано, что жидкая фаза после кислотной обработки красного шлама может быть использована в качестве модификатора для получения эффективного гибридного сорбента на основе активного угля с нанесенными на его поверхность оксидами железа (гематита) с примесями кварца и кремнезема. *Библ. 22, рис. 4, табл. 2.*

**Ключевые слова:** красный шлам, рентгенограмма, кислотная нейтрализация, сорбент.

При производстве алюминия из боксита по методу Байера образуется большое количество отходов в виде так называемого красного шлама. В Украине действуют два ведущих предприятия глиноземной промышленности: Запорожский алюминиевый комбинат и Николаевский глиноземный завод, в шламохранилищах

которых складировано несколько миллионов тонн красного шлама.

Проблема переработки и утилизации красного шлама для решения экологических задач активно обсуждается в мировой литературе в последние годы [1–4]. Развиваются преимущественно два основных направления использова-

ния красного шлама: комплексная переработка и применение в качестве добавок при производстве разных видов строительных материалов. Однако более перспективным представляется использование специально обработанного шлама для получения эффективных реагентов и материалов для решения экологических задач, в частности, в технологиях очистки сточных вод.

Получили развитие исследования, направленные на использование обработанного красного шлама в качестве дешевого сорбента для извлечения из воды тяжелых металлов, арсенатов, фосфатов, фторидов, токсичных органических веществ [5–7]. Состав шлама существенно зависит от географии месторождения и технологии переработки бокситовой руды [8].

Красный шлам (бокситовые отходы) – твердо-жидкие (шламовые) смеси, содержащие 20–80 % (мас.) твердых осадков с типичным элементным составом:  $Fe > Si > Ti > Al > Ca > Na$ . Гематит ( $Fe_2O_3$ ) присутствует во всех бокситовых отходах, и его содержание составляет (7–29) %. Для многих бокситовых шламов характерно также значительное содержание гетита ( $\alpha-FeOOH$ ). Бемит ( $\gamma-AlO(OH)$ ), гиббсит ( $\gamma-Al(OH)_3$ ), анатаз ( $TiO_2$ ), рутил ( $TiO_2$ ), ильменит ( $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ ) также являются типичными минералами бокситовых отходов. Кроме того, в процессах производства глинозема в шламовые отходы попадают такие продукты: кальцит ( $CaCO_3$ ), трехкальциевый алюминат [ $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ ], вевелит ( $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ), гидроксилapatит [ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ], канкринит  $\{Na_6Ca_2[(CO_3)_2/Al_6Si_6O_{24}] \cdot 2H_2O\}$ , калумит [ $Ca_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 6H_2O$ ].

Цель настоящей работы – установление качественного и количественного составов отходов (красного шлама) двух ведущих предприятий Украины: Николаевского глиноземного завода и Запорожского алюминиевого комбината – и определение на этой основе возможных путей утилизации шламов после их нейтрализации или активации в качестве реагентов и сорбентов для очистки сточных вод.

### Материалы и методы исследований

Для проведения исследований были использованы образцы шламов из шламонакопителей указанных предприятий. Для определения и характеристики состава шламов были использованы методы рентгенофазового анализа и энергодисперсного рентгенофлуоресцентного элементного анализа.

Рентгенофазный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с двумя щелями Соллера с фильтрованным  $CoK_{\alpha}$ -излуче-

нием. Съемку порошковых рентгенограмм осуществляли в интервале углов двойного отражения  $2\theta$ – $80^\circ$  в пошаговом режиме через  $0,5^\circ 2\theta$  при счете интенсивности (имп./с) в каждой угловой точке в течение 3 с. Точность определения межплоскостных расстояний была не менее 0,001 нм. Определение положения дифракционных максимумов проводили с помощью графической программы ORIGIN 7.5. Качественный фазовый анализ осуществляли с использованием стандартных порошковых рентгенограмм минералов, собранных в PDF-2 файле Международного центра дифракционных данных [9] и в литературных источниках [10–13]. Рентгенофлуоресцентный анализ проб проводили на спектрометре. Исследуемый образец помещали в виде порошка непосредственно в кюветы прибора.

