УДК 615.035.4

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД НА ОСНОВЕ СОЗДАНИЯ ЗАМКНУТЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

А.И.АЛЕКСЕЕВ, *д-р техн. наук, профессор, 4alexeev@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

В статье приведены химико-технологические основы организации переработки апатитового и нефелинового концентратов непосредственно на Кольском п-ове. Реализация существующей раздельной переработки нефелинового и апатитового концентратов показывает неэффективность этих технологий в связи с образованием отходов сульфата кальция и силиката кальция, которые до настоящего времени в полном объеме не нашли практического использования и хранятся в шламохранилищах РФ. Новые научно-технические решения позволяют за счет рационального и комплексного использования минерального сырья Кольского п-ова значительно повысить объем производства новой востребованной товарной продукции, снизить ее себестоимость при сокращении объема добычи горной массы из недр и ликвидировать отходы, создав замкнутый технологический цикл переработки апатит-нефелиновой руды.

Ключевые слова: апатит-нефелиновая руда, переработка концентратов, отходы, комплексная переработка, замкнутый технологический цикл.

В 1932 г. академик А.Е.Ферсман, когда только стали появляться научно-исследовательские работы, связанные с переработкой фосфат-нефелиновых руд Кольского п-ова, писал: «Апатит-нефелиновая порода превращается в могучий рычаг химизации десятков различных отраслей промышленности. Идея химизации народного хозяйства во всех его областях заключается в необходимости химически осмыслить ведущееся производство, пронизать химической мыслью все технические и технологические процессы с тем, чтобы добиться получения более ценных и более дорогих конечных продуктов. Идея химизации требует от апатит-нефелиновой промышленности РФ выпуска высококонцентрированной продукции, полного использования нынешних отходов обработки руды – получение из апатита фосфорной кислоты, фтора, стронция, кальция и редких земель; использование в нефелине всех полезных его составных частей – окиси алюминия, кремнезема и щелочей» [11, с.133].

Согласно прогнозам Федеральной антимонопольной службы России, потребность компаний в апатитовом концентрате вырастет в 2015 г. до 2,90 млн т. При этом в основных потребителях числятся ОАО «Акрон», «Дорогобуж», «Минудобрения» (Россошь), «Воскресенские минеральные удобрения» и ОАО «ЗМУ КЧХК», ООО «Селхозхимпром» и ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Согласно [2], для получения 1 т апатитового концентрата необходимо добыть для переработки 2,5 т руды (4,5 т горной массы), сегодня – 3,2 т руды (9,5 т горной массы)

следующего химического состава, % по массе: 13,1 P_2O_5; 14,3 Al_2O_3; 29,2 SiO_2; 15,7 CaO; 13,6 Na_2O; 5,5 Fe_2O_3; 20,5 K_2O; 2,4 MgO; 0,9 F; 0,9 TiO_2; 0,9 SrO; 0,5 прочие.

Апатит-нефелиновая руда на горно-обогатительном комбинате «Апатит» в основном обогащается с целью извлечения апатитового минерала и только 12 % производимого нефелинового концентрата перерабатывается на полезные компоненты. Химический состав апатитового и нефелинового концентратов, % по массе:

Компоненты концентрата	CaO	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	R_2O	Прочие
Апатитовый $Ca_5(PO_4)_3F$	52,51	0,19	40,91	0,41	0,1	0,22	2,74
Нефелиновый $[Na_{0,75}K_{25}]AlSiO_4$	1,5	28,75	0,05	44,5	3,5	20,2	7,80

Поскольку потребность в апатитовом концентрате постоянно возрастала, в отвалах ОАО «Апатит» накопилось миллион тонн Al_2O_3, оксидов щелочных металлов, галлия и других ценных металлов.

Проблема продовольственной безопасности Российской Федерации, т.е. обеспечение жителей отечественными продуктами питания, напрямую связана с урожайностью сельскохозяйственных культур, что невозможно без внесения в почву нужного количества минеральных удобрений. Незаменимым сырьем для производства фосфорных удобрений служит апатитовый концентрат.

Подсчитано, что 1 т такого продукта, превращенного в суперфосфат, дает с каждого гектара весьма существенную прибавку урожая, составляющую в центнерах: пшеницы – 30, картофеля – 160, сахарной свеклы – 200 [11].

