

И. А. Почиталкина, О. В. Винокурова, С. Р. Копылова

ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ФОСФАТНЫХ РУД*Ключевые слова: фосфатное сырье, вязкость суспензии, альфа-кварц, алюмосиликаты.*

Известная классификация фосфатных руд, включающая их разделение по видам, типам и подтипам, позволяет выявить общие закономерности и подходы к процессам их обогащения и технологической переработки. При формировании классификатора сырья выделяются наиболее значимые параметры, которые играют ключевую роль на отдельных этапах его обработки. Например, критерием технологической пригодности сырья к серноокислотной экстракции являлось регламентированное массовое соотношение примесей (CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , F , H_2O) к целевому компоненту (P_2O_5). Таким образом, был обоснован выбор стандартного сырья – хибинского апатитового концентрата (ХАК) для производства ЭФК. К сырью других месторождений из-за повышенного содержания примесей применялись альтернативные способы переработки на фосфорсодержащие удобрения. Высокремнистые фосфориты, характеризующиеся долей нерастворимого в кислоте остатка (н. о.) считались непригодными к технологической переработке. Их подвергали механоактивации и использовали как медленнодействующее удобрение. Виду кремнистой составляющей фосфоритов не уделялось достаточного внимания. Систематические исследования состава, структуры и свойств различных видов фосфатного сырья позволили сделать вывод о необходимости учета этого аспекта, поскольку примесь SiO_2 может находиться в виде альфа-кварца и/или алюмосиликатов. Наличие последних в водных суспензиях, в отличие от альфа-кварца, приводит к постепенному набуханию, изменению структуры, ухудшению реологических характеристик реакционных систем и проблемам транспортировки в промышленной схеме. Приведены значения вязкости (η) неразрушенной и разрушенной структуры потока азотнокислотных суспензий на основе стандартного сырья (ХАК), в расчете на который спроектировано подавляющее большинство промышленных технологических схем, и двух видов фосфоритов Полпинского и Кызылкумского месторождений (ПФ и КызФ, соответственно). В составе первого из них доминирует альфа-кварц, а второго – алюмосиликаты. Показано, что значения вязкости реакционных масс при 25 °С кратно отличаются и составляют для ХАК – 400, ПФ – 800, КызФ – 1100 мПа·с. Увеличение температуры до 55 °С позволяет привести вязкость реакционных систем на основе ПФ до технологически приемлемой нормы, а выделение инертного компонента (альфа-кварца с высокой порозностью слоя и несжимаемой структурой осадка) из реакционной массы по достижении коэффициента разложения сырья 99.7 ± 0.2 масс. % представляется менее энергозатратным в сравнении с КызФ.

I. A. Pochitalkina, O. V. Vinokurova, S. R. Kopylova

PROBLEMS OF TECHNOLOGICAL PROCESSING OF HIGH-SILICON PHOSPHATE ORES*Keywords: phosphate raw materials, suspension viscosity, alpha-quartz, aluminosilicates.*

The known classification of phosphate ores, including their division by types, kinds and subtypes, allows to identify common patterns and approaches to the processes of their enrichment and technological processing. When forming a classifier of raw materials, the most significant parameters that play a key role at individual stages of its processing are highlighted. For example, the criterion of technological suitability of raw materials for sulfuric acid extraction was the regulated mass ratio of impurities (CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , F , H_2O) to the target component (P_2O_5). Thus, the choice of standard raw materials - Khibiny apatite concentrate (AK) for the production of EFC was justified. Alternative methods of processing into phosphorus-containing fertilizers were used for raw materials from other deposits due to the increased content of impurities. High-siliceous phosphorites characterized by a share of acid-insoluble residue (ins.r.) were considered unsuitable for technological processing. They were subjected to mechanical activation and used as a slow-acting fertilizer. The type of siliceous component of phosphorites was not given sufficient attention. Systematic studies of the composition, structure and properties of various types of phosphate raw materials allowed us to conclude that this aspect must be taken into account, since the SiO_2 impurity can be in the form of alpha-quartz and/or aluminosilicates. The presence of the latter in aqueous suspensions, unlike alpha-quartz, leads to gradual swelling, changes in structure, deterioration of the rheological characteristics of reaction systems and problems of transportation in the industrial scheme. The values of viscosity (η) of the intact and destroyed structure of the flow of nitric acid suspensions based on standard raw materials (AK), based on which the vast majority of industrial process flow diagrams are designed, and two types of phosphorites from the Polpinsky and Kyzylkum deposits (PF and KyzF, respectively) are presented. Alpha-quartz dominates in the composition of the first of them, and aluminosilicates dominate in the second. It is shown that the viscosity values of the reaction masses at 25 °C differ by a factor of several times and are 400 for AK, 800 for PF, and 1100 mPa·s for KyzF. Increasing the temperature to 55 °C allows to bring the viscosity of reaction systems based on PF to a technologically acceptable standard, and the isolation of the inert component (alpha-quartz with high layer porosity and incompressible sediment structure) from the reaction mass upon reaching the raw material decomposition coefficient of 99.7 ± 0.2 wt. % seems to be less energy-consuming in comparison with KyzF.