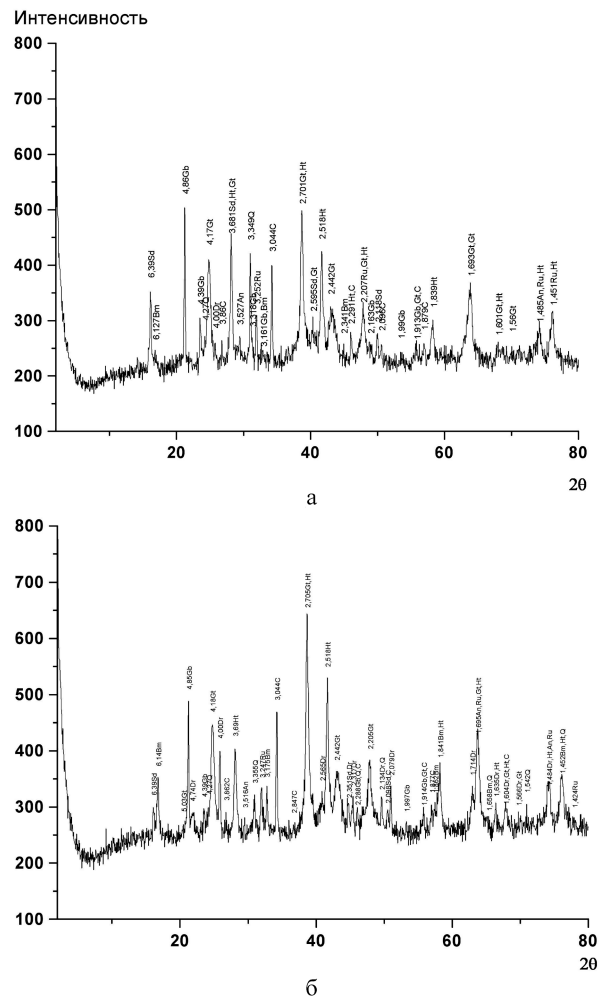


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма бокситовых отходов Николаевского глиноземного завода (а) и Запорожского алюминиевого комбината (б): Sd – содалит; Vm – бемит; Gb – гиббсит; Dr – диаспор; Gt – гетит; Ht – гематит; Q – кварц; C – кальцит; An – анатаз; Ru – рутил.

## Результаты и обсуждение

Для оценки возможных путей утилизации шламов в качестве реагентов и сорбентов осуществляли их активацию серной и соляной кислотами при различных технологических параметрах.

На рис.1 представлены рентгенограммы бокситовых шламов Николаевского глиноземного завода и Запорожского алюминиевого комбината. Принятые обозначения при отнесении дифракционных линий: Sd – содалит, Bm – бемит, Gb – гиббсит, Dg – диаспор, Gt – гетит, Ht – гематит, Q – кварц, C – кальцит, An – анатаз, Ru – рутил.

На рис.1,а наблюдаются интенсивные дифракционные линии гиббсита ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ). Значительно меньше в исследованных образцах присутствует бемит ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), так как на дифрактограмме присутствуют только наиболее интенсивные дифракционные линии этого минерала. Возможно, в виде следов в исследованных образцах присутствует диаспор ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) – минерал подкласса гидроксидов, потому что на рентгенограммах присутствует слабая, но отчетливая дифракционная полоса 0,4 нм, являющаяся наиболее интенсивной дифракционной линией на эталонных порошковых рентгенограммах этого оксигидроксида алюминия. Также в данных образцах в значительном количестве присутствуют железосодержащие минералы, изоструктурные диаспору и корунду: гетит ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) и гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Кварц обнаруживается по наличию на рентгенограмме шлама в виде характерных дифракционных линий с межплоскостными расстояниями 0,427 и 0,3349 нм.

Контрастные слабые дифракционные линии с межплоскостными расстояниями 0,3527 и 0,3252 нм соответствуют дифракционным полосам на рентгенограммах эталонных образцов анатаза и рутила соответственно. Слабая интенсивность наблюдаемых дифракционных линий титановых минералов связана с их малым (до нескольких процентов массовых) содержанием в исследуемом образце.

В результате выщелачивания бокситов по методу Байера каустической содой в исследуемых образцах шлама в заметных количествах остаются карбонат кальция и алюмосиликаты фельдшпатоидного типа (содалит) и силикаты с кристаллической структурой каркасного типа. Это подтверждается присутствием на рентгенограмме соответствующих интенсивных дифракционных линий.

В образцах красного шлама Запорожского алюминиевого комбината (рис.1, б) содержатся

те же минералы, что и в бокситовых отходах Николаевского глиноземного завода: алюминиевые гидроксиды и оксигидроксиды – гиббсит, бемит, диаспор; железосодержащие минералы – оксигидроксид и оксид железа – анатаз и рутил, а также новообразованные при выщелачивании алюминия содалит- и кальцит-фазы. В образце запорожского шлама существенно меньше содалита и значительно больше диаспора, чем в николаевском, что обусловлено, вероятно, различием в исходном сырье и технологии его обработки.

В следующей серии опытов образцы красного шлама (Ш) подвергали нейтрализации соляной кислотой (К). При обработке 10 %-й  $\text{HCl}$ , взятой при значительном недостатке жидкой фазы ( $\text{K} : \text{Ш} = 5 : 1$ ), как видно из рентгенограммы (рис.2, а), в красном шламе раство-

