

## Комплексная переработка отходов обогащения фосфатных руд

© 2021. Д. Ю. Тураев, д. т. н., н. с.,  
И. А. Почиталкина, д. т. н., профессор,  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,  
e-mail: membr\_electr@mail.ru, pochitalkina@list.ru

Производство высококачественных фосфатных удобрений, в частности кислых фосфатов кальция, требует использования руды, богатой фосфатами (выше 28%  $P_2O_5$ ) и содержащей минимальное количество примесей, в числе которых и вредные. Отсутствие таких крупных природных месторождений приводит к необходимости обогащения имеющейся фосфатной руды, содержащей среднее количество фосфатов (14–23%  $P_2O_5$ ) и загрязнённой различными примесями. Обогащение полиминеральных фосфатных руд приводит к получению их концентратов и отходов (шламов). Шлам представляет собой смесь из глинистых примесей, соединений железа, фосфора, содержащихся в исходной руде, а также токсичных поверхностно-активных веществ, используемых при её флотационном обогащении. Это препятствует использованию шлама в качестве вторичного источника сырья в какой-либо отрасли промышленности и его возврату в отработанные месторождения.

Отсутствие методов переработки шламов приводит к их накоплению и загрязнению окружающей среды: сокращается площадь плодородных земель, увеличивается загрязнение близлежащих природных водоёмов. Предлагаемая комплексная физико-химическая технология переработки отходов обогащения фосфатных руд с использованием азотной кислоты направлена на улучшение экологической обстановки в регионах-производителях фосфатного сырья и получение ряда ценных продуктов, важных для народного хозяйства: глауконитовый песок, глина, гидрофосфат- и нитрат кальция. Экспериментальным путём установлен выход продуктов переработки шлама, который составил: 68,6% глауконита, 6,91% глины, 12,9% технического гидрофосфата кальция, 18,2% технического нитрата кальция. Продукты переработки – глина и глауконитовый песок наиболее широко используются в строительной промышленности, в частности, в производстве кирпичей и бетона. Глауконитовый песок и глина используются в производстве сорбентов, красок и грунтовок. Гидрофосфат и нитрат кальция используются в сельском хозяйстве в качестве фосфор- и азотсодержащих удобрений, соответственно.

**Ключевые слова:** фосфатная руда, шламы, азотнокислотный способ переработки отходов, глауконитовый песок, глина, гидрофосфат кальция, нитрат кальция.

## Complex processing of phosphatic ores enrichment waste

© 2021. D. Y. Turaev ORCID: 0000-0003-3228-1444  
I. A. Pochitalkina ORCID: 0000-0002-3964-4773  
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,  
e-mail: membr\_electr@mail.ru, pochitalkina@list.ru

The production of high-quality phosphate fertilizers, in particular calcium acid phosphates, requires the use of ore rich in phosphates (above 28 wt.%  $P_2O_5$ ) and containing a minimum amount of impurities, including harmful ones. The absence of such large natural deposits leads to the need to enrich the existing phosphate ore containing an average amount of phosphates (14–23%  $P_2O_5$ ) and contaminated with various impurities. Enrichment of polymineral phosphate ores leads to the production of their concentrates and waste (sludge). Sludge is a mixture of clay impurities, iron compounds, phosphate substances contained in the original ore, as well as toxic surfactants used in its flotation enrichment. This prevents the use of sludge as a secondary source of raw materials in any industry and its return to waste deposits.

The lack of methods for processing sludge leads to their accumulation and environmental pollution: the area of fertile land is shrinking, pollution of nearby natural water bodies increases. The proposed integrated physicochemical technology for processing phosphate ore dressing wastes using nitric acid is aimed at improving the environmental situation in the regions producing phosphate raw materials and obtaining a number of valuable products important for the national economy: glauconite sand, clay, hydrogen phosphate and calcium nitrate. The yield of sludge processing products was experimentally established, which amounted to: 68.6% glauconite, 6.91% clay, 12.9% technical calcium hydrogen phosphate, 18.2% technical calcium nitrate. Processing products – clay and glauconite sand are most widely used in the construction industry, in particular, in the production of bricks and concrete. Glauconite sand and clay are

used in the production of sorbents, paints and primers. Hydrophosphate and calcium nitrate are used in agriculture as phosphorus and nitrogen fertilizers, respectively.

