

УДК:622.343.4:661.882.183.12

А. И. КАЛУГИН, Ю. В. ПЛЕШАКОВ (АО «Апатит»)
Л. Г. ГЕРАСИМОВА, А. И. НИКОЛАЕВ (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД



А. И. КАЛУГИН,
 технический директор — главный инженер, канд. тех. наук



Ю. В. ПЛЕШАКОВ,
 главный специалист Аналитического центра, канд. техн. наук



Л. Г. ГЕРАСИМОВА,
 зав. сектором, д-р техн. наук



А. И. НИКОЛАЕВ,
 научный руководитель, д-р техн. наук

Обогатительные предприятия Мурманской области ориентированы преимущественно на эксплуатацию природных минеральных ресурсов с получением концентратов как конечного продукта. Опыт использования минеральных ресурсов другими развитыми странами (Австралии, Германии, Канады, США, Финляндии и др.) показывает, что валовый внутренний продукт может быть увеличен более чем на порядок относительно начальной стоимости сырья. Для этого требуется выходить на рынок с продуктами более глубокой переработки. Необходимость рационального и комплексного использования минеральных ресурсов диктуется их ограниченностью и невозпроизводимостью, что приобретает особое значение в условиях высокой интенсивности эксплуатации месторождений. С этой точки зрения требуется повысить эффективность использования апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений.

Проблеме комплексного использования минералов апатит-нефелиновых руд столько же лет, сколько и АО «Апатит», и решить ее в одночасье невозможно. Только объединяя усилия ученых, производителей концентратов и их потребителей можно надеяться на сдвиги в нужном направлении. Существенным недостатком, на взгляд авторов, является отсутствие координации

Приведены новые варианты переработки концентратов, получаемых при обогащении апатит-нефелиновых руд. При их реализации может быть получена востребованная на рынке неорганических материалов импортозамещающая продукция, которая необходима для развития передовых технологий.

Ключевые слова: сфен, нефелин, сорбент, комплексный дубитель, наноразмерный диоксид титана, герметики, защитные покрытия.

усилий заинтересованных организаций, смутное представление о том, «кому, сколько и чего нужно» и кто является не гипотетическим, а реальным потребителем или производителем. Маркетинговые исследования часто проводятся на интуитивном уровне без серьезного анализа рынка товаров, тенденций его развития и ценовой политики. Наибольших успехов сегодня можно достичь, расширяя их ассортимент и участвуя в формировании рынка новых товаров. На решение этих задач и были направлены исследования авторов.

В работе [1], приведены технологии получения из отходов обогатительного передела сфенового и эгиринового концентратов, а затем с применением физических и химических технологий — минеральных пигментов, титановых дубителей и сорбентов на титанофосфатной основе.

В данной статье авторы представляют новые технологические разработки с получением дефицитных и, как правило, дорогостоящих материалов, необходимых для развития передовых отечественных технологий.

При выполнении исследований использовались сфеновый и нефелиновый концентраты. Разработаны или находятся в стадии завершения технологии получения следующих продуктов:

- комплексного титан-алюминиевого дубителя с утилизацией твердых и жидких отходов;
- сорбента на основе гидратированного диоксида титана;
- наноразмерного диоксида титана, предназначенного для производства защитных и изолирующих материалов (покрытий, клеев, герметиков).

Технология получения титан-алюминиевого дубителя

Технологическая схема получения комплексного титан-алюминиевого дубителя приведена на **рис. 1**.

Технологическая схема включает следующие операции. Серникоислотное (концентрация серной кислоты 550–600 г/л) разложение нефелинсодержащего (до 15 %) тонкоизмельченного