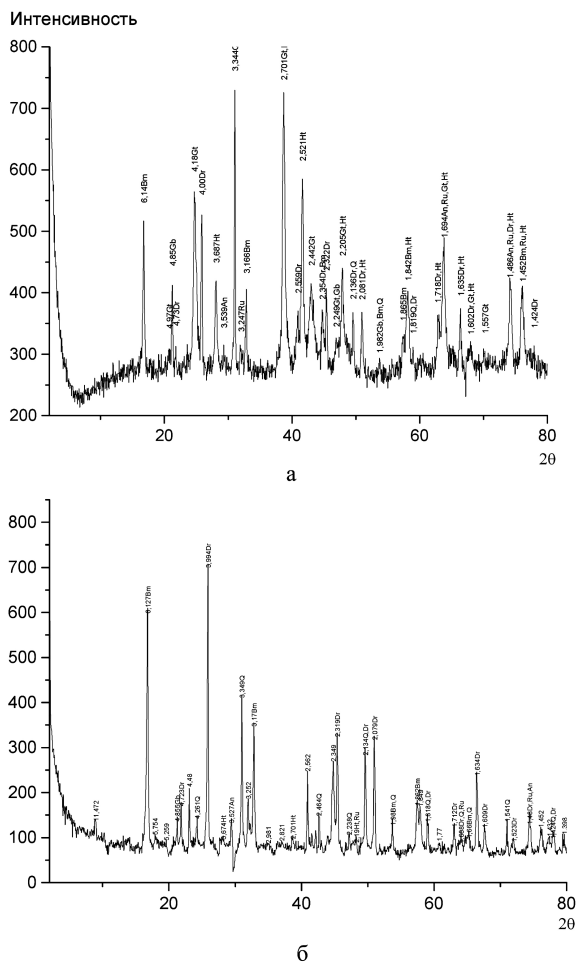


Рис.2. Порошковая рентгенограмма бокситовых отходов Запорожского алюминиевого комбината, обработанного 10 %-м раствором  $\text{HCl}$  при соотношении  $\text{K} : \text{Ш} = 5 : 1$  (а) и  $100 : 1$  (б): Bm – бемит; Gb – гиббсит; Dg – диаспор; Gt – гетит; Ht – гематит; Q – кварц; C – кальцит; An – анатаз; Ru – рутил.

ряются содалит и кальцит. Дифракционные пики минералов, не вымытых кислотой, становятся более интенсивными за счет возрастания их относительной концентрации в твердом остатке. Интенсивность дифракционных линий кислотоустойчивых минералов увеличивается после растворения железосодержащих минералов (гетита и гематита) в избытке 10 %-й HCl (К : Ш = 100 : 1) при 90 °С. На приведенной рентгенограмме (рис.2, б) наблюдаются интенсивные дифракционные линии бемита и диаспора. Интенсивность дифракционных пиков гиббсита уменьшается вследствие частичного растворения этого минерала в горячей 10 %-й HCl. На дифрактограмме наблюдается также несколько отчетливых дифракционных пиков, относящихся к кварцу, анатазу и рутилу.

В результате обработки шлама кислотой и при недостатке жидкой фазы (К : Ш = 5 : 1), а также при избытке кислоты (К : Ш = 100 : 1) в твердом продукте увеличивается содержание алюминийсодержащих минералов группы диаспора ( $\gamma$ -AlO(OH)) и минералов группы кварца, анатаза и рутила. Раствор при этом обогащается растворимыми железосодержащими соединениями гетита и гематита и соединениями содалита и гиббсита.

Таким образом, в результате кислотной нейтрализации красного шлама можно получить твердые и жидкие продукты, которые в дальнейшем целесообразно использовать для получения материалов для очистки сточных вод.

Варьируя условия активации исходного шлама, можно увеличивать или уменьшать содержание в твердом остатке и в отфильтрованном растворе основных минералов шлама: железосодержащих (гетита и гематита), гиббсита, бемита.

Проведенный анализ твердой и жидкой фаз после нейтрализации красного шлама показывает, что возможные пути использования обработанных бокситовых отходов могут заключаться в следующем.

Твердый осадок после нейтрализации, содержащий гидроксиды алюминия, фельдшпаттоиды, полиморфные модификации TiO<sub>2</sub> и другие минералы, обладает, по всей вероятности, сорбционными свойствами и способностью к ионообменным реакциям. Жидкая фаза, содержащая преимущественно растворенные в кислоте соли железа и некоторое количество солей алюминия, может быть эффективным коагулянтом для очистки сточных вод.

Для оценки потенциальной возможности использования жидкой фазы в следующей серии опытов был исследован ее состав. Раствор

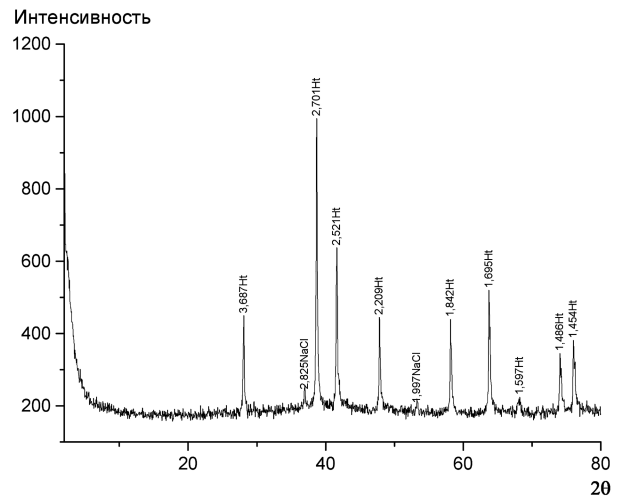


Рис.3. Порошковая рентгенограмма продуктов, полученных осаждением гидроксидом аммония из жидкой кислотной фазы после обработки красного шлама Николаевского глиноземного комбината: Ht — гематит; NaCl — хлорид натрия.