Возрастающие потребности в апатитовом концентрате будут способствовать тому, что в хвостохранилище будет направлено еще много миллионов тонн полезных компонентов. Кроме того, миллионы рублей будут затрачены ОАО «Апатит» на организацию новых шламовых полей и их эксплуатацию [1].

В настоящее время 1,5-1,6 млн т/год нефелинового концентрата перерабатывается комплексно по безотходной (классической) технологии способом спекания с известняком на Пикалевском производственном объединении (ППГО) «Глинозем» [5, 8]. Комплексная переработка нефелиновых руд (концентрата) составляет исключительный приоритет РФ. Нефелиновый концентрат перерабатывается способом спекания с известняком по классическому методу на предприятии «Глинозем», а нефелиновая руда – на Ачинском глиноземном комбинате (АГК) (рис.1).

На 1 т глинозема выпускается 0,75 т соды, 0,27 т поташа и 10 т портландцемента. Приведенные данные показывают, что из-за отсутствия месторождений высококачественных известняков на Кольском п-ове перевозку нефелинового концентрата в европейскую часть РФ приходится осуществлять на расстояние 1200 км к месторождению пикалевских известняков, что обусловливает его высокую стоимость.

Эффективность переработки нефелина по классическому варианту с замкнутой системой определяется связыванием кремнезема нефелиновых руд и концентратов карбонатом кальция в ортосиликат кальция (двухкальциевый силикат – ДКС) в соответствии с химической реакцией

$$[Na_{0,75}K_{25}]AlSO_4 + 2CaCO_3 = [Na_{0,75}K_{25}]AlO_2 + 2CaSiO_4.$$

Количественное молярное соотношение нефелин (3,8-5,0 т) – известняк (7,6-9,1 т) при комплексной переработке нефелина и известняка является одним из основных факторов, который обуславливает:

• привязку действующих и вновь проектируемых глиноземных предприятий к месторождениям высококачественных известняков, при этом содержание $SiO_2 \leq 2$ %;

• неблагоприятное соотношение между глиноземным и цементным производствами (на 1 т глинозема получается 6,7-8 т нефелинового шлама или 10-15 т портландцемента);

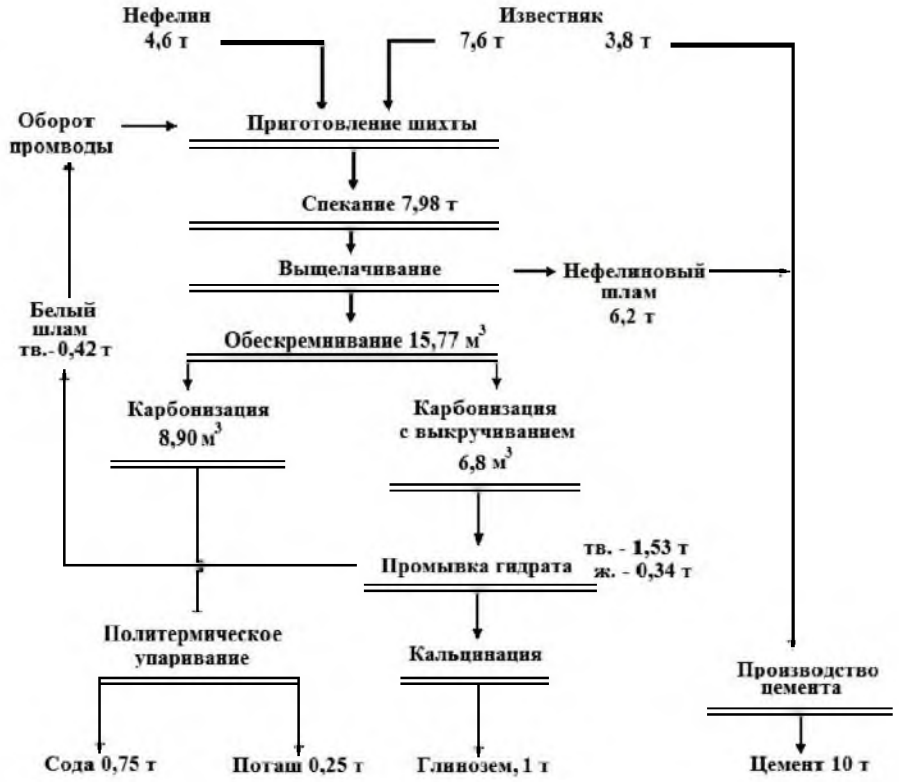


Рис.1. Технологическая схема переработки нефелинового концентрата

• необходимость получения для переработки нефелинового концентрата и руд известняковых пород, содержащих как можно меньше SiO_2.