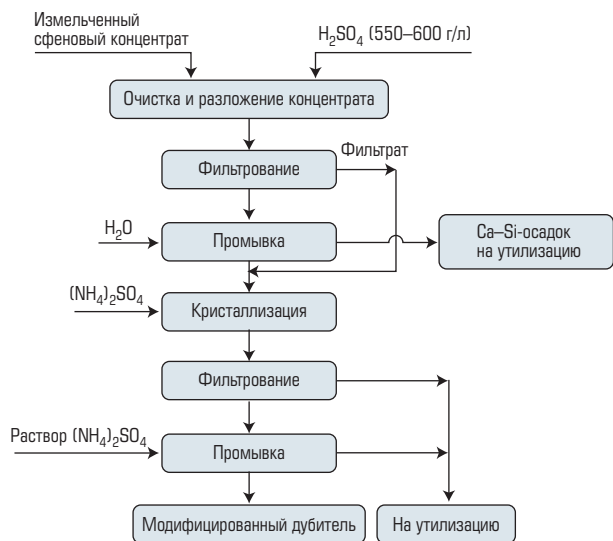


Рис. 1. Технологическая схема получения модифицированного титан-алюминиевого дубителя из сфенового концентрата, содержащего нефелин

сфенового концентрата, которое осуществляется в режиме кипячения суспензии в течение 7–10 ч. Титан и алюминий выщелачиваются, образуя сульфатный раствор (содержание титана 70–90 г/л по TiO_2 , серной кислоты в свободном состоянии 380–400 г/л), который отделяется фильтрованием от твердой фазы (Ca–Si-осадка). Из него методом *реагентной кристаллизации (высаливанием)* путем добавки сульфата аммония получают комплексную соль, состоящую из аммония сульфата оксотитана (ACOT) и алюмоаммонийных квасцов (AAK) — $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ACOT) + $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (AAK). Основные условия кристаллизации: суммарная концентрация серной кислоты и сульфата аммония 580–600 г/л; сульфат аммония вводится постепенно в течение 1–1,5 ч; температура не превышает 30 °С. *Созревание кристаллического осадка* осуществляется в течение 20–24 ч, после чего осадок отделяется от жидкой фазы и *стабилизируется промывкой* насыщенным раствором сульфата аммония с получением титан-алюминиевого дубителя (*основной продукт*). Он используется в кожевенном производстве в качестве частичного или полного заменителя традиционного токсичного хромового дубителя. Технология запатентована [2].

Фильтраты после кристаллизации и промывки нейтрализуют введением в них нефелина с получением аммонийных алюмокалиевых квасцов (*побочный продукт*). Из осадка, представляющего собой смесь сульфата кальция в ангидритной форме, аморфного кремнезема и остаточного количества невоскрятых минералов, получают пигмент-наполнитель (*побочный продукт*), который может быть использован в строительной и лакокрасочной отраслях промышленности.

Полученные в ходе проведения опытно-промышленной проверки технологии партии основной и побочной продукции испытаны на предприятиях ее потенциальных потребителей. Разработаны технические условия на основной продукт — ТУ 2157-000-

00302267-2012. Титаноалюминиевый дубитель. Подготовлен технологический регламент, являющийся основой для проектирования нового производства производительностью 3000 т/год по концентрату. Далее приведены основные расходные коэффициенты по сырью, материалам и энергоресурсам на тонну сфенового концентрата.

<i>Серная кислота (плотность 1827,26 кг/м³), кг.</i>	<i>3793,8</i>
<i>Вода, кг.</i>	<i>18324,9</i>
<i>(NH₄)₂SO₄ крист., кг.</i>	<i>1041,2</i>
<i>Нефелиновый концентрат, кг.</i>	<i>2475,7</i>
<i>CaO, кг.</i>	<i>196,9</i>
<i>Ткань фильтровальная, м.</i>	<i>0,6</i>
<i>Пар, Гкал.</i>	<i>0,1</i>
<i>Электроэнергия, кВт·ч.</i>	<i>569,1</i>

Ниже представлен перечень продукции, получаемой при переработке одной тонны сфенового концентрата.

<i>Комплексный дубитель (основной продукт), кг.</i>	<i>1076,9</i>
<i>Пигмент-наполнитель (побочный продукт), кг.</i>	<i>1732,3</i>
<i>Квасцы (побочный продукт), кг.</i>	<i>5307,7</i>

Согласно ориентировочному экономическому расчету, срок окупаемости капитальных затрат на создание установки составит примерно 2,5 г. Рентабельность по реализованной продукции ~33,8 %.