после обработки шлама Николаевского глиноземного завода 10 %-й HCl отфильтровывали и обрабатывали аммиаком для осаждения гидроксидов металлов, осадок промывали водой и прогревали при 400 °С в течение 2 ч. На рис.3 приведена дифрактограмма полученного образца, на которой наблюдаются интенсивные дифракционные рефлексы гематита и два слабых рефлекса 0,2825 и 0,1947 нм, которые относятся к наиболее сильным дифракционным линиям эталонного хлорида натрия.

Таким образом, осажденный гидроксидом аммония и прокаленный осадок солянокислого раствора красного шлама представляет собой преимущественно оксид трехвалентного железа со структурой гематита.

В табл.1 представлены данные рентгенофлуоресцентного элементного анализа прокаленного осадка Николаевского глиноземного завода, показан основной элементный состав осадка, образованного в результате нейтрализации гидроксидом аммония солянокислого раствора — продукта кислотной обработки красного шлама.

Полученные данные указывают на перспективность использования жидкой фазы после обработки шлама в качестве смешанного железо-алюминиевого коагулянта. Эффективность использования такого коагулянта показана в работе [14].

Одним из перспективных направлений использования твердой и жидкой фаз после нейтрализации красного шлама может быть получение комплексного сорбента-коагулянта для очистки воды после активации смеси. Для про-

**Таблица 1. Элементный состав прокаленного осадка после обработки красного шлама Николаевского глиноземного завода**

Элемент	Атомный номер	Концентрация, %
Fe	26	71,250
Al	13	19,020
Ca	20	2,580
Ti	22	2,480
Si	14	2,330
Na	11	0,767
Cr	24	0,554
Zr	40	0,221
V	23	0,151
Mn	25	0,132

верки этого предположения навеску красного шлама смешивали с серной кислотой в фарфоровом тигле, полученную суспензию помещали в муфельную печь для активации. Температура активации (Т) была в интервале 150–300 °С, длительность активации (t) — (30–60) мин. После охлаждения смесь измельчали и использовали для очистки модельной сточной воды, загрязненной красителем активным ярко-желтым 2КХ.

В табл.2 представлены данные по извлечению красителя ярко-желтого 2КХ из водного раствора при температуре Т = 300 °С и использовании комплексного сорбента-коагулянта, полученного при различных условиях активации нейтрализованного красного шлама (температура, длительность активации, массовое соотношение кислоты и шлама).

В специальной серии опытов была определена точка нулевого заряда образцов сорбентов, полученных после активации красного шлама. Для образцов, полученных после активации серной кислотой концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> (образец 1) и HCl концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>

**Таблица 2. Результаты извлечения красителя из водного раствора сорбентом-коагулянт**

Сорбент-коагулянт	Длительность активации (t), мин	Доза реагента, г/дм <sup>3</sup>	Степень извлечения красителя, %
К : Ш = 1 : 1	60	2,00	72,2
К : Ш = 1 : 1	60	4,00	58,3
К : Ш = 1 : 0,5	60	2,00	55,7
К : Ш = 1 : 0,5	60	5,36	50,0
К : Ш = 0,5 : 1	30	2,00	69,4
К : Ш = 0,5 : 1	30	6,00	63,9
К : Ш = 1 : 1	30	2,00	61,1
К : Ш = 1 : 1	30	6,04	22,2
К : Ш = 0,5 : 1	60	2,00	61,1

(образец 2) и высушивания, точка нулевого х-потенциала составляла 4,7 и 5,7 единиц pH соответственно.

Возможность использования твердой фазы обработанного шлама может быть оценена из следующих соображений. Как показал рентгенофазовый анализ, после кислотной обработки осадок состоит преимущественно из алюминий-содержащих минералов (группа диаспора).

На гидратированной поверхности оксида алюминия ионы гидроксидов по-разному связаны с катионами алюминия, образуя активные функциональные группы, и эти разные группы обладают свойствами, которые отличают их от ОН-групп внутри объема структуры минерала [15].

В общем случае в идеальной модели гидратированной поверхности оксида алюминия можно различить 2 типа поверхностных гидроксильных групп: координированные с одним ионом алюминия и с двумя ионами алюминия. Гидроксильные ионы первой группы более основные и участвуют в реакциях обмена лигандов. Двухкоординированные гидроксильные группы являются более кислотными вследствие сильной поляризации, наведенной ионами алюминия на атом кислорода, по сравнению с менее кислотными однокоординированными гидроксильными группами [15]. Следовательно, гидратированная поверхность оксида алюминия демонстрирует амфотерное поведение в воде, то есть она способна адсорбировать или выделять протоны.

Кроме того, в составе твердой фазы содержатся оксиды щелочноземельных металлов и щелочноземельные соли слабых кислот (карбонаты, силикаты), которые являются катализаторами основного характера.