**Keywords:** phosphatic ore, slimes, the nitric-acid method of processing of a waste, glauconitic sand, clay, hydrophosphate of lime, nitrocalcite.

Высокий спрос на фосфатные удобрения приводит к активной эксплуатации месторождений Российской Федерации, богатых качественной фосфатной рудой [1–2], что приводит к их истощению. Для сохранения темпов производства фосфатных удобрений необходимо расширение сырьевой базы за счёт более бедных фосфатных месторождений. Различные методы первичного обогащения сырья: механические (сепарационный просев) [3, 4] и гравитационно-флотационные с применением химических реагентов [5] позволяют повысить содержание основного компонента (фосфора), но образующиеся при этом отходы загрязняют окружающую среду (ОС). Отходы обогащения имеют полиминеральный состав: бентонитовую глину, глауконит (тёмно-зелёный песок) и остатки фосфатной руды, поэтому в целях использования их в качестве вторичного сырья по одному из компонентов требуется отделение остальных. Потенциальные области применения отходов обогащения фосфатных руд рассматривались в ряде работ [6–10]. Авторами работы [6] исследована возможность выделения соединений железа(III) с помощью метода магнитной сепарации и использования полученного остатка в качестве удобрений. Для использования глауконита в качестве обычного или магнитного сорбента показана предварительная очистка от примесей [7]. Перспектива использования глауконита в качестве песка для приготовления цементно-бетонной смеси возможна после удаления глинистых примесей, оказывающих негативное влияние на процессы твердения бетона, также остатки фосфатной руды, уступающие по механической прочности остальным компонентам бетона, что отрицательно сказывается на его качественных характеристиках. Применение глауконита в качестве тёмно-зелёного пигмента при производстве светостойких и химически стойких красок [8] возможно после предварительной очистки от мешающих компонентов, которые изменяют цвет пигмента и ухудшают реологические свойства краски. Железосодержащие глинистые примеси можно использовать в производстве гончарных изделий, кирпичей [9], в производстве цемента термическим спосо-

бом, но только после отделения от остальных компонентов шлама. Таким образом, для использования глины и глауконита в конкретных приложениях необходимо их разделение, а химическая переработка остатков фосфатной руды в фосфорсодержащие продукты позволит использовать их как удобрения [10].

Накопление и размещение фосфорсодержащего шлама сопровождается начислением штрафов за загрязнение ОС. Применение к отходам обогащения фосфатных руд известных технологий по переработке фосфатных руд на фосфатные удобрения малоэффективно и экономически нецелесообразно. Сернокислотная технология переработки фосфатных руд [11] сопровождается образованием техногенного отхода гипса [12, 13], загрязняющего ОС [14]. Глауконитовый песок и глинистые примеси мешают его утилизации. Электродуговой термический способ переработки фосфатной руды на  $H_3PO_4$ , с последующим её использованием для производства фосфатных удобрений [15], имеет недостатки: значительные энергетические затраты, коррозия оборудования [16], образование токсичных соединений: CO и паров белого фосфора. При использовании данного способа переработки шлама затраты электроэнергии на единицу массы полученной  $H_3PO_4$  увеличатся пропорционально уменьшению содержания фосфат-ионов в шламе по отношению к исходной руде. Кроме того, глина и глауконитовый песок превратятся в силикатные металлургические шлаки, имеющие весьма ограниченное применение в народном хозяйстве. Азотнокислотный способ переработки фосфатных руд на фосфатные удобрения чувствителен к примесям железа и образует большое количество  $Ca(NO_3)_2$  [17, 18]. Азотнокислотный способ [19] является наиболее перспективным для очистки глауконита и глины в шламе от остатков фосфатной руды и наиболее подходящим для собственно переработки шлама.

Цель настоящей работы – исследовать возможность переработки отходов обогащения фосфатной руды на промышленно значимые продукты: глауконит, глину и минеральные удобрения.