Получение сорбента на основе гидратированного диоксида титана

Гидроксиды поливалентных металлов, к числу которых относятся и гидроксид титана, известны как эффективные сорбенты радионуклидов [3], а также катионов цветных металлов. Такой сорбент отличается радиационной и химической устойчивостью в кислых и щелочных растворах, а как ионообменник — удовлетворительной скоростью обмена, что важно при работе с применением колонок. В растворах, содержащих хлориды, и в кислых средах сорбент проявляет большую селективность по отношению к цезию, чем к стронцию.

Авторы исследовали новые приемы при разработке технологии получения гидратированного диоксида титана. В частности, для синтеза титансодержащего прекурсора использовали устойчивый коллоидный титансодержащий раствор в виде золя, полученный по методике [4]. Гелирование золя проводили без принудительного нагревания путем капельного введения его в концентрированный раствор аммиака. При этом образуются сферические гелеобразные частицы, которые отделяли от щелочной жидкой фазы, промывали их 5%-ным раствором NH_4OH , а затем сушили на воздухе. В качестве объектов для очистки выбраны искусственные растворы азотнокислого стронция и цезия концентрацией 0,6 г/л в пересчете на металл. Установлено, что сорбционную способность материала определяют поверхностные свойства частиц сорбента (см. **таблицу**), а количество в них

ОН-групп — ионообменную активность. Анализ образцов показал, что увеличение количества золя в прекурсор способствует росту удельной поверхности осадков и, соответственно, сорбционной способности сорбента.

Зависимость между природой ОН-групп в полученном сорбенте и его сорбционными свойствами представлена **рис. 2**. Для всех осадков характерно уменьшение сорбционной способности с увеличением количества золя в исходном прекурсор, несмотря на повышение концентрации пассивных (мостиковых) ОН-групп, что связано с изменением пористости образцов.

Опытные образцы сорбента прошли испытания при сорбции токсичных соединений хрома из реальных растворов кожевенного производства, а также опробованы при проведении гиперфильтрации водных стоков, загрязненных катионами цветных металлов. Разработанная в лаборатории технология получения сорбента запатентована [5]. Организация производства такого сорбента повысит ассортимент титановой продукции, вырабатываемой из сфенового концентрата и продуктов его переработки.

Получение наноразмерного диоксида титана

Производство материалов, выполняющих функции защиты и изоляции (герметизации) изделий от внешних воздействий, относится к одному из успешно развивающихся направлений химической технологии. К таким материалам относятся составы для покрытий, клеи и герметики. Одним из факторов, играющих решающую роль в повышении функциональных свойств герметика, является дисперсность частиц наполнителя. В связи с высокой стоимостью диоксида титана специальной марки (для герметиков и клеев) импортного производства, потребители вынуждены использовать диоксид титана, выпускаемый как пигментный материал, который в силу особенностей его получения по многим критериям не удовлетворяет требованиям, необходимым для использования в составе герметиков и клеев. Это снижает качество конечного продукта. Ниже приведены основные показатели свойств TiO_2 и размер его частиц, которые нормируются его потребителями.

Содержание TiO_2 , %	≥96,5
Содержание летучих веществ, %	≤0,5
Величина pH водной суспензии	6,5–7,5
Содержание SO_3 , %	≤0,15
Остаток после мокрого просева на сите 0056, %	≤0,1
Содержание частиц размером –2 мкм, %	≥80
Насыпная плотность, кг/м ³	300–450
Масляное число, мл/100 г	65–75

Основной операцией получения наноразмерного диоксида титана является термолит кристаллических солей АСОТ и АСОТ+ААК. При термолите АСОТ получается продукт крупностью 20–40 нм, при прокаливании АСОТ+ААК размер частиц увеличивается до 50–100 нм. Значительно более крупные частицы (от 120 до 200 нм) формируются из гидратированного прекурсора, выделенного в процессе термического гидролиза раствора АСОТ. Наноразмерный характер полученных при термолите продуктов