Указанные недостатки сдерживают и ограничивают дальнейшее развитие комплексной безотходной переработки нефелиновых руд и концентратов, поскольку при больших мощностях глиноземного предприятия по Al_2O_3 только часть нефелинового шлама экономически целесообразно перерабатывать в портландцемент.

В работе [2] приведено описание физико-химических свойств карбонатного сырья и его влияния на свойства готовой продукции. Описаны технологические процессы и аппараты для приготовления известково-нефелиновой шихты, обжига известняка. Для обоснования и поиска взаимосвязи между содержанием карбонатных пород и кремнеземсодержащих минералов А.И.Алексеевым [3] выполнена статистическая обработка химического и минералогическая состава Пикалевского и Мазульского месторождений известняков. Выполненный автором статистический анализ показывает, что в карбонатном сырье, перерабатываемом глиноземными предприятиями, важно соотношение между содержанием CaO и SiO_2, от которого зависят процессы управления обжига известняков и приготовление известково-нефелиновых шихт.

Взаимосвязь между CaO и SiO_2 (% по массе) для данной выборки значений соответствует: $y = -0{,}87x + 53{,}5$ (АГК); $y = -1{,}08x + 54{,}75$ («Глинозем»), где x – содержание SiO_2 в известняке [2].

Из вышесказанного следует, что важной народно-хозяйственной задачей является разработка технологической схемы переработки нефелиновой руды и концентрата, которая позволила бы исключить образование избыточного продукта в виде нефелинового шлама. Кроме того, назрела необходимость разработки научных решений, регенерации из отвального шлама оксида кальция, для того чтобы в дальнейшем исключить привязку к месторождениям высококачественных известняков.

Таким образом, одной из основных причин, сдерживающей промышленное освоение и переработку нефелинового концентрата, является отсутствие вблизи месторождений нефелиновых руд залежей высококачественных известняков, что и предопределяет географическую привязку глиноземных предприятий. Решающим моментом при производстве любого полезного продукта является себестоимость производимого продукта, которая зависит от многих факторов. Прежде всего, это условия добычи сырья, масштабы производства и дальность перевозок.

Для АГК, выпускающего 6-7 млн т/год нефелинового шлама, переработка его по классической схеме на портландцемент позволяет утилизировать только 30 %, остальная часть полученного продукта направляется в шламонакопитель. В настоящее время в шламоотвалах АГК уже находится 60-70 млн т/год нефелинового шлама, количество которого будет возрастать и загрязнять окружающую среду.

Нефелиновый шлам, содержащий CaO 56-58 и SiO_2 27-30 % по массе, по содержанию оксида кальция сам является источником карбонатного сырья, если организовать его комплексную переработку с получением $CaCO_3$ и геля кремнекислоты (рис.2).

В этом случае можно осуществлять переработку нефелиновых руд непосредственно на месторождении и тем самым исключить транспортировку большого количества минерального сырья на значительные расстояния.

В разработанном варианте нефелиновый шлам, содержащий 56-58 % по массе CaO, рассматривается как источник карбонатного сырья, что в общем-то правомерно: такая технология позволяет перерабатывать нефелиновые руды непосредственно на их месторождении или вблизи его, компенсируя только механические потери карбоната кальция (рис.3).

Основой метода, разработанного профессорами М.Н.Смирновым и А.И.Алексеевым, является комплексная переработка нефелиновых шламов на основе регенерации $(Ca,Mg)CO_3$ в виде двойных карбонатных солей $((Ca,Mg)CO_3)$ $(Na,K)CO_3 \cdot nH_2O$.

