

НОВОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НЕФЕЛИНА – ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТОВЫХ РУД

NEW APPLICATION OF NEPHELINE – THE MAIN COMPONENT OF WASTE FROM SEPARATION OF APATITE ORE

[Авторы: Б.С. Лисюк, Р.Г. Мелконян, А.А. Свитцов, В.В. Бабкин]

Проблема хибинского нефелина возникла одновременно с началом добычи апатитонефелиновых руд на Кольском полуострове. Первая стадия переработки руды – ее флотационное разделение на апатитовую и нефелиновую составляющие – сразу определяет огромное количество твердых отходов фосфорного производства – так называемые хвосты апатитовой флотации (ХАФ), которые в начале разработки месторождений составляли около 15% добываемой руды, а сейчас уже превысили 40%.

Надо сразу отметить, что эти отходы представляют собой измельченную минеральную смесь, т.е. являются высоко технологически подготовленными для последующей химической переработки. ХАФ гидротранспортом направляются в отстойники – хвостохранилища, формируя рукотворные месторождения

техногенных нефелиновых песков (ТНП). Сегодня вблизи городов Кировск и Апатиты заскладировано более 1 млрд т нефелина.

О комплексной переработке и полезной утилизации ХАФ заговорили с первых же дней. Большой комплекс работ был проведен под руководством академика Л.Е. Ферсмана, цеха по переработке нефелина были построены на Волховском алюминиевом и Пикалевском глиноземном заводах. Исследования по новым методам утилизации проводились до конца прошлого века [1].

В качестве сырья для действующих заводов используется не ХАФ, а продукт их дополнительного флотационного обогащения – нефелиновый концентрат (НК). На примере этих продуктов рассмотрим химический состав минералов по стадиям процесса обогащения, вплоть до получения чистого нефелина (ЧН) (Рисунок 1).

Основная цель практических всех работ по переработке нефелина – получение глинозема как сырья для производства алюминия. Хотя в ЧН глинозема содержится только 32%, громадные запасы нефелина делают его надежным сырьевым ресурсом. Достаточно быстро была разработана щелочная технология разложения нефелина и реализована в промышленном масштабе на названных заводах. Эта технология так и остается единственной, внедренной в производство [2].

Обладая несомненными достоинствами в части комплексности утилизации сырья, технология не получила развития из-за многостадийности и громоздкости оборудования, высоких энергетических затрат (4 тонны условного топлива), очень большого выхода побочного продукта – цемента (соответственно, огромных потребностей в известняке) и очень высокой эмиссии углекислого газа (14 тонн на 1 тонну глинозема) (Рисунок 2).

Осознавая эти проблемы, многие исследователи пошли по пути кислотного вскрытия нефелина. Вследствие малой кристалличности нефелин легко реагирует с различными минеральными и органическими кислотами [3].

Более 40% по массе в нефелине приходится на кремнезем, который практически во всех кислотных технологиях переработки рассматривается как балласт, т.е. отход производства глинозема. Попытки выделить чистый кремнезем и найти ему применение предпринимались, но все ограничивалось лабораторным уровнем работ [4].

За последние 30 лет кремнезем стал ценнейшим исходным материалом для множества продуктов. Рыночная же конъюнктура совсем не благоволит к нефелину как к сырью для получения отдельных продуктов. Глинозем из нефелина для получения алюминия не будет более выгодным сырьевым ресурсом, пока в мире добывают бокситы, по крайней мере, новые заводы строить не будут. Все модификации кремнезема имеют свое происхождение из иных источников, которые вовсе не дефицитны. Азот-

ные удобрения могут быть только побочным продуктом в новой азотнокислой технологии вскрытия нефелина, которая, по вышеупомянутым причинам, осваиваться в ближайшем будущем вряд ли будет.

Хибинскому нефелину необходимо кардинально новое технологическое решение, лежащее в стороне от перечисленных проблем и продуктов. Такое решение возможно.