Новизна данного исследования заключается в разработке технологии комплексной

переработки отходов обогащения фосфатных руд с получением ряда ценных продуктов.

Целесообразность данного исследования обусловлена: 1) отсутствием технологии комплексной переработки отходов обогащения фосфатных руд с получением ценных продуктов, 2) загрязнением ОС отходами обогащения фосфатных руд; 3) высокими затратами за размещение отходов.

### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали образец шлама после обогащения фосфатной руды, а также продукты его азотно-кислотного разложения.

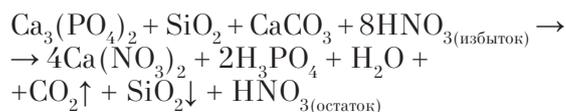
Состав растворов контролировался путём их анализа на содержание протонов, ионов кальция, железа, алюминия и фосфат-ионов, который проводили ацидометрическим, комплексонометрическим и редоксометрическим титрованием [20].

Микроструктуру полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL 1610 LV, Япония), их химический состав – методом рентгенофлуоресцентного анализа (SSD X-Max Inca Energy, Oxford Instruments, Великобритания) с использованием инструментальной базы Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

За результат измерений принимали среднее значение из трёх измерений. Погрешность рентгенофлуоресцентного анализа составляет до 2%. Обработку результатов исследований проводили с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект Microsoft Office 2007.

### Результаты и обсуждение

Навеска шлама – отхода после обогащения фосфатной руды, содержащей важные для получения фосфорных удобрений элементы, масс. %: CaO – 10,0±0,2 (Ca – 7,16), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 5,87±0,11 (P – 2,57), массой 120,0 г была смешана с дистиллированной водой, а в полученную суспензию добавлен раствор 63% азотной кислоты. После завершения реакции:



нерастворимая часть была отделена декантацией, полученный раствор профильтрован. Декантированный осадок промыт дистиллированной водой, промывная вода присоединена к фильтрату.

Промытый декантированный осадок методом многократного смешения с дистиллированной водой и отстаивания разделён на водно-песчаную и водно-глинистую фракцию, которые были высушены до постоянной массы. Образцы глауконитового песка и глины исследовали с помощью электронного микроскопа для определения структуры их поверхности и химического состава. Согласно результатам анализа, глауконитовый песок содержит (масс. %): Si – 15,75±0,30, Al – 3,91±0,08, Fe – 7,74±0,15, K – 2,25±0,04, Ca – 0,57±0,01, Mg – 0,76±0,01, P – 0,70±0,01, O – 51,5±1,0 (рис. 1).

Глина содержит (масс. %): Si – 7,09±0,14, Al – 2,44±0,05, Fe – 11,1±0,2, K – 1,02±0,02, Ca – 0,30±0,01, Mg – 0,39±0,01, P – 3,29±0,07, O – 45,4±0,9 (рис. 2). На основании по-