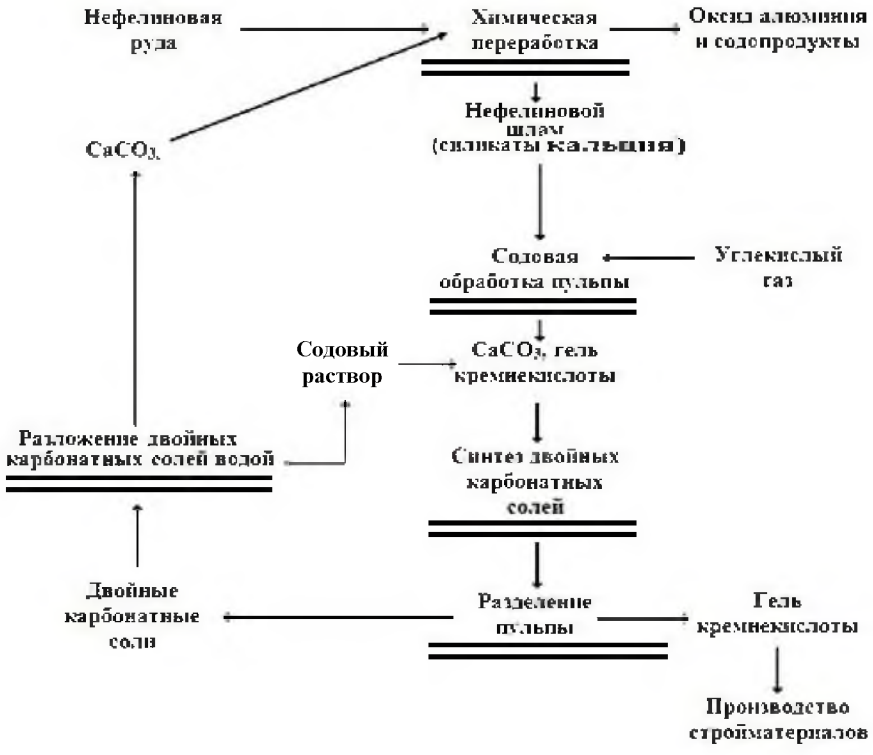


Рис.2. Технологическая схема переработки нефелиновых руд на основе регенерации $CaCO_3$ из силикатов кальция

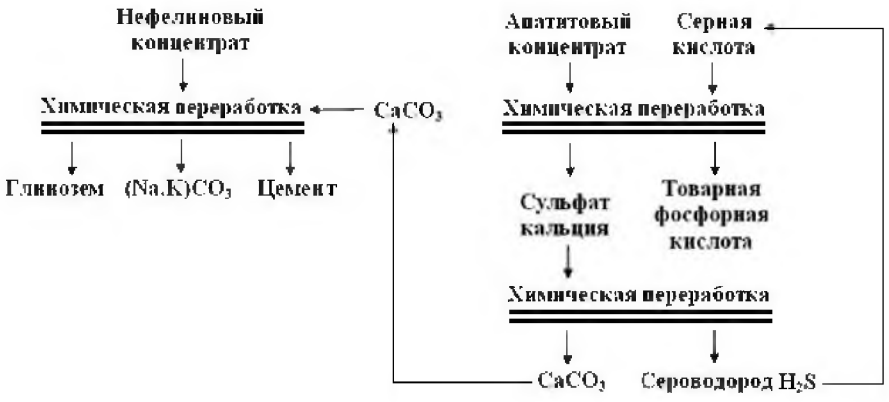


Рис.3. Технологическая схема переработки нефелиновых руд с использованием сульфата кальция (фосфогипса)

Развитие нового направления выполнено нами с учетом разработки технологической схемы переработки силикатов кальция АГК и создания обобщенного варианта получения $CaCO_3$ на основе двойных карбонатных солей из различных нефелиновых шламов, содержащих двухкальциевый, натриево-кальциевый силикаты и т.д.

Вопросы совершенствования химии и технологии комплексной переработки нефелинового концентрата способом спекания с известняком рассмотрены в работах В.А.Мазеля, А.И.Лайнера, Н.И.Еремина, В.Я.Абрамова, И.З.Певзнера, Е.И.Ходорова и Н.С.Шморгуненко, М.Н.Смирнова и В.М.Сизякова [7, 8].

В работе [3] исследована возможность организации на глиноземном предприятии выпуска продукции с заданными физико-механическими свойствами с использованием силикатов, сульфатов и гидрогранатов кальция.

В работах [5, 6, 8, 9] произведен расчет и распределение прибыли, получаемой на глиноземных предприятиях, при комплексной переработке нефелиновых руд способом спекания с известняком. Показано, что основная доля (89,25 %) прибыли на промышленном комплексе получается за счет выпуска глинозема и портландцемента, а эффективность переработки нефелиновых руд способом спекания определяется мощностью глиноземного предприятия, степенью комплексности переработки минерального сырья (руда + известняк), качеством выпускаемой продукции.