Строительная деятельность человечества началась тысячи лет назад. Но лишь с освоением кладочных и штукатурных строительных растворов люди смогли возводить здания и сооружения. Сначала это были вяжущие вещества – гипсовые и известковые, в которые для прочности добавляли вулканический пепел, топливную золу и измельченные шлаки.

Революционный шаг в строительстве был совершен в начале 19 века, когда англичане Д.Смит и Д.Аспидин получили первое композиционное известковое вяжущее повышенной водостойкости путем обжига известняка с глиной. Этот продукт до сих пор является главным в стро-

ительстве – портландцемент. К началу XXI века мировое производство клинкерных вяжущих превысило 2 млрд т.

Но на изготовление 1 т портландцемента требуется более 1 т известняка, 0,5 т глины и корректирующих добавок, 300 кг условного топлива, 100 квт·ч электроэнергии. При этом в окружающую среду выбрасывается 1 т CO₂, 10 кг окислов азота, до 50 кг пыли.

АННОТАЦИЯ: Предлагается технология получения нового вяжущего строительного материала – геополимерного бетона – из хвостов апатитовой флотации. Основной компонент ХАФ – нефелин, представляет собой природный алюмосиликат, содержащий также щелочные металлы.

Технология обеспечивает безотходную переработку ХАФ и основана на кислотном вскрытии сырья, отделении кислотонерастворимой фракции, электромембранным выделении кислоты и активации содержащихся в нефелине щелочей. Активация инициирует реакцию геополимеризации, т.е. отверждения вяжущего, кислота поступает в цикл для повторного использования. Высокие потребительские свойства геополимера открывают широкие перспективы его использования.

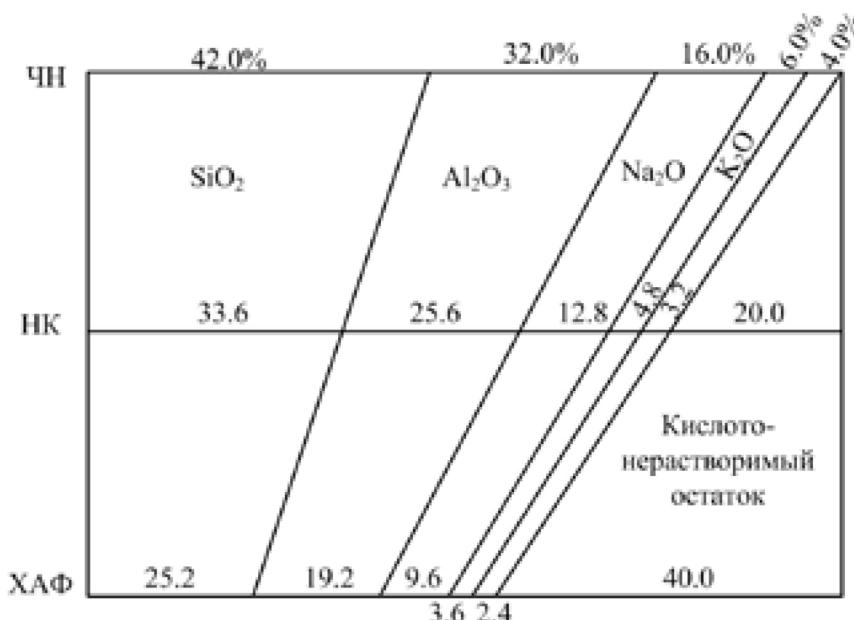
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:
нефелин, геополимеры, электродиализ.

ABSTRACT: The technology of obtaining a new astringent building material – geopolymers concrete – from the tailings of apatite flotation (TAF) is proposed. The main component of TAF is nepheline, it is a natural aluminosilicate, which also contains alkali metals.

The technology provides for the non-waste processing of TAF and is based on acidic dissection of raw materials, separation of the acid-insoluble fraction, electromembrane separation of acid and activation of the alkalis contained in nepheline. Activation initiates a geopolymersization reaction, i.e. the acid is recycled for reuse. High consumer properties of the geopolymers open wide prospects for its use.