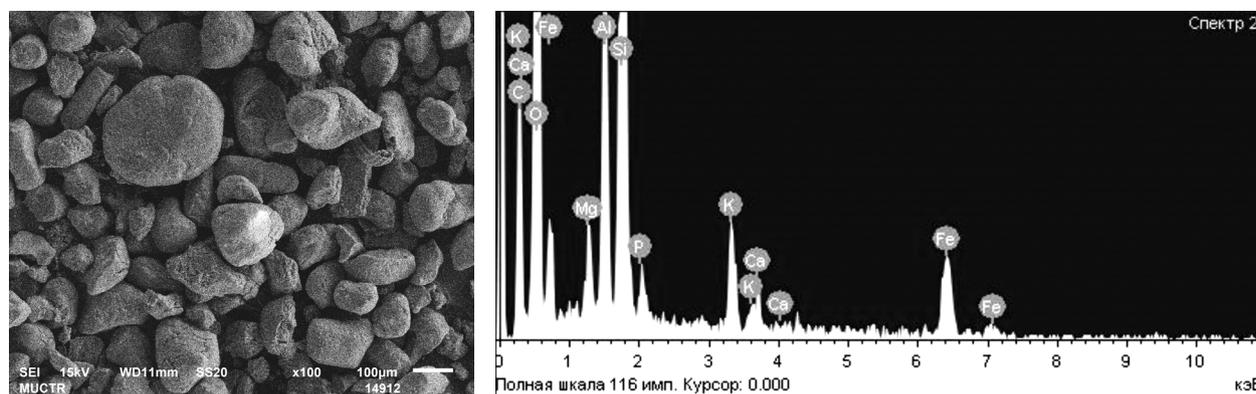
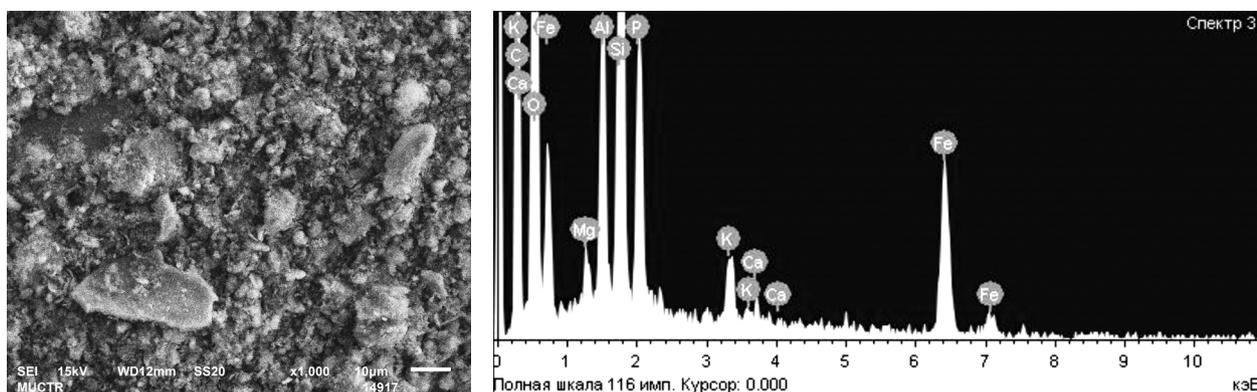
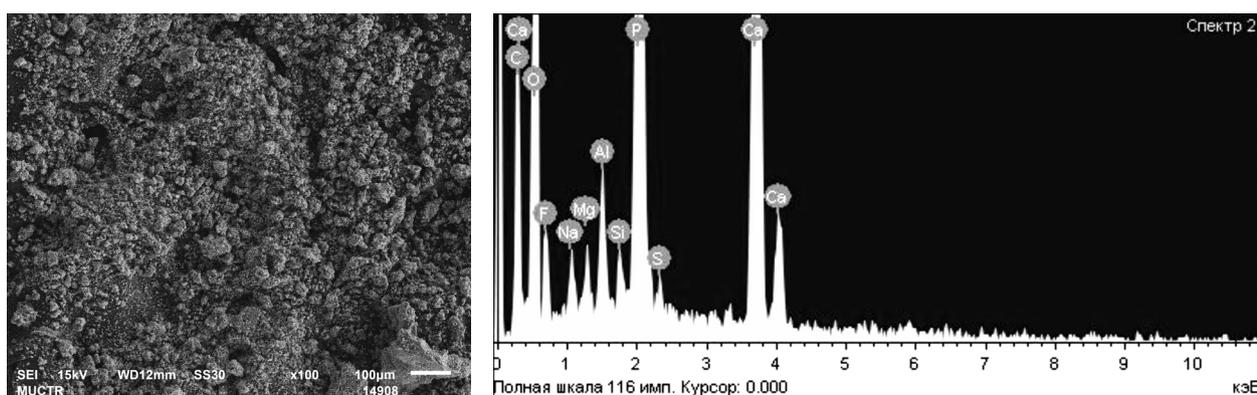


Рис. 1. Исследование структуры поверхности (слева) и элементного состава (справа) глауконита, полученного из шлама  
 Fig. 1. Research of a surface structure (at the left) and element composition (on the right) of glauconitic sand obtained from slimes



**Рис. 2.** Исследование структуры поверхности (слева) и элементного состава (справа) глины, полученной из шлама  
**Fig. 2.** Research of a surface structure (at the left) and element composition (on the right) of the clay obtained from slimes



