

УДК 661.482

В.В. Туманов

Уральский научно-исследовательский институт
региональных экологических проблем, Пермь, Россия

С.В. Островский, А.Г. Старостин

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

**СЫРЬЕВАЯ БАЗА ФТОРА В РОССИИ
И ДРУГИХ СТРАНАХ**

Проведен анализ минеральной сырьевой базы фтора России и других стран. Дана оценка рынка плавикового шпата основных стран, производящих фторсодержащие продукты и потребляющих плавиковошпатовое сырье. Представлена структура потребления плавикового шпата в Китае, европейских странах, включая Россию, в США. Основными отраслями промышленности, потребляющими плавиковый шпат, являются химическая, цветная и черная металлургия. Потребности России в плавиковом шпате обеспечиваются в значительной мере за счет импорта. К 2017 г. прогнозируется значительный спрос на плавиковый шпат за счет увеличения мирового потребления в производстве фторсодержащей продукции и других отраслях промышленности. При этом ожидается ежегодный рост потребности в плавиковом шпате 4,0–4,6 % и спрос превысит существующие объемы производства плавикового шпата.

Анализ второго сырьевого источника фтора – фосфатов показал, что количество фтора, который вовлечен в переработку в производствах фосфорных удобрений, исчисляется миллионами тонн. Этот источник является весьма существенным для России. Проведен анализ данных по поступлению фтора с апатитовым концентратом на предприятиях России, производящих экстракционную фосфорную кислоту, а также с отходами черной металлургии и отходами сернокислотной переработки плавикового шпата.

С целью решения проблемы фтора в фосфатной промышленности предложена концепция базового фторсодержащего про-

дукта, на выбор и создание производства которого должны быть нацелены перспективные разработки. Реализация этой концепции позволит найти пути решения экологической и экономической проблемы, какой является полная утилизация фтористых соединений, образующихся в производствах фосфорных удобрений.

Ключевые слова: фтор, плавиковый шпат, фосфаты, утилизация фторсодержащих соединений, базовый фторсодержащий продукт, фторсоли, кремнефтористоводородная кислота, фтористый водород, апатит, флюорит.

V.V. Tumanov

Ural Scientific Research Institute of regional environmental problems,
Perm, Russian Federation

S.V. Ostrovskij, A.G. Starostin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

THE MINERAL RESOURCE FLUORINE BASE OF RUSSIA AND OTHER COUNTRIES

The analysis of the mineral resource fluorine base of Russia and other countries was conducted. The estimation of market fluorspar main countries that produce fluorinated products and hydrofluoric consuming raw materials. The structure of fluorspar consumption in China, European countries, including Russia, the United States was presented. The main industries consuming fluorspar are chemical, non-ferrous metals, iron and steel. Russia's need for fluorspar largely by imports provided. By 2017, will projected strong demand for fluorspar by increasing global consumption in the production of fluorine-containing products and other industries. It is expected the annual increase in demand for fluorspar 4,0–4,6 % , and demand exceeds current production volumes of fluorspar.

Analysis of the second raw material source of fluorine – phosphates showed that the amount of fluoride, which is involved in the processing in the production of phosphate fertilizers, millions tons. This source is very important for Russia. The analysis of the data entry fluorine apatite concentrate on enterprises in Russia, producing phosphoric acid, as well as waste iron and sulfuric acid waste recycling fluorspar was conducted.

In order to solve the problem of fluoride in the phosphate industry, a concept of the base of fluorine-containing products, the choice and establishment of production this should be aimed promising developments. Implementation of this concept will find solutions to environmental and economic problems, which is a complete waste of fluoride generated in the production of phosphate fertilizers.

Keywords: *fluorine, fluorspar, phosphates, a complete waste of fluoride generated, fluorine-base product, fluorine-containing salts, fluorosilicic acid, hydrogen fluoride, apatite, fluorite.*

Фтор является основой ряда крупномасштабных производств, выпускающих фторсоединения, без которых не обходится почти ни одна отрасль промышленности. Использование фторсодержащих органических и неорганических продуктов играет значительную роль в создании и развитии ведущих наукоемких промышленных технологий.