KEYWORDS: nepheline, geopolymers, electrodialysis.

РИСУНОК 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ



ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ЕЖЕГОДНИК

ОБ АВТОРАХ:

ЛИСЮК БОРИС СТЕПАНОВИЧ, к.т.н., ООО «Мембранный центр», г. Москва, info@membranecenter.ru

МЕЛКОНЯН РУБЕН ГАРЕГИНОВИЧ, д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

СВИТЦОВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, к.т.н., доцент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, tecoas@yandex.ru

БАБКИН ВАЛЕРИЙ ВЕНИАМИНОВИЧ, к.т.н., профессор, МИПХСЭ, г. Москва, bvv@amerop.ru

AUTHOR'S REVIEW:

LISYUK BORIS, PhD, Ltd Membrane Center, Moscow, info@membranecenter.ru

MELKONYAN RUBEN, PhD, Professor, MISiS, Moscow

SVITSOV ALEXEY, PhD, Associate Professor, Dmitry Mendelev University, Moscow, tecoas@yandex.ru

BABKIN VALERY, PhD, Professor, IICPME, Moscow, bvv@amerop.ru

Кроме того, портландцемент, очевидно, отстает по своим свойствам от современных требований строительства: недостаточная коррозионная стойкость, недолговечность бетонных изделий, низкая прочность.

Обширные работы ведутся во всем мире по повышению свойств клинкерных цементов. Это и применение различных нанодобавок для повышения водостойкости и прочности, и создание композиционных материалов для уменьшения доли клинкера в них, и оптимизация основной технологии клинкера для снижения энергетических затрат и газовых выбросов.

Но в последние несколько десятков лет во многих странах развивается принципиально новое направление – разработка, производство и применение активируемых щелочами алюмосиликатных гидравлических вяжущих, которые сегодня оцениваются как материалы будущего. Они уже сейчас лучше клинкерных вяжущих с позиций экологии, технологии и экономики. Для их получения не надо добывать и перерабатывать миллионы тонн известняков и глин, не надо строить гигантские механо- и энергоемкие предприятия, какими являются заводы портландцемента, можно забыть о проблеме газоочистки [5].

Геополимерный цемент уже давно является предметом бизнеса. Лидеры его производства – Австралия, Япония и Сингапур. В Европе в год производится десятки млн т безклинкерного цемента. Сожалением приходится констатировать, что в России производство геополимеров находится на начальной стадии, есть лишь несколько малочисленных научных групп в ВУЗах, развивающих эту тематику. А в 60-е годы прошлого века Советский Союз был в мировых лидерах. Идея внедрения безклинкерного цемента принадлежала профессору В.Д. Глуховскому из Киевского строительного института. В качестве кремний-

РИСУНОК 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА ИЗ НЕФЕЛИНА (НЕ УЧТЕН РАСХОД КИСЛОРОДА ВОЗДУХА)