Таким образом, твердая фаза нейтрализованного красного шлама может проявлять сорбционное сродство по отношению к ионам металлов и лигандов.

Сорбционная емкость сорбентов (образцы 1 и 2) по ионам меди составляла соответственно 0,62 и 0,56 ммоль/г. Соединения Cr(IV) извлекаются образцом 2 при pH 4 из раствора с концентрацией 5 мг/дм<sup>3</sup> на 26 %, а образец нативного красного шлама дает только 3 % извлечения Cr(IV) при одной и той же дозе сорбента 5 мг/дм<sup>3</sup>. При тех же условиях образец 1 извлекает из модельного раствора при pH 2 соединения Cr(VI) на 26 % против 6 % для нативного красного шлама.

Извлечение фосфат-ионов из модельного раствора с исходной концентрацией 20 мг/дм<sup>3</sup> и дозе сорбента 2,5 мг/дм<sup>3</sup> (образец 1) при

pH 6 достигает 95 %, однако снижение pH до 2 приводит к понижению степени извлечения до 60 %, а повышение pH до 9 — к снижению ее приблизительно до 80 %.

Полученные данные по составу жидкой фазы позволяют предположить, что солянокислый раствор после обработки бокситового шлама может быть использован для получения гибридного сорбента на основе активного угля и нанесенных на его поверхность оксидов металлов после соответствующей обработки угля солянокислым раствором.

Целесообразность получения такого гибридного сорбента обусловлена следующими соображениями. Активные угли (АУ) широко используются для глубокой очистки природных и сточных вод от многих органических загрязнений. При этом на поверхности образуется активная биопленка, которая увеличивает в несколько раз ресурс работы АУ и обуславливает возможность спонтанной биорегенерации АУ. Развитие биопленки на поверхности АУ может стимулироваться оксидами железа, которые интенсифицируют биоокислительные процессы, повышают скорость иммобилизации бактерий и усиливают устойчивость микробов к неблагоприятным внешним условиям [16]. Оксиды железа на АУ могут выступать в роли терминального акцептора электронов при отсутствии необходимого количества кислорода в системе, где протекают процессы биодеструкции [17, 18]. На модифицированном оксидами железа углеродном сорбенте влияние биодеструкционной составляющей на биосорбционный процесс проявляется раньше, чем на обычном АУ, и характеризуется большей интенсивностью удаления поверхностно-активных веществ, хлор- и нитрофенолов из воды [16, 19].

Положительное влияние модификации АУ оксидами железа проявляется также в увеличении адсорбции ароматических веществ при низких равновесных концентрациях сорбата и в росте вклада биодеструкции при длительной эксплуатации адсорбционного фильтра [19].

Известна также положительная роль оксидов железа как центров адсорбции питательных веществ, вокруг которых создаются благоприятные условия для развития микрофлоры. Наиболее чувствительными к добавкам железа являются сапрофиты [20–22].

В следующей серии опытов был исследован образец гибридного сорбента, полученного при обработке активного угля (АУ) Filtrasorb-300 оксидами металлов по следующей методике. Отфильтрованным раствором после активации образца красного шлама Николаевского глиноземного завода) 12–15 %-м раствором соляной кислоты заливали навеску АУ в соотношении

5 : 1. Полученную массу выдерживали в течение 24–48 ч, отфильтровывали и промывали образец угля дистиллированной водой в соотношении 1 : 1. Далее образец АУ обрабатывали 10–12 %-м раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , прогревали при 60 °С, декантировали, высушивали при комнатной температуре и обрабатывали в токе водяного пара при 300–320 °С в течение 60–90 мин.

На рис.4 приведены порошковые рентгенограммы АУ Filtrasorb-300 и полученного гибридного сорбента — активного угля с нанесенными оксидами металлов. На дифрактограмме гибридного сорбента наблюдаются отчетливые дифракционные линии гематита; несколько большая интенсивность линии 0,3349 нм кварца (по сравнению с исходным АУ) указывает на заметную кристаллизацию кварца в полученном композиционном материале. Наряду с гематитом и кварцем образуется в небольшом количестве неупорядоченный кремнезем (опал), на кристаллизацию которого указывает наблюдаемая отчетливая дифракционная линия с меж-