Промышленное значение в качестве сырья для получения фторсодержащих продуктов имеют два минерала: плавиковый шпат (флюорит) и фторапатиты, причем до настоящего времени предпочтение отдается плавиковому шпату. Фтор, вовлеченный в переработку фосфорсодержащего сырья, при получении фторпродуктов используется в относительно малых количествах. Такая ситуация приводит к загрязнению фтором природной среды, что наносит значительный вред и здоровью населения. Балансовые расчеты запасов фтора и потребления фторсодержащего сырья позволят определить распределение вовлеченного в производство фтора и тем самым оценить объемы отходного фтора, целесообразность его переработки на фторсодержащие продукты.

Ресурсы плавикового шпата

Традиционно плавиковый шпат считается важным фторсодержащим сырьем для национальной безопасности и экономики. Он применяется прямо или косвенно в химической, металлургической, оптической, керамической, строительной и других отраслях промышленности.

По данным зарубежных специалистов мировые запасы плавикового шпата (разведанные и предполагаемые) составляют соответственно 122 и 236 млн т (без России) [1, 2].

По другим источникам мировые запасы плавикового шпата с содержанием CaF_2 35 % составляют 66 млн т. Подтвержденные ресурсы плавикового шпата в мире в настоящее время превышают 500 млн т,

при этом основной их объем приходится на ЮАР, Мексику, Китай и Монголию [3].

Россия по прогнозным ресурсам плавикового шпата занимает также одно из ведущих мест в мире (156,4 млн т) [4]. Балансовые запасы плавикового шпата в рудах составляют 30 млн т, причем на разведанные запасы категорий А + В + С1 приходится порядка 25 млн т. Между тем потребности России в плавиковом шпате за счет собственных сырьевых источников удовлетворяются далеко не полностью. Импорт концентратов плавикового шпата составляет 246 тыс. т в год [5]. Россия увеличивает импорт плавикового шпата ввиду снижения объемов его собственного производства в период с 2006 по 2012 г. с 323 до 129 тыс. т соответственно. Стоимость добычи и производства в России в 1,5–1,7 раза выше, чем в среднем по мировой плавиковошпатовой индустрии. Это явилось причиной закрытия ряда рудников. Лидером среди стран-поставщиков плавикового шпата в Россию стала Монголия.

Данные о рынке плавикового шпата представлены в табл. 1 [6].

Таблица 1

Объемы производства, спроса и внешней торговли плавиковым шпатом (тыс. т) в различных странах мира

Страна	Производство	Потребление	Экспорт
США	70	800	-730
Мексика	950	300	+650
Европа	390	1000	-610
Япония	–	480	-480
Китай	2750	2100	+650
Монголия	370	–	+370
ЮАР	240	10	+230
Итого	5333	5333	–

Крупнейшими потребителями плавикового шпата являются Китай, США и Европа, на которые приходится более 40 % от совокупного потребления. Далеко не все страны этих регионов обеспечивают потребности в плавиковом шпате своими природными ресурсами, поэтому вынуждены импортировать его из других стран-поставщиков. По основным потребителям плавикового шпата в 2006 г. совокупное использование составило 5333 тыс. т, в том числе доля Китая составила 39,4 %, Европы – 18,5 %, Японии – 9,0 %, Мексики – 5,6 % и других стран – 12,2 %.

Отраслевое мировое потребление плавикового шпата составило в 2006 г. 5333,0 тыс. т, в том числе на производство химпродуктов – 35,3 %, черную металлургию – 31,5 %, цветную металлургию – 23,6 % и прочие отрасли – 9,6 %.

Отраслевое соотношение спроса концентратов плавикового шпата металлургического (содержание CaF_2 до 60–70 %) и кислотного (содержание CaF_2 выше 92 %) составляет 1 : 2.

Структура потребления плавикового шпата в Китае представлена в табл. 2 [7].