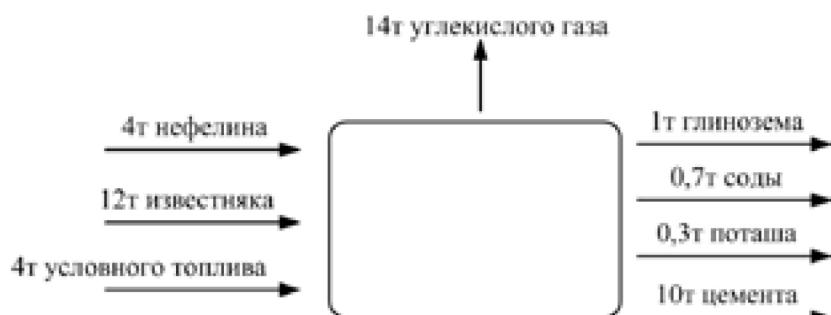


РИСУНОК 3. ПРЕДПОЛАГЕМЫЙ МЕХАНИЗМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГЕОПОЛИМЕРОВ

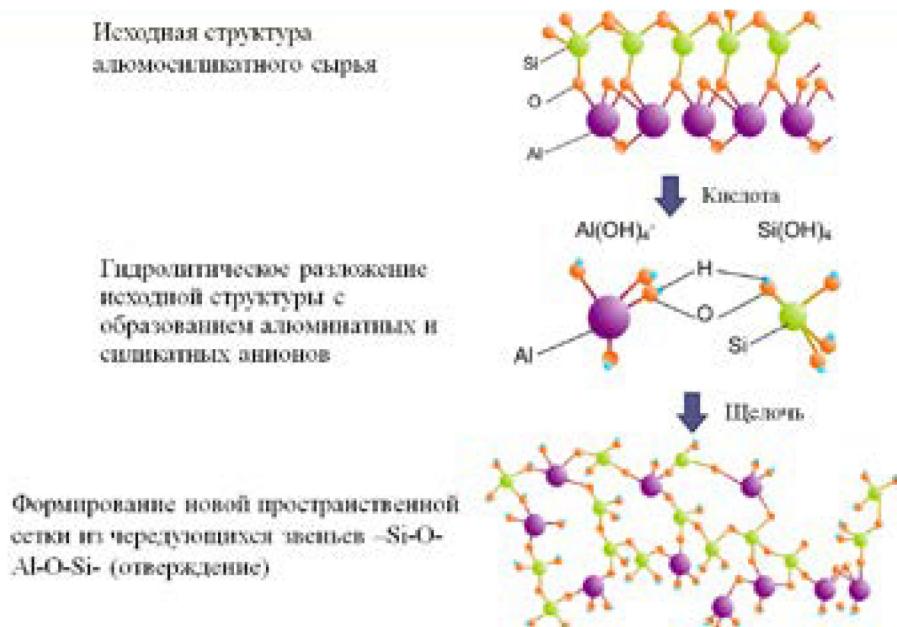


РИСУНОК 4. СОСТАВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ И ПРЕДПОЛАГАЕМЫХ СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ



алюминиевого сырья им был использован шлак доменного производства. Назвали бетон шлако-щелочным и в 1987 году из него в г. Липецке построили первый 20-ти этажный жилой дом [6].

Из технической литературы можно найти следующие примеры применения геополимерных бетонов [7, 8]:

- Балаклавская штольня для базы подводных лодок в г. Севастополе;
- волноломы на морском берегу в г. Одессе;
- противооползневые укрепления в г. Одессе;
- жилые дома до 15 этажей в г. Мариуполе;
- спецдорога для многотоннажных грузовиков в г. Магнитогорске;
- монолитные облицовки каналов в Польше;
- дорожные и аэродромные покрытия;
- тюбинги тоннелей метрополитена и пр.

Нельзя утверждать, что окончательно установлен механизм межмолекулярного взаимодействия на стадиях процесса, но в общем виде он выглядит следующим образом (Рисунок 3) [9]:

Как установлено в исследованиях, не существует принципиальной разницы в механизме щелочного твердения при использовании алюмосиликатных материалов, имеющих различные состав и структуру. Отсюда и попытки использовать в качестве сырья отходы различных производств, как это делал В.Д. Глуховский 50 лет назад. Рассмотрим перечень уже испытанных материалов (Рисунок 4).

Нефелин относится к минералам, имеющим магматическое происхождение, и содержит в себе достаточно много щелочных металлов. Идея использовать нефелин как сырье для геополимеров основана на следующих обстоятельствах:

- соотношение алюминатных и силикатных компонентов в нефелине оптимальное;
- в своем составе нефелин содержит щелочные металлы, которые при соответствующей обработке превращаются в необходимые для отверждения щелочи;
- вскрытие нефелина, т.е. гидролитическое разложение химической структуры, легко осуществляется минеральными кислотами;
- диспергирования исходного алюмосиликатного сырья проводить не надо, поскольку нефелин уже находится в виде песка;
- кислотонерастворимые

примеси могут выполнять функцию силикатного песка при затворении бетона. При необходимости в качестве песка может быть добавлено исходное нефелиновое сырье.