Комплексная безотходная переработка нефелиновых руд по основному продукту – оксиду алюминия – освоена только на предприятиях определенной мощности – на ППГО «Глинозем». Выполненные Г.А.Панаско и Б.Д.Эйзенбентом технико-экономические исследования показали, что степень комплексности использования нефелинового концентрата ППГО в относительных единицах составляет 0,9.

Недостатком комплексной переработки нефелиновых руд способом спекания является необходимость получения при больших мощностях по основному продукту – Al_2O_3 в качестве побочного продукта 6,0-6,2 млн т нефелинового шлама, содержащего CaO 57-58 и SiO_2 29-31 % по массе. Однако это снижает эффективность комплексной переработки сырья, причем количество отвального шлама резко возрастает с 6-7 до 10-14 т в случае использования низкокачественных нефелиновых руд.

Естественно, что полная переработка нефелинового шлама на портландцемент (10 млн т) в одном месте (например, для условий АГК) экономически нецелесообразна и поэтому в настоящий момент для этих целей используют только 1,4-1,8 млн т нефелинового шлама. Остальное количество сбрасывается в отвал и на период 2014 г. уже намыто на площади 100 млн т полезного продукта, количество которого со временем будет возрастать и загрязнять окружающую среду [5, 6, 9].

Одним из путей повышения эффективности переработки нефелинового сырья является увеличение доли нефелинового шлама в производстве цемента. Такой путь впервые был рассмотрен еще в 1940 г. Ф.Н.Строковым, который предложил гидрохимический способ повышения основности нефелинового шлама извлечением из него части кремнезема методом содового выщелачивания на основе изучения системы $Na_2O - CaO - SiO_2 - CO_2 - H_2O$. При этом доля нефелинового шлама в составе сырьевой смеси удваивается [9].

Разработанная технология позволяет полностью исключить отвалы нефелинового шлама и снизить себестоимость 1 т глинозема за счет выпуска новых ценных видов продукции. По новой технологии получается 6,1 т портландцемента на 1 т Al_2O_3 (вместо 10 т), а кремнезем нефелиновой руды выводится в виде белой сажи (SiO_2).

Предоставленное решение все же является недостаточно эффективным – нельзя полностью регенерировать $CaCO_3$ из нефелинового шлама, для этого необходимо было полностью отказаться от потребления извне карбонатного сырья.

Более перспективным направлением является технология переработки нефелиновых руд, предложенная нами в работе [1], в дальнейшем развитая совместно с М.Н.Смирновым, позволяющая на 93-95% регенерировать $CaCO_3$ из нефелинового шлама и использовать его для спекания с нефелиновой рудой, а кремнезем – для строительных материалов (см. рис.2).

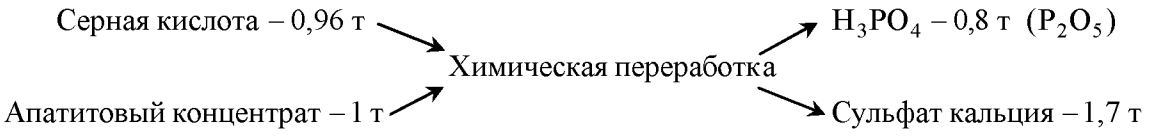
Высококачественный известняк для спекания с нефелиновой рудой может быть получен также при использовании фосфогипса (сульфатов кальция), образующегося при сернокислотном разложении апатитового концентрата:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 = 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF.$$

Данное решение открывает перспективы комплексной переработки нефелиновых руд классическим способом спекания вблизи многочисленных предприятий, складирующих в значительных количествах промышленные отходы в виде фосфогипса, количество которого непрерывно растет и составляет более 600 млн т.

Разработка технологии переработки фосфогипса (сульфатов кальция), находящегося в отвалах предприятий химической и металлургической промышленности, с получением карбоната кальция, является одной из важнейших народно-хозяйственных проблем, направленных на охрану окружающей среды и на повышение комплексности использования апатит-нефелиновых руд.

Высококачественный карбонат кальция (или CaO) может быть получен из природных сульфатов кальция, а также при серно-кислотном и азотно-кислотном разложении апатитового концентрата или других видов фосфатного сырья:



Переработка двух концентратов осуществляется на Волховском алюминиевом заводе. Апатитовый концентрат перерабатывается на фосфорную кислоту по данной схеме с получением сульфата кальция (фосфогипса), а из нефелинового концентрата по безотходной технологии получают глинозем, содопродукты и портландцемент. В первом случае в отвал выбрасывается оксид кальция в виде сульфатов кальция, во втором случае – оксид кальция в виде $CaCO_3$ затрачивается на разложение нефелинов.