Таблица 2

Отраслевая структура потребления плавикового шпата в Китае

Отрасль	Потребление, тыс. т	Доля общего использования, %
Производство фторхимпродуктов	600	28,6
Цветная металлургия	400	19,0
Черная металлургия	900	42,9
Прочие отрасли	200	9,5
Всего	2100	100,0

Объемы использования концентрата плавикового шпата в Европе (с учетом России) составляют около 1 млн т. Несмотря на присутствие России, в Европе главенствующую роль играет производство химических фторпродуктов (табл. 3). Присутствием России в данной структуре получены высокие доли использования плавикового шпата в черной и цветной металлургии [7].

Таблица 3

Отраслевая структура потребления плавикового шпата в европейских странах в 2006 г.

Отрасль	Потребление, тыс. т	Доля общего использования, %
Производство фторхимпродуктов	450	45,0
Цветная металлургия	220	22,0
Черная металлургия	230	23,0
Прочие отрасли	100	10,0
Всего	1000	100,0

США является третьей по величине страной-потребителем плавикового шпата, при этом потребление основано на его импорте из стран Латинской Америки и других стран. В США преобладает произ-

водство химических фторпродуктов, в том числе фторсолей (табл. 4). Для их производства используются кислотные сорта плавикового шпата с содержанием CaF_2 более 92 %, и в структуре спроса они занимают не менее 85 % от всего потребляемого CaF_2 в указанной отрасли.

Таблица 4

Отраслевая структура потребления плавикового шпата в США [7]

Отрасль	Потребление, тыс. т	Доля общего использования, %
Производство фторхимпродуктов	320	40,0
Цветная металлургия	300	37,5
Черная металлургия	100	12,5
Прочие отрасли	80	10,0
Всего	800	100

Уровень мировых цен на плавиковый шпат за последнее время в основном формировался в результате значительного падения спроса, увеличения китайского экспорта и последовавшей за этим ожесточенной конкуренции на рынке плавикового шпата. Введение китайских экспортных квот и сборов на выдачу лицензий также влияло на цену плавикового шпата. Второстепенными факторами, влияющими на цены, являются колебания фрахтовых ставок и изменения в тарифах (пошлинах) на импорт. Необходимо отметить, что в 2011 г. начался рост цен на плавиковый шпат, особенно резко возросли цены у китайских поставщиков.

К 2017 г. прогнозируется значительный спрос на плавиковый шпат за счет увеличения мирового потребления в производстве фторсодержащей продукции и других отраслях промышленности. При этом ожидается ежегодный рост потребности в плавиковом шпате 4,0–4,6 % и спрос превысит существующие объемы производства плавикового шпата. Для удовлетворения растущего спроса на плавиковый шпат возникает необходимость исследования и развития новых источников фторсодержащего сырья [7].

Ресурсы фторсодержащего сырья в фосфатных месторождениях

Вторым сырьевым источником фтора, после плавикового шпата, можно считать месторождения апатитофосфоритной группы. С точки зрения извлечения фтора на данный момент практически имеют значе-

ние только те процессы производства удобрений из фосфатного сырья, которые предполагают получение концентрированной экстракционной фосфорной кислоты (сернокислотное разложение).

Содержание фтора в фосфатных рудах составляет от 1,5 до 3,0 % в зависимости от вида фосфатного сырья. Так, в апатитовом концентрате Хибинского месторождения содержится 3,1 % фтора, Ковдорского – 2,95, Ошурковского – 2,65, Белозиминского – 2,8, Селигдарского – 1,75 %.

Мировые ресурсы фосфатных руд оцениваются в 63,1 млрд т P_2O_5 , из них 91,6 % фосфоритовые руды и 8,4 % апатитовые [8].

Крупнейшими запасами фосфоритов располагают Марокко, США, Казахстан и КНР, а апатитов – Россия, ЮАР, Уганда, КНР, Бразилия и Вьетнам [8–10].