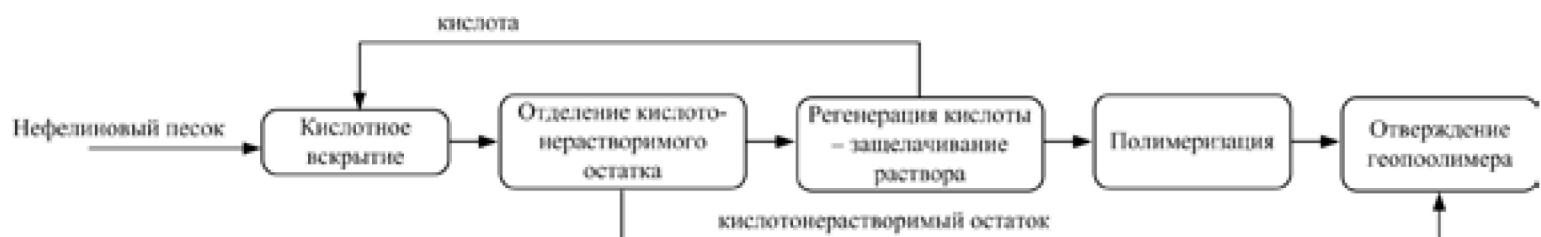
Принципиальная блок-схема производства геополимерного бетона из нефелина выглядит следующим образом (Рисунок 5).

Стадия Регенерация кислоты – защелачивание раствора. Вывод кислоты из реакционной массы проводится мембранным методом электродиализа. Электродиализ начал активно развиваться в нашей стране в середине прошлого века, уже в шестидесятых годах было создано промышленное производство ионообменных мембран, которое успешно функционирует и в настоящее время в ОАО «Щекино-АЗОТ» [10].

В отличие от баромембранных процессов – обратного осмоса и ультрафильтрации, где через мембрану переносится чистая вода, а растворенные компоненты задерживаются, в электродиализе через ионообменную мембрану под действием постоянного поля переносятся ионы растворенных электролитов, а обессоленная вода остается над мембраной.

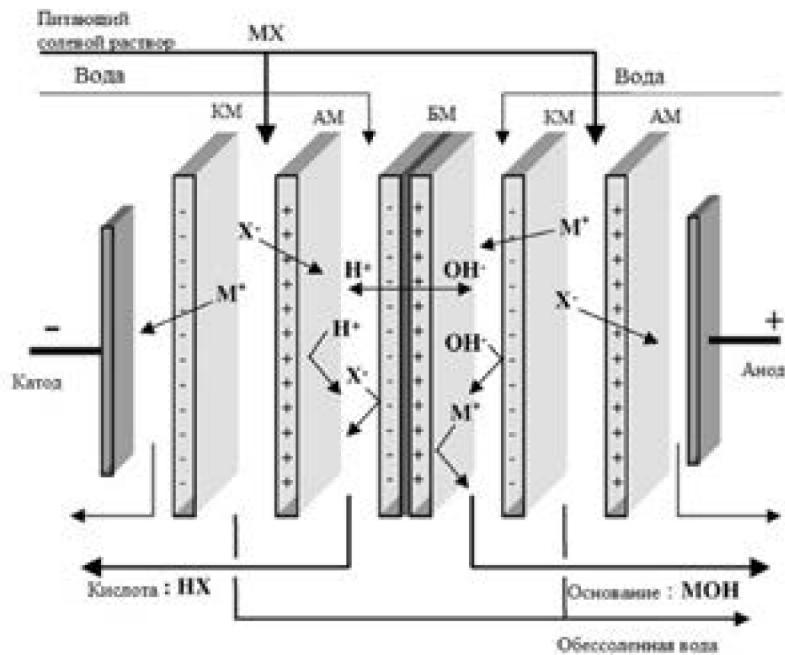
Но если в дополнение к обычным ионитным мембранам аппарат снабдить так называемыми биполярными мембранными, возможности электродиализа удивительным образом расширяются. Это иллюстрируется рисунком, где показано, что электродиализ с биполярными мембранными позволяет не только обессоливать воду,