Введение

Традиционная классификация фосфатных руд осуществляется с учетом различных аспектов. По содержанию целевого компонента – фосфора (в

пересчете на P_2O_5) их разделяют на богатые, рядовые и бедные. В соответствии с генезисом и протекающими в поверхностных частях земной коры геологическими процессами различают породы эндогенного происхождения (апатиты) и породы

экзогенного происхождения (фосфориты) [1]. С учетом специфики условий образования фосфатных руд различают магматические, осадочные, карбонатитовые, контактово-метасоматические, метаморфогенные и кор выветривания [2]. В зависимости от географического положения и возраста геологических пластов изменяется соотношение компонентов руды, например, фосфатного вещества, алюмосиликатов и альфа-кварца [3, 4].

Фосфатное вещество в породах магматического происхождения имеет структуру фторапатита [5], а для фосфоритов в зависимости от географического положения и геологической формации наиболее характерны структуры гидроксикарбонатапатита и фторкарбонатапатита, с частичными замещениями в катионной и анионной подрешетках (рисунок 1).

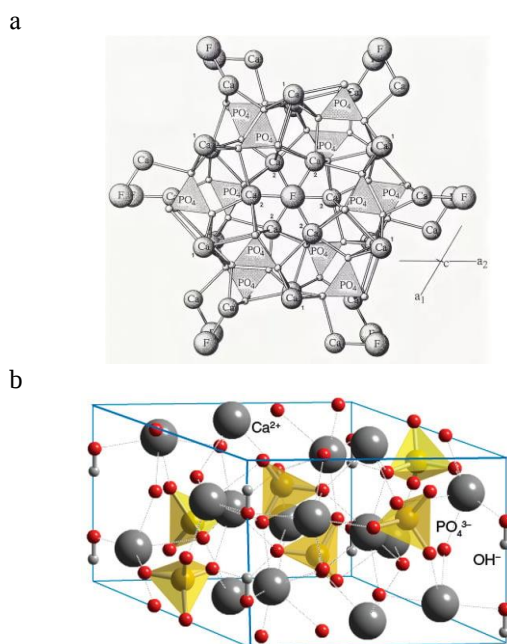


Рис. 1 – Структура ортофосфатов кальция: а - фторапатит, б - гидроксипатит [7, 8]

Fig. 1 – Structure of calcium orthophosphates: a - fluorapatite, b – hydroxyapatite [7, 8]

В зависимости от географического положения и генезиса фосфориты - руды осадочного происхождения, имеют внутреннюю типизацию. По залеганию рудного тела они подразделяются на платформенные и геосинклинальные. Оба типа рудно-формационного месторождений фосфоритов классифицируют по их виду: зернистые, ракушечные, пластовые и желваковые. Последние, в свою очередь, разделяют на три группы: песчанистые, глауконитовые и глинистые [6].

Глинистая примесь представляет собой природные алюмосиликаты определенного типа. К каркасному типу силикатов относятся полевые шпаты, фельдшпатоиды, цеолиты и др., к слоистому - слюды, хлориты, глинистые минералы, к цепочечному - некоторые пироксены, к ленточному - некоторые амфиболы, к кольцевым - кордиерит. Среди катионов в составе природных алюмосиликатов преобладают Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,

несколько меньшую роль играют Mg^{2+} и Fe^{2+} , реже встречаются Li^+ и Ba^{2+} [3, 4].

Глинистая примесь может составлять как небольшую, так и значительную часть рудной формации, заполняя трещины и, цементируя более крупные частицы фосфатного вещества. Пластические свойства глин зависят от минералогического и дисперсного состава.

Наиболее тонкозернистые алюмосиликаты – смектиты и вермикулиты способны настолько разбухать в