Структура фосфатно-сырьевой базы РФ всех уровней значимости складывается из следующих элементов: балансовых запасов руд (категории А + В + С1 + С2), забалансовых и неучтенных балансом, предварительно разведанных по категориям С2 и С1 + С2. Количество апатитовых месторождений, в том числе разработанных, – 20 и 8 соответственно, фосфоритных – 30 и 4 соответственно. Суммарные запасы P_2O_5 по категориям А + В + С1 + С2, млн т: для апатитовых месторождений составляют 808,7, для фосфоритовых – 454,8 [4].

Объемы производства апатитового концентрата в 2002 и 2007 гг. (в пересчете на содержание 39,4 % P_2O_5), тыс. т: ОАО «Апатит» – 3373,0 и 3272,3 соответственно; Ковдорский ГОК – 665,0 и 932,3 соответственно [9]. Средняя цена апатитового концентрата составила на предприятии ОАО «Апатит» 1850 руб. за 1 т.

В промышленном масштабе при переработке апатитового концентрата с получением экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) по технологической нитке, в основном на стадии ее упарки, осуществляется выделение фтора в виде 12–20 % кремнефтористоводородной кислоты. В зависимости от способа получения экстракционной кислоты и вида месторождения апатита объем фтора оценивается в килограммах на 1 т P_2O_5 : дигидратная ЭФК из хибинского апатита – 48–52; дигидратная ЭФК из смеси хибинского и ковдорского апатитов – 34–36; полугидратная ЭФК из хибинского апатита – 28–32. Следует отметить, что сьем фтора на стадии упарки фосфорной кислоты составляет 50–60 % от количества фтора, введенного на переработку с апатитовым

концентратом, остальное количество фтора распределяется по стадиям и переходит в газовую фазу, фосфогипс и ЭФК.

В табл. 5 приведены данные по поступлению фтора с апатитовым концентратом на предприятиях РФ, производящих экстракционную фосфорную кислоту.

Таблица 5

Количество поступающего фтора с апатитовым концентратом на предприятиях РФ

Предприятие	Количество апатита, тыс. т P_2O_5	Количество фтора, поступившего с сырьем, тыс. т	Количество кремнефтористоводородной кислоты в пересчете на 100 % F, тыс. т
ОАО «Аммофос»	988,0	75,0	51,4
ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»	320,0	24,4	11,5
ОАО «Балаковские минеральные удобрения»	643,0	49,0	23,3
ОАО «Белореченские минеральные удобрения»	172,0	13,1	5,8
Всего	2125,1	161,5	92

Кроме этих предприятий экстракционную фосфорную кислоту из апатитового концентрата получают предприятия в составе ОАО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим», ОАО «Объединенная химическая компания «Уралхим» и ОАО «Акрон». В 2012 г. ОАО «Акрон» запустил в эксплуатацию собственное предприятие по выпуску ковдорского апатитового концентрата мощностью 750,0 тыс. т в год, с ним поступило в переработку 7125 т фтора [9]. Селигдарский ГОК должен будет производить 3,6 млн т в год апатитового концентрата, при переработке которого на сложные удобрения через ЭФК возможно получить до 40 тыс. т фтористых продуктов в пересчете на 100 % фтора [11].

Сырьевым источником фтора могут также являться отходы черной металлургии. На предприятиях отрасли в качестве флюса используется до 30 % объема потребляемого в России плавикового шпата, что составляет 126 тыс. т, в пересчете на 100 % фтора, вовлекается около 37,8 тыс. т [4]. В черной металлургии разработана вполне рентабельная технология улавливания фтора из отходящих газов, которая не реализована ни на одном предприятии отрасли.

При сернокислотной переработке плавикового шпата на безводный фтористый водород или плавиковую кислоту образуется отходная кремнефтористоводородная кислота. Количество образующейся отходной кислоты зависит от величины содержания примеси оксида кремния в исходном сырье (1,5–3,0). В процессе разложения плавикового шпата по стадиям технологии: в готовую продукцию переходит около 90 % фтора, с фосфогипсом около 1,0 %, в кремнефтористоводородной кислоте около 8,7 %, в пересчете на 100 % фтора, выброс в атмосферу составляет 0,3 %. По программе 2005 г. переработка кислотного сорта плавикового шпата составляла 273,8 тыс. т 100 % CaF_2 , при этом в кремнефтористоводородную кислоту поступило 12,0 тыс. т в пересчете на 100 % фтора [12].