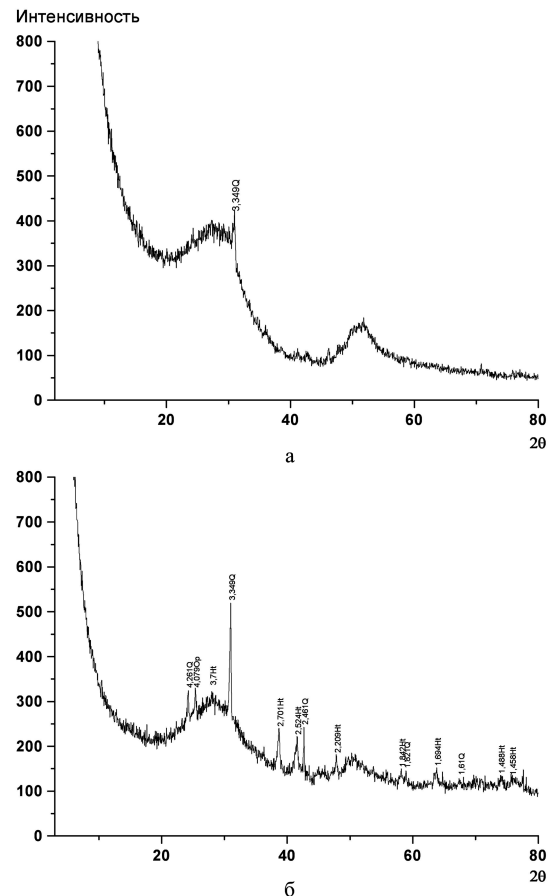


Рис.4. Порошковые рентгенограммы активированного угля Filtrasorb-300 (а) и гибридного сорбента АУ-гематит (б): Q — кварц; Ht — гематит; Op — плохо откristализованный оксид кремния, опалоподобный.

плоскостным расстоянием 0,4079 нм. Малое количество опалоподобного оксида кремния формируется, по-видимому, за счет кристаллизации примесей аморфной кремневой кислоты или из ее солей в процессе обработки водяным паром при температуре 300–320 °С.

Фазовый состав композита (гибридного сорбента), полученного на основе красного шлама Запорожского алюминиевого комбината, аналогичен образцу Николаевского глиноземного завода.

Таким образом, модифицирование АУ кислым раствором после обработки шлама позволяет получить гибридный сорбент, содержащий на своей поверхности преимущественно оксиды железа.

### Выводы

Рентгенофазовый анализ бокситовых отходов Николаевского глиноземного завода и Запорожского алюминиевого комбината показал наличие в них алюминийсодержащих минералов: гиббсита, бемита, диаспора; железосодержащих минералов: гематита, гетита, а также оксидных минералов кремния и титана: кварца, анатаза, рутила, содалитоподобной фазы и карбоната кальция. Отходы обоих предприятий имеют одинаковый качественный состав.

При обработке кислотой отходов глиноземных предприятий кальций и содалитоподобная фаза растворяются в разбавленной соляной кислоте при температуре 20 °С, а железосодержащие минералы — в 10 %-й HCl при 90 °С.

В твердом остатке после кислотной обработки увеличивается содержание алюминийсодержащих минералов группы диаспора и минералов группы кварца, анатаза и рутила. Жидкая фаза обогащается растворимыми железосодержащими соединениями гетита, гематита и соединениями содалита и гиббсита.

На примере сорбции ионов Cr(IV), Cr(VI) и фосфатов показано, что твердый осадок после кислотной обработки обладает сорбционными свойствами и способностью к ионообменным реакциям.

Активация смеси после кислотной обработки шлама при температуре 150–300 °С в течение 30–60 мин позволила получить комплексный сорбент-коагулянт. Проверена эффективность полученного реагента на примере извлечения из водного раствора красителя ярко-желтого 2КХ.

В состав жидкой фазы после кислотной обработки красного шлама входят преимущественно соли трехвалентного железа (до 89 %), алюминия (до 19 %), кальция, титана, кремния.

Показано, что жидкая фаза после кислотной обработки красного шлама может быть ис-

пользована в качестве модификатора для получения эффективного гибридного сорбента на основе активного угля с нанесенными на его поверхность оксидами железа (гематита) с примесями кварца и кремнезема.

### Список литературы

- Smiciklas I., Smiciklas S., Peric-Grujic et al. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability // *Chem. Eng. J.* — 2014. — Vol. 242. — P. 27–35.
- Shaobin Wang, Ang H.M., Tade M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes // *Chemosphere.* — 2008. — Vol. 72. — P. 1621–1635.
- Pulford I.D., Hargreaves J.S.J., Durisova J. et al. Carbonized red mud — A new water treatment product made from a waste material // *Journal of Env. Management.* — 2012. — Vol. 100. — P. 59–64.
- Santona L., Castaldi P., Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals // *J. Hazard. Mater.* — 2006. — Vol. 136, № 2. — P. 324–329.
- Wentao Liang, Sara J. Couperhwaite Gurkin Kaur, Cheny Yan, Dean W. Zhohstone, Graeme J. Millar Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2014. — Vol. 423. — P. 158–165.
- Gupta V.K., Ali J. Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: a batch and column study // *J. Environ. Pollut.* — 2006. — Vol. 27. — P. 104–120.
- Wang S.B., Boyioo J., Chouebi A., Zhu Z.H. Removal of dyes from aqueous solutions using fly ash and red mud // *Water Res.* — 2005. — Vol. 39. — P. 129–138.
- Snars K., Giekers R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental application // *Appl. Clay Sci.* — 2009. — Vol. 46. — P. 13–20.
- Powder Diffraction File / International Centre for Powder Diffraction Data/. — Pennsylvania, 2000.
- Рентгенография основных типов породобразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. — Л. : Недра, 1983. — 359 с.
- Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — London : Miner. Soc., 1980. — 495 p.
- Nemecz E. Clay minerals. — Budapest : Akademia Kiado, 1981. — 547 p.
- Васильев В.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. — Новосибирск : Наука, 1980. — 143 с.
- Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. — Киев : Наук. думка, 1991. — 566 с.
- Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Зависимость поверхностного заряда и адсорбции фтора γ-окисью алюминия от температуры раствора // *Электронная обработка материалов.* — 2009. — № 5. — С. 65–73.