**Рис. 3.** Исследование структуры поверхности (слева) и элементного состава (справа) гидрофосфата кальция, полученного из шлама  
**Fig. 3.** Research of a surface structure (at the left) and element composition (on the right) the hydrophosphate of lime obtained from slimes

лученных данных можно констатировать, что произошло растворение и удаление карбонатно-фосфатной составляющей шлама. При этом глина содержит большое количество соединений железа, что не позволяет её использовать для производства фарфора или фаянса, но делает возможным применение для производства кирпичей и цемента. Повышенное содержание фосфора в глине объясняется её высокими адсорбционными свойствами, а низкое содержание в ней кальция и магния подтверждает их успешную экстракцию в раствор.

Глауконитовый песок содержит достаточно много железа, что позволяет его использовать в качестве магнитного сорбента.

Из азотнокислого фильтрата был получен технический гидрофосфат кальция (15,49 г), который был исследован с помощью электронного микроскопа для определения структуры поверхности и химического состава, он

содержит (масс.%): Al – 1,14±0,02, Fe – 0, Ca – 17,8±0,4, Mg – 0,44±0,01, P – 14,38±0,28, O – 45,1±0,9 (рис. 3). Также был получен технический нитрат кальция (21,9 г).

Высокое содержание фосфора (32,9% в пересчёте на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в гидрофосфате кальция позволяет использовать его в качестве фосфорного удобрения, либо перерабатывать на более концентрированное по фосфору удобрение – дигидрофосфат кальция. Нитрат кальция можно использовать в качестве азотного удобрения, либо переработать на более концентрированное по азоту удобрение – нитрат аммония.

Переработка шлама азотнокислотным методом показала, что он состоит из глауконитового песка и глины в массовом соотношении 10 : 1. Поскольку количество накопленных отходов обогащения фосфатной руды в России исчисляется миллионами тонн, то переработка шлама сможет обеспечить песком

и глиной строительную промышленность на годы вперед. Кроме того, представленным методом переработки шлама извлекается 72,4% фосфора в виде соединений P(V) и попутно 62,1% кальция в виде нитрата кальция, которые можно использовать в качестве удобрения.

### Заключение

В результате комплексной переработки отходов обогащения фосфатных руд (шлама) азотнокислотным способом получают ценные продукты для строительной промышленности – глауконит и глина в количестве, соответственно, 68,6 и 6,91% от массы исходного шлама. Попутно получают два вида удобрений, широко используемых в сельском хозяйстве: фосфорсодержащее (гидрофосфат кальция с содержанием P(V) в пересчёте на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 32,9%) и азотсодержащее (нитрат кальция) в количестве, соответственно, 12,9 и 18,2% от массы исходного шлама. Переработка шлама обеспечивает экологическую безопасность производства, исключает загрязнение близлежащих водоёмов и высвобождает занятые им под шламонакопители земельные территории.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в выполнении инструментальных методов анализа образцов методом РФА и СЭМ.*