РИСУНОК 5. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕОПОЛИМЕРА ИЗ НЕФЕЛИНА



ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ЕЖЕГОДНИК

РИСУНОК 6. СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ



но и собирать ионы по знаку заряда, получая на выходе отдельно кислоты и щелочи (Рисунок 6).

Таким образом, можно доставить pH раствора до любого необходимого значения для начала реакции полимеризации и вернуть всю кислоту на стадию вскрытия нефелина.

Полимеризация и отверждение геополимера может проводиться на участке производства ЖБИ или непосредственно на строительстве,

где применяется монолитный бетон.

Геополимерные бетоны обладают следующими свойствами [11]:

- Прочность на сжатие – до 130 МПа (марка 1300).
- Высокий темп набора прочности – 20 МПа через 4 часа. До 30% за первые сутки.
- Усадка в процессе набора прочности – менее 0,05% (не измеряется).
- Морозостойкость до 1000 циклов – потеря прочности

после 180 циклов замораживания-размораживания – менее 5%.

- Высокая жаропрочность – до 1400 °C, против 300-400 °C у обычного бетона.
- Водопроницаемость – минимальная из-за минимального размера пор.
- Высокая химическая стойкость – в морской воде прочность со временем растет.

При успешной реализации проекта:

1. Появляется новый высококачественный строительный конструкционный материал со свойствами, превосходящими свойства традиционных материалов.

2. Производство нового материала – геополимерного бетона осуществляется без добавок и транспортировки известняков, а целиком на использовании уже имеющихся и постоянно обновляющихся промышленных отходов.

3. При получении геополимерного бетона нет термических стадий, а значит, не требуется большого количества топлива и энергии отсутствует огромная эмиссия углекислого газа.

4. Используя именно нефелин в качестве сырья, можно обеспечить производство собственными щелочами, а включив электродиализ в технологическую цепочку – многократно использовать кислоту.

ЛИТЕРАТУРА:

Калинников В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка радиационного титано-редкометаллического и алюмосиликатного сырья. Апатиты, 1999г. 255с.

Смирнов М.Н., Сизяков В.М. Комплексная переработка нефелиновых руд с получением глинозема, соды, поташа и цемента. Нефелиновое сырье, М.: Наука, 1978 г. С. 168-172.

Ферсман А.Е., Щербаков Д.И. Пути использования нефелина. Хибинские апатиты. Т. 4: Нефелиновый сборник. Л.: ГХТИ, 1932. С. 28-35.

А.Б. Янчилин Получение и свойства аморфного кремнезема при сернокислотной переработке нефелинсодержащего сырья. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. 2002г. 149 с.

Шахов С.А., Ключникова Н.С. Геополимерные вяжущие: отличительные особенности и перспективы. Известия ВУЗов, Строительство. 2014г. №1. С. 18-25.

Абу Махади М.И., Безбородов А.В. Применение шлакощелочных вяжущих в строительстве. Вестник РУДН 2017 т.18, №2. С. 212-218.

Provis J., Van Deventer J. Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications. – Woodhead Publishing Limited, UK, 2009. – 464 p.

Дуденков А.Г., Дуденкова М.С., Реджани А. Геополимерный бетон и его применение. Страйматериалы, оборудование, технологии XXI века. № 1-2 2018г. С.38-45.

Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Тымчук Е.И. Структурообразование геополимеров. Молодой ученый. №7. 2015г. С. 123-126.

А.А. Святцов. Мембранные технологии в России. Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. №6 (42). 2011. С.56-62.

Эколого-экономический анализ геополимерных бетонных смесей. BFT International. Бетонный завод. 2012г. 56 с.