16. Забнева О.В., Смолин С.К., Клименко Н.А. и др. Структурно-сорбционные свойства активного угля, модифицированного оксидами железа // Химия и технология воды. — 2012. — Т. 34, № 6. — С. 450–459.
17. Дмитренко Г.Н., Шум О.А. Диссимиляционное восстановление Mn(IV) коллекционными штаммами аэробных бактерий // Химия и технология воды. — 2002. — Т. 24, № 1. — С. 80–86.
18. Шлягель Г.М. Общая микробиология. — М. : Мир, 1987. — 566 с.
19. Забнева О.В., Смолин С.К., Клименко Н.А. и др. Биофильтрация водного раствора хлорфенола через слой активного угля // Химия и технология воды. — 2013. — Т. 35, № 1. — С. 64–75.
20. Клименко Н.А., Синельникова А.В., Швиденко О.Г. и др. Влияние модификации оксидами железа поверхности активного угля на эффективность биофильтрации растворов неионогенных ПАВ // Химия и технология воды. — 2007. — Т. 29, № 6. — С. 560–573.
21. Volesky B. Biosorption process simulation tools // Hydrometallurgy. — 2003. — Vol. 71. — P. 179–190.
22. Akzu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris* // Process Biochemistry. — 2002. — Vol. 38. — P. 89–99.

Поступила в редакцию 16.06.16

**Клименко Н.А.<sup>1</sup>**, докт. хім. наук, проф.,  
**Астрелін І.М.<sup>2</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Гречаник С.В.<sup>1</sup>**,  
**Невинна Л.В.<sup>1</sup>**, канд. хім. наук, **Косогіна І.В.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук  
<sup>1</sup> **Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України, Київ**  
 бул. Акад. Вернадського, 42, 03680 Київ -142, Україна, e-mail: klimenko@carrier.kiev.ua  
<sup>2</sup> **Національний технічний університет України «КПІ», Київ**  
 пр. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: kosogina@email.ua

## Оцінка можливостей використання у водоочищенні відходів глиноземного виробництва в Україні

Методами рентгенофазового та енергодисперсного рентгенофлуоресцентного елементного аналізу встановлено якісний та кількісний склад відходів (червоного шламу) підприємств глиноземної промисловості. Показано наявність у них алюміній- та залізовмісних мінералів, а також оксидних мінералів кремнію та титану, содалітоподібної фази та карбонату кальцію. Визначено можливі шляхи утилізації шламів після їх кислотної обробки як реагентів та сорбентів для очищення стічних вод. У результаті обробки шламу кислотою при нестачі рідкої фази та при надлишку кислоти в твердому продукті збільшується вміст алюмінійвмісних мінералів групи діаспора та мінералів групи кварцу, анатазу та рутилу. Розчин при цьому збагачується розчинними залізовмісними сполуками гетиту та гематиту та сполуками содаліту та гіббситу. Для оцінки потенційної можливості подальшого використання рідкої фази було досліджено її елементний склад. Показано, що рідка фаза після кислотної обробки червоного шламу може бути використана як модифікатор для отримання ефективного гібридного сорбенту на основі активованого вугілля з нанесеними на його поверхню оксидами заліза (гематиту) з домішками кварцу та кремнезему. *Бібл. 22, рис. 4, табл. 2.*

**Ключові слова:** червоний шлам, рентгенограма, кислотна нейтралізація, сорбент.



**Klymenko N.A.<sup>1</sup>**, Doctor of Chemistry Sciences, Professor,  
**Astrelin I.M.<sup>2</sup>**, Doctor of Technical Sciences, Professor,  
**Grechanik S.V.<sup>1</sup>**, **Nevynna L.V.<sup>1</sup>**, Candidate of Chemistry Sciences,  
**Kosohina I.V.<sup>2</sup>**, Candidate of Chemistry Sciences

<sup>1</sup> **Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**

42, Academic Vernadskyi Ave., 03680 Kiev-142, Ukraine, e-mail: klimenko@carrier.kiev.ua

<sup>2</sup> **National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev**

37, Peremogy Ave., 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: kosogina@email.ua