### References

1. The order of the Government of the Russian Federation № 2914-r from December, 22nd 2018. About strategy of development of a mineralno-raw-material base of the Russian Federation till 2035 [Internet resource] <http://www.publication.pravo.gov.ru> (Accessed: 14.06.2021) (in Russian).
2. Lygach A.V. About a condition and prospects of use Egorevsky nodule phosphorites in Voskresensky municipal area of the Moscow area // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal). 2018. No. 6. P. 29–37 (in Russian). doi: 10.25018/0236-1493-2018-6-0-29-37
3. Wei X.S., Huang Q.S., Li Y.X. Study on dense media separation and its application in Huaguoshu phosphorite deposit // Geol. Chem. Miner. 2010. V. 3. P. 186–188 (in Chinese).
4. Shariat S., Ramadi A., Salsani A. Benefication of low-grade phosphate deposits by a combination of calcinations and shaking tables // Southwest Iran. Minerals. 2015. No. 5. P. 367–379. doi: 10.3390/min5030367
5. Sun K., Liu T., Zhang Y.M., Liu X., Wang B., Xu C.B. Application and mechanism of anionic collector sodium dodecyl sulfate (SDS) in phosphate beneficiation // Minerals. 2017. No. 7. Article No. 29. doi: 10.3390/min7020029
6. Syrchina N.V., Ashihmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Cantor G.Ya. Prospects for using phosphate rock enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
7. Peregudov J.S., Mezhril R., Gorbunova E.M., Niftaliev S.I. Sorbent's rebuzzing on a basis glauconitic sand for assembly of oil and mineral oil // The condensed environments and interfaces. 2020. V. 22. No. 2. P. 87–95 (in Russian). doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2852
8. VicArt. Goods for artists. Oil paint, Glauconite, "Master class" [Internet resource] <https://vikart-molbert.ru/kraski/masl-kraski/maslo-master-klass/glaukonit-master-klass-tuba-46-ml.html> (Accessed: 21.06.21) (in Russian).
9. Stroykomplekt. Brick production methods [Internet resource] [https://www.strd.ru/info/kirpich/sposoby\\_proizvodstva\\_kirpicha](https://www.strd.ru/info/kirpich/sposoby_proizvodstva_kirpicha) (Accessed: 21.06.21) (in Russian).
10. Levin B.V., Davydenko V.V., Sushchev S.V., Rakcheeva L.V., Kuzmicheva T.N. The Urgency and practical steps on involving of low-grade phosphatic raw materials in processing on difficult fertilizers // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2006. No. 11. P. 11–18 (in Russian).
11. Kijkowska R., Pawlowska-Kozinska D., Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals // Separation and Purification Technology. 2002. V. 28. No. 3. P. 197–205. doi: 10.1016/S1383-5866(02)00048-5
12. Bingqi W., Lin Y., Tong L., Jianxin C. Study on the kinetics of hydration transformation from hemihydrate phosphogypsum to dihydrate phosphogypsum in simulated wet process phosphoric acid // ACS Omega 2021. No. 6. P. 7342–7350. doi: 10.1021/acsomega.0c05432
13. Klassen P.V., Sushchev S.V., Klados D.K., Mironov V.E., Rakcheeva L.V., Kochetkova V.V., Kuzmicheva T.N., Zlobina E.P. Studying of possibility of use of domestic phosphorites (on an example egor'evskich) for reception of an extraction phosphoric acid and mineral fertilizers // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2010. No. 2. P. 24–31 (in Russian).
14. Pérez-López R., Macías F., Cánovas C.R., Sarmiento A.M., Pérez-Moreno S.M. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures // Sci. Total Environ. 2016. V. 553. P. 42–51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.070
15. Soussi-Baatout A., Brahim Kh., Khattech I., Kamoun L., Jemal M. Thermochemical and kinetic inves-

tigations of the phosphoric attack of Tunisian phosphate ore // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. No. 131. P. 3124–3132. doi: 10.1007/s10973-017-6825-z

16. Hang M., Xiao F., Bo Z. Self-anticorrosion for the combustion tower of heat recovered thermal process phosphoric acid production // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. V. 118. P. 330–347. doi: 10.1016/j.psep.2018.07.008

17. Pochitalkina I.A., Kondakov D.F., Vinokurova O.V. The behaviour of impurities of phosphorite of the Polpinskogo deposit in the course of acid extraction // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. No. 5.

P. 550–553 (in Russian). doi: 10.7868/S00444457-X18050033

18. Pochitalkina I.A., Kondakov D.F., Vinokurova O.V. Effect of physicochemical factors on textural characteristics of silica-rich phosphorite // *Neorganicheskie materialy*. 2019. V. 55. No.8. P.793–797 (in Russian).doi:10.1134/S0020168519080132

19. Marcato R., Giulietti M. Production of dicalcium phosphate by treatment of phosphate rock concentrate with nitric acid // *Fertilizer research*. 1993. V. 34. P. 203–207. doi: 10.1007/BF00750565

20. Analytical chemistry. Chemical methods of the analysis / Ed. O.M. Petruhina. Moskva: Khimiya, 1992. 400 p. (in Russian).