Поверхностные свойства синтезированных образцов сорбентов

Содержание золя, %	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$V_{микропор}$, см ³ /г	$V_{микропор} / V_{пор}$, %	Средний размер образцов, Å
40	147,1	0,08013	0,006868	8,6	26,98
60	254,29	0,102886	0,0107	10,4	25,88
80	281,26	0,106623	0,017379	16,3	24,39

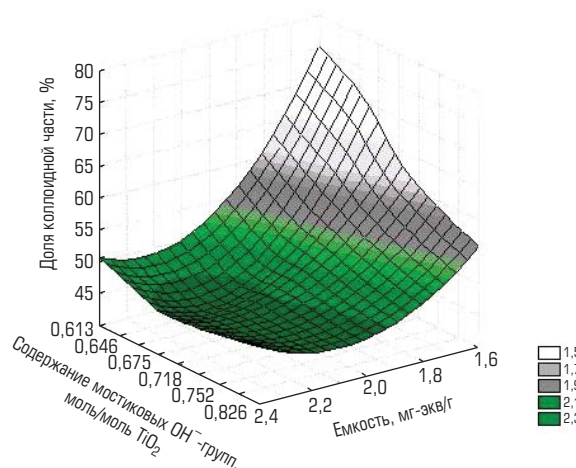


Рис 2. Влияние содержания ОН-групп в золе, полученном с использованием раствора АСОТ, на ионообменные свойства сорбента

должен повысить скорость диспергирования компонентов рецептуры, что будет способствовать улучшению их технических свойств. Присутствие в наполнителе рутила, характеризующегося стабильной кристаллической структурой, повышает термостойкость герметиков и клеев. На способ получения наноразмерного диоксида титана получен патент [6].

Рассмотрена возможность использования анатазного диоксида титана в рецептуре следующих покрытий состава «полиорганосилоксанолы — слоистые гидросиликаты — неорганические пигменты»:

- атмосферостойкие органосиликатные покрытия типа ОС-12-03 белого и шарового цвета (ТУ 84-725-78. Композиции органосиликатные; Технические условия с изменениями 1–10);
- антиобледенительное органосиликатное покрытие типа ОС-56-22 (ТУ 2312-007-07507601-99) холодного отверждения серого цвета.

Показано, что свойства композиций и покрытий атмосферостойкого назначения соответствуют требованиям, предъявляемым к покрытиям для данной области использования: адгезия (метод решетчатого надреза) 1–2 балла; твердость (по маятнику М-3) — не менее 0,4 усл. ед.; прочность на удар (по прибору У-1) — не менее 30 кгс см². Покрытия выдерживают испытания на теплостойкость при +300 °С и на стойкость к перепаду температур от +300 до –60 °С. Декоративные свойства покрытий высокие, для белых покрытий коэффициент рассеянного отражения света — не менее 85.

Библиографический список

1. Брыляков Ю. Е., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. Перспективные направления технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Горный журнал. 2009. № 9. С. 62–65.
2. Пат. 2367605 РФ. Способ переработки титансодержащего концентрата / Л. Г. Герасимова, М. В. Маслова, В. Т. Калинин, А. И. Алексеев ; опубл. 05.11.2009.
3. Pius I. E., Charyulu M. M., Sivaramakrishnan C. K., Patil S. K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. Vol. 199. P. 1.
4. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Николаев А. И. Использование коллоидного титансодержащего прекурсора в технологии неорганического ионообменника // Физика и химия стекла. 2011. Т. 38. № 4. С. 67–73.
5. Пат. 2445270 РФ. Способ получения титансодержащего продукта / Л. Г. Герасимова, М. В. Маслова, Н. В. Мотина, Е. С. Щукина ; опубл. 20.03.2012.
6. Пат. 2415812 РФ. Способ получения диоксида титана / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, М. В. Маслова ; опубл. 10.04.2011. [ГЖ](#)

Калугин Александр Иванович,
e-mail: AKalugin@phosagro.ru
Плешаков Юрий Валентинович,
e-mail: YPleshakov@phosagro.ru
Герасимова Лидия Георгиевна,
e-mail: Gerasimova@chemy.kolasc.net
Николаев Анатолий Иванович,
e-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net