Распределение фтора по технологическим стадиям получения экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным разложением можно представить следующими усредненными цифрами [12]: на стадию разложения поступило с сырьем (см. табл. 5) в год 161,5 тыс. т фтора. В пересчете на 100 %, где около 10 % фтора с отходными газами поступает на абсорбцию и 90 % содержится в пульпе фосфорной кислоты; на стадии фильтрации фтор распределяется. Более 12 % в отвальном фосфогипсе и в растворе фосфорной кислоты 78 %; на стадии упарки ЭФК с соковым паром уходит 54 %, а с упаренной кислотой 24 % фтора. После ректификации сокового пара 52 % фтора находится в кремнефтористоводородной кислоте, большая часть которой (60–70 %) направляется на станции нейтрализации.

Общее количество по программе 2006 г. (см. табл. 5) может составить более 100 тыс. т фтора. Дополнительным источником фтора в количестве до 90 тыс. т в год могут служить черная металлургия и предприятия азотнокислого разложения апатита с получением экстракционной фосфорной кислоты.

Для увеличения степени использования фтора из фосфатного сырья необходимо экономически стимулировать работы по использованию существующих и разработке новых методов более полного извлечения фтора на всех технологических стадиях получения ЭФК. Смена ориентации на решение проблемы по утилизации всего фтора является решающим фактором стимулирования работ по увеличению съема фтора в производстве ЭФК.

В промышленном масштабе освоена небольшая номенклатура технических фторсолей, полученных из отходной кремнефтористово-

дородной кислоты. Как правило, технологии их производства характеризуются многостадийностью, с образованием больших количеств загрязненных фтором стоков. Получаются технические фторсоли среднего качества по сравнению с фторосолями, полученными с использованием плавиковой кислоты или безводного фтористого водорода. Такие фторсоли имеют ограниченный спрос и по объемам и по номенклатуре, что исключает возможность полной утилизации отходного фтора. Степень использования фтора при производстве фторосолей колеблется по годам и составляет максимальную величину до 40 %. Потери фтора с маточными растворами составляют в производствах: кремнефторида натрия – 10–15 %; фторида алюминия – 19–52 %; криолита – 26–32 %.

При решении проблемы утилизации всей отходной кремнефтористоводородной кислоты важным условием является выбор базового фторсодержащего продукта и технологии его получения.

Реализацию проекта решения существующей проблемы можно осуществить одним из двух вариантов: создать крупное производство по получению базового фторсодержащего продукта из отходной кислоты либо создать производства базового продукта на предприятиях, где образуется кремнефтористоводородная кислота (производство ЭФК и безводного фтористого водорода или плавиковой кислоты).

Решение поставленных задач является предметом дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Palham L. Sources and Availability of Row Materials for Fluorine Chemistry // J. Fluor. Chem. – 1985. – № 30. – P. 1–17.
2. Miller M.M. Fluorspar // Mining engineering. – 2011. – № 63 (6). – P. 61–63.
3. Baatar Ch.-E., Grayson R. Mongolia's fluorspar rush on Google Earth // World placer journal. – 2009. – № 9. – P. 1–23.
4. Состояние и использование минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2012 году: гос. докл. / под ред. Д.Г. Храмова; Информ.-аналит. центр «Минерал». – М., 2013. – 199 с.
5. Петров И.М., Троицкий В.В., Быстрова А.Ю. Основные тенденции использования флюоритового концентрата разных марок в России // Горно-информационный аналитический бюллетень. – 2008. – № 11. – С. 322–325.

6. Pecanha R.M. Mineral, mining sector investment and business guide, № 1 // Strategic information, metals and minerals productions / Internationals business publications, USA. – Washington, 2012. – P. 101–104.

7. Mineral summary / Texas University. – Austin, 2000. – № 22–23. – P. 10–15.

8. Mineral commodity summaries / United States Government Printing Office. – Washington, 2007. – P. 60–62.

9. Мелик-Гайказов И.В. Концепция долгосрочного развития Ковдорского ГОК // Горный журнал. – 2002. – Спецвыпуск. – С. 6–12.