## Evaluation of the Possibilities to Use the Waste of Alumina Production in Ukraine at Water Treatment

The qualitative and quantitative composition of the waste («red mud») of the alumina production is determined by X-ray diffraction and X-ray fluorescence elemental analysis. Presence of aluminum and iron-containing minerals, as well as oxide minerals of silicon and titanium, like sodalite phase and calcium carbonate are shown. The possible ways of utilization of sludge after acid treatment as reagents and sorbents for purifying wastewater are defined. As a result of the acid treatment of sludge both in deficiency and in excess the aluminium containing content of diaspore group minerals and quartz, mineral group of anatase and rutile in the liquid phase is increased. The solution in this case is enriched with soluble iron compounds goethite and hematite and compounds sodalite and gibbsite. To assess the potential future use of the liquid phase elemental composition was investigated. It is shown that the liquid phase after acid treatment of «red mud» may be used as a modifier for the efficient hybrid sorbent based on active carbon with deposited on the surface of the iron oxide (hematite) with impurities of quartz and silica. *Bibl. 22, Fig. 4, Tab. 2.*

**Key words:** red mud, X-ray, acid neutralization, sorbent.

### References

- Smiciklas I., Smiciklas S., Peric-Grujic, Sljivic-Ivanovic M., Mitric M., Antonovic D. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability, *Chem. Eng. J.*, 2014, 242, pp. 27–35.
- Shaobin Wang, Ang H.M., Tade M.O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere*, 2008, 72, pp. 1621–1635.
- Pulford I.D., Hargreaves J.S.J., Durisova J., Kramulova B., Gigard C. Carbonized red mud – A new water treatment product made from a waste material, *Journal of Env. Managemen*, 2012, 100, pp. 59–64.
- Santona L., Castaldi P., Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 136 (2), pp. 324–329.
- Wentao Liang, Sara J. Couperhwaite Gurkin Kaur, Cheny Yan, Dean W. Zhohstone, Graeme J. Millar Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption, *Journal Colloid and Interface Sci.*, 2014, 423, pp. 158–165.
- Gupta V.K., Ali J. Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: a batch and column study, *J. Environ. Pollut.*, 2006, 27, pp. 104–120.
- Wang S.B., Boyioo J., Chouebi A., Zhu Z.H. Removal of dyes from aqueous solutions using fly ash and red mud, *Water Res.*, 2005, 39, pp. 129–138.
- Snars K., Giekers R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental application, *Appl. Clay Sci.*, 2009, 46, pp. 13–20.
- Powder Diffraction File, *International Centre for Powder Diffraction Data*, Pennsylvania, 2000.
- [X-ray analysis of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates)], Ed. V.A. Frank-Kameneckij, Leningrad : Nedra, 1983, 359 p. (Rus.)
- Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, London : Miner. Soc., 1980, 495 p.
- Nemecz E. Clay minerals, Budapest : Akademia Kiado, 1981, 547 p.
- Vasil'ev V.K., Vasil'eva N.P. [Radiographic determinant of carbonates], Novosibirsk : Nauka, 1980, 143 p. (Rus.)
- Kul'skij L.A. [Fundamentals of chemistry and water technology], Kiev : Naukova dumka, 1991, 566 p. (Rus.)
- Dacko T.Ja., Zelencov V.I., *Jelektronnaja obrabotka materialov*, 2009, (5), pp. 65–73. (Rus.)
- Zabneva O.V., Smolin S.K., Klimenko N.A., Shvidenko O.G., Grechanik S.V., Sinel'nikova A.V. Structural and sorption properties of activated

- carbon modified with iron oxides, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2012, 34 (6), pp. 264–270. (Rus.)
17. Dmitrenko G.N., Shum O.A. Dissimilative reduction of Mn(IV) by collection strains of aerobic bacteria, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2002, 24 (1), pp. 56–60. (Rus.)
18. Shljagel' G.M. [General microbiology], Moscow : Mir, 1987, 566 p. (Rus.)
19. Zabneva O.V., Smolin S.K., Klymenko N.A., Shvydenko O.G., Synelnikova A.V., Nevyinna L.V. Biofiltration of the chlorophenol aqueous solution through the activated carbon bed, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2013, 33 (1), pp. 36–42. (Rus.)
20. Klimenko N.A., Sinel'nikova A.V., Shvidenko O.G., Smolin S.K., Nevinnaya L.V., Grechanik S.V. Impact of modification with iron oxides of the activated carbon surface on the efficiency of biofiltration of nonionogenic SAS solutions, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2007, 29 (6), pp. 307–315. (Rus.)
21. Volesky B. Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, pp. 179–190.
22. Akzu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 2002, 38, pp. 89–99.

Received June 16, 2016

---

---

**Подписывайтесь на журнал  
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)  
на 2017 г. по Сводному Каталогу агентства  
«УКРИНФОРМНАУКА»**

По вопросам организации подписки обращайтесь по адресам:

**в Украине**

**ООО «Укринформнаука»**  
Директор «Укринформнаука»  
Яцкив Татьяна Михайловна  
Тел.: +38 (044) 288-03-46  
e-mail: innovation@nas.gov.ua  
<http://u-i-n.com.ua>

**в России**

**ООО «Информнаука»**  
начальник отдела по работе с издателями  
Богачева Екатерина Сергеевна  
Тел.: +7 (495) 787-38-73  
Моб.: +7 (916) 668-26-07  
ICQ: 643180321  
e-mail: e-bogacheva@viniti.ru  
<http://www.informnauka.com>