Таким образом, предприятия химической промышленности являются потенциальными поставщиками карбонатного сырья для глиноземного производства, если при этом разработать технологию спекания нефелина с сульфатом кальция или осуществить перевод сульфата кальция в карбонат или CaO. При этом все редкие элементы фосфогипса перейдут в твердую фазу и могут быть извлечены по технологии Волховского алюминиевого завода и ППГО.

Разработке комплексной технологии переработки нефелинового концентрата, внедренного первоначально на ВАЗе, посвящены работы И.С.Лилеева, Ф.Н.Строкова, И.Л.Талмуда, В.П.Почивалова, О.Н.Захаржевского, В.А.Крочевского.

Детальное описание этой технологии и физико-химические основы процессов спекания, выщелачивания, обескремнивания, карбонизации, кальцинации достаточно подробно приведено в монографии Н.Н.Китлера и Ю.А.Лайнера.

Классический способ переработки нефелиновых руд, несмотря на многообразие химических и механических операций, имеет открытую технологическую схему (см. рис.1).

Выполненные исследования [5-10] показали экономическую целесообразность строительства комплекса по переработке нефелинового концентрата по замкнутой технологической схеме в связи с высокой стоимостью глинозема, глиноземсодержащей продукции, цемента и содопродуктов.

Выводы

1. В процессе обогащения апатит-нефелиновой руды с получением апатитового концентрата в качестве отхода апатитовой флотации получается 50-65 % по массе минерала – нефелина. Поэтому необходимо вовлечение его в дальнейшую переработку для повышения комплексности использования апатит-нефелиновых руд.

2. Невысокая степень использования кольского нефелина в промышленном масштабе объясняется тем, что в соответствии с химической реакцией для его разложения необходимо использовать 4 т высококачественного известняка $CaCO_3$ на 1 т нефелинового концентрата высококачественного известняка.

3. Отсутствие известняков на Кольском п-ове обуславливает необходимость длительной и дорогостоящей перевозки нефелина в регионы РФ, располагающие месторождениями $CaCO_3$ требуемого качества, что снижает экономическую эффективность переработки этого сырья и отрицательно влияет на экономику переработки нефелинов.

4. Проблема более полного вовлечения нефелина в народно-хозяйственное использование может быть решена лишь при условии создания новых инновационных технологий, позволяющих комплексно и безотходно перерабатывать апатит-нефелиновую руду.

5. Новое химико-технологическое, экологическое и научное решение, разработанное автором, может быть достигнуто при совместной переработке минералов апатита и нефелина.

6. Преимуществом разработанной технологии является переработка апатит-нефелинового сырья непосредственно на месторождении с получением востребованной продукции и представляет собой замкнутый промышленный комплекс с технологическими, экологическими и энергетическими характеристиками и широким ассортиментом получаемых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Я.* Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я.Абрамов, А.И.Алексеев, Х.А.Батальон. М.: Металлургия. 1990. 392 с.

2. *Алексеев А.И.* Известняк (свойства, применение) / А.И.Алексеев, Р.Я.Дашкевич, Л.И.Пивнев / СЗПИ. СПб, 1993. 181 с.

3. *Алексеев А.И.* Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция (синтез, свойства, применение). Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 184 с.

4. Нефелиновые породы – комплексное сырье / С.Я.Данциг, Е.Д.Андреева, В.В.Пивоваров и др. М.: Недра, 1988. 190 с.

5. *Носков В.А.* Перспективы развития ОАО «Апатит» / В.А.Носков, А.А.Гурьев // Записки Горного института. 2010. Т.186. С.227-230.

6. *Маринина О.А.* Экономическая эффективность комплексного использования апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения / О.А.Маринина, В.А.Носков // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 10. С.33-44.

7. *Сизяков В.М.* Роль оксида кальция в процессе термохимического кондиционирования бокситов / В.М.Сизяков, О.А.Дубовиков, Н.В. Николаева // Записки Горного института. 2013. Т.202. С.14- 20.

8. *Сизяков В.М.* Состояние, проблемы и перспективы развития способа комплексной переработки нефелинов // Записки Горного института. 2006. Т.169. С.16-23.