10. Хохлов А.В. География мировой фосфатной промышленности [Электронный ресурс] / Консалтинг. комп. «ВЛАНТ», 2001. – URL: <http://www.vlant-consult.ru/files/phosf-2001.pdf> (дата обращения: 18.09.2015).

11. Энтин А.Р. Геолого-экономические проблемы освоения апатитовых руд Южной Якутии / ЯОСО АН СССР. – Якутск, 1987. – 128 с.

12. Шарипов Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в фторсиликат натрия: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Уфа, 2014. – 178 с.

References

1. Palham L. Sources and Availability of Row Materials for Fluorine Chemistry. *J. Fluor. Chem.*, 1985, no. 30, pp. 1–17.

2. Miller M.M. Fluorspar. *Mining engineering*, 2011, no. 63 (6), pp. 61–63.

3. Baatar Ch.-E., Grayson R. Mongolia's fluorspar rush on Google Earth. *World placer journal*, 2009, no. 9, pp. 1–23.

4. Gosudarstvennyj doklad “Sostoyanie i ispolzovanie mineralno-syrevykh resursov Rossiyskoj Federatsii v 2012 godu” [State report “Status and use of the mineral – raw resources of the Russian Federation in the year 2012”]. Moscow, 2013. 199 p.

5. Petrov I.M., Troitskij V.V., Bystrova A.Yu. Osnovnye tendentsii ispolzovaniya flyuoritovogo kontsentrata raznykh marok v Rossii [Main trends in the use of different grades of fluorite concentrate in Russia]. *Gorno-informatsionnyj analiticheskij byulleten*, 2008, no. 11, pp. 322–325.

6. Pecanha R.M. Mineral, mining sector investment and business guide, No. 1. *Strategic information, metals and minerals productions, USA*. Washington, 2012, pp. 101–104.

7. *Mineral summary*. Texas University. Austin, 2000, vol. 20, no. 22–23, pp. 10–15.

8. *Mineral commodity summaries*. United States Government Printing Office. Washington, 2007, pp. 60–62.

9. Melik-Gaykazov I.V. Kontsepsiya dolgosrochnogo razvitiya Kovdorskogo GOK [The concept of long-term development of the Kovdor GOK]. *Gornyj zhurnal*, 2002, Spetsvypusk, pp. 6–12.

10. Khokhlov A.V. Geografiya mirovoj fosfatnoj promyshlennosti [The geography of the world phosphate industry]. Konsaltingovaya kompaniya «VLANT», 2001, pp. 15–20, available at: <http://www.vlant-consult.ru/files/phosf-2001.pdf> (accessed 18 September 2015).

11. Entin A.R. Geologo-ekonomicheskie problemy osvoeniya apatitovykh rud Yuzhnoj Yakutii [Economic problems of apatite ores of South Yakutia]. Yakutsk, 1987. 128 p.

12. Sharipov T.V. Pererabotka fosforitov Karatau v ftorsilikat natriya [A phosphorite by Karatau in sodium fluorosilicate recycling]. Thesis of candidate of technical sciences. Ufa, 2014. 178 p.

Получено 15.10.2015

Об авторах

Туманов Вячеслав Вениаминович (Пермь, Россия) – старший научный сотрудник, Уральский научно-исследовательский институт региональных экологических проблем (614039, г. Пермь, Комсомольский пр., 61а).

Островский Сергей Владимирович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: osv@pstu.ru).

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – старший научный сотрудник кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: starostin26@yandex.ru).

About the authors

Vyacheslav V. Tumanov (Perm, Russian Federation) – Senior Research Officer, Ural scientific research institute of regional environmental problems (61a, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: osv@pstu.ru).

Sergej V. Ostrovskij (Perm, Russian Federation) – Doctor of Sciences, Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: osv@pstu.ru).

Andrej G. Starostin (Perm, Russian Federation) – Senior Research Officer, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: starostin26@yandex.ru).