“GORNYI ZHURNAL”/“MINING JOURNAL”, 2014, № 10, pp. 69–72	
Title	Innovative processing technologies for apatite–nepheline concentrates
Author 1	Name & Surname: Kalugin A. I.
	Company: Apatit JSC (Kirovsk, Russia)
	Work Position: Technical Director—Chief Engineer
	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
Contacts: e-mail: AKalugin@phosagro.ru	
Author 2	Name & Surname: Pleshakov Yu. V.
	Company: Apatit JSC (Kirovsk, Russia)
	Work Position: Main Specialist, Research Center
	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
Author 3	Name & Surname: Gerasimova L. G.
	Company: I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center, Russian Academy of Science (Apatity, Russia)
	Work Position: Divisional Manager
	Scientific Degree: Doctor of Engineering Sciences
Author 4	Name & Surname: Nikolaev A. I.
	Company: I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center, Russian Academy of Science (Apatity, Russia)
	Work Position: Research Manger
	Scientific Degree: Doctor of Engineering Sciences
Abstract	New processes for treatment of sphene and nepheline concentrates obtained from apatite-nepheline ore concentration have been researched and tested. The resulting products are scarce functional materials, including mineral pigments; a complex titanium-aluminum leather tanning agent; sorbents based on hydrated titanium dioxide and titanium phosphates; nano-size titanium dioxide for protective and insulating materials such as coatings, glues and hermetics. The flow sheets incorporate recovery of solid and liquid wastes with ammonium potassium alums and pigment filler for the building and paint-and-varnish industries as by-products. The flow sheet for the tanning agent has been tested on a pilot scale. For the titanium-aluminum tanning agent, technical specifications and process procedures have been worked out for designing a plant with a capacity of 3000 t/yr in terms of sphene concentrate. The production profitability is 38% and the payoff period is 2.5 years. As sorbent, the hydrated titanium dioxide obtained from sphene concentrate is resistant to radiation and chemicals, including acid and alkali solutions. As ion-exchanger, it features an exchange rate meeting the requirements of column processes. Experimental batches of the sorbent have been tested on hyper-filtration of aqueous effluents contaminated with non-ferrous metal cations. Thermolysis of sulphate titanium salts has resulted in nano-size precursors that can be used to produce various hermetics, glues, and coatings. All the aforementioned developments for the production of tanning agents, sorbents, and glue and hermetic precursors are covered by RF patents.
Keywords	Sphene, nepheline, sorbent, compound hardener, nano-size titanium dioxide, hermetics, protective coatings.
References	<ol style="list-style-type: none"> 1. Brylyakov Yu. E., Nikolaev A. I., Gerasimova L. G. Perspektivnyye napravleniya tekhnologii pererabotki kontsentratsionnykh kompleksnykh obogashchennykh apatit-nefelinovykh rud (Prospective lines of technology of processing of concentrates of complex apatite-nepheline ores concentration). <i>Gornyy Zhurnal</i> = Mining Journal. 2009. No. 9. pp. 62–65. 2. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Kalinnikov V. T., Alekseev A. I. <i>Sposob pererabotki titansoderzhashchego kontsentrata</i> (Method of processing of titanium-containing concentrate). Patent RF, No. 2367605. Published : November 05, 2009. 3. Pius I. E., Charyulu M. M., Sivaramakrishnan C. K., Patil S. K. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1995. Vol. 199. p. 1. 4. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Ispolzovanie kolloidnogo titansoderzhashchego prekursora v tekhnologii neorganicheskogo ionoobmennika (Use of colloid titanium-containing precursor in inorganic ion-exchanger technology). <i>Fizika i khimiya stekla</i> = Glass Physics and Chemistry. 2011. Vol. 38, No. 4. pp. 67–73. 5. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Motina N. V., Shchukina E. S. <i>Sposob polucheniya titansoderzhashchego produkta</i> (Method of obtaining of titanium-containing product). Patent RF, No. 2445270. Published: March 20, 2012. 6. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Maslova M. V. <i>Sposob polucheniya dioksida titana</i> (Method of obtaining of titanium dioxide). Patent RF, No. 2415812. Published: April 10, 2011.