9. *Старшинов А.В.* Гидрохимическая обработка нефелинового шлама известковым молоком // Записки Горного института. 2005. № 159. Ч.1. С.160-163.

10. *Титов О.В.* Математическое моделирование обжига известково-нефелиновой и цементной шихты в трубчатых вращающихся печах // Записки Горного института. 2013. Т.202. С.246-251.

11. *Ферсман А.Е.* Наш апатит. М.: Наука, 1968. 138 с.

REFERENCES

1. *Abramov V.Ya., Alekseev A.I., Batal'on Kh.A.* Kompleksnaya pererabotka nefelino-apatitovogo syr'ya (*Integrated processing of nepheline-apatite rock*). Moscow: Metallurgiya. 1990, p.392.

2. *Alekseev A.I., Dashkevich R.Ya., Pivnev L.I.* Izvestnyak (svoistva, primenenie) (*Limestone (properties and application): Proc. Allowance*). SZPI. St Petersburg, 1993, p.181.

3. *Alekseev A.I.* Gidroalyuminaty i gidrogranaty kal'tsiya (sintez, svoistva, primenenie) (*Hydroaluminates and calcium hydrogarnet (synthesis, properties, application)*). Leningrad: Izd-vo LGU, 1985, p.184.

4. *Dantsig S.Ya., Andreeva E.D., Pivovarov V.V.* et al. Nefelinovye porody – kompleksnoe syr'e (*Nepheline rocks-complex raw material*). Moscow: Nedra, 1988, p.190.

5. *Noskov V.A., Gur'ev A.A.* Perspektivy razvitiya OAO «Apatit» (*Prospects of JSC Apatit development*). Zapiski Gornogo instituta. 2010. Vol.186, p.227-230.

6. *Marinina O.A., Noskov V.A.* Ekonomicheskaya effektivnost' kompleksnogo ispol'zovaniya apatitonefelinovykh rud Khibinskogo mestorozhdeniya (*Economic efficiency of complex use of the Khibiny deposit apatite and nepheline ores*). Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'. 2011. N 10, p.33-44.

7. *Sizyakov V.M., Dubovikov O.A., Nikolaeva N.V.* Rol' oksida kal'tsiya v protsesse termokhimicheskogo konditsionirovaniya boksitov (*The role of calcium oxide in the process of bauxite thermo-chemical conditioning*). Zapiski Gornogo instituta. 2013. Vol.202, p.14- 20.

8. *Sizyakov V.M.* Sostoyanie, problemy i perspektivy razvitiya sposoba kompleksnoi pererabotki nefelinov (*State, problems and prospects of developing the method of integrated processing of nepheline*). Zapiski Gornogo instituta. 2006. Vol.169, p.16-23.

9. *Starshinov A.V.* Gidrokhimicheskaya obrabotka nefelinovogo shlama izvestkovym molokom (*Hydrochemical processing of nepheline sludge using lime milk*). Zapiski Gornogo instituta. 2005. N 159. Issue 1, p.160-163.

10. *Titov O.V.* Matematicheskoe modelirovanie obzhiga izvestkovo-nefelinovoi i tsementnoi shikhty v trubchatykh vrashchayushchikhsya pechakh (*Mathematical modelling of calcinating lime-nepheline and cement mixture in a tubular rotary kiln*). Zapiski Gornogo instituta. 2013. Vol.202, p.246-251.

11. *Fersman A.E.* Nash apatit (*Our apatite*). Moscow: Nauka, 1968, p.138.

COMPLEX PROCESSING OF APATITE-NEPHELINE ORES BASED ON THE CREATION OF CLOSED-LOOP PROCESS FLOW SHEETS

A.I.ALEKSEEV, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, 4alexeev@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

The article presents the chemical and engineering fundamentals of processing apatite and nepheline concentrates directly on the Kola Peninsula. Implementation of the existing separate processing of nepheline and apatite concentrates demonstrates inefficiency of these technologies due to the formation of waste calcium sulfate and calcium silicate, which have so far not found a practical use and are wastes stored in sludge repositories of the Russian Federation. Suggested new scientific and technical solutions will allow enterprises to significantly increase the volume of production of new in-demand marketable products due to rational and complex use of mineral raw materials of the Kola Peninsula, reduce their costs while decreasing the volume of rock extraction and eliminate waste creating a closed-loop technological cycle of processing apatite and nepheline ores.

Key words: apatite, nepheline, processing of concentrates, waste, integrated processing, closed-loop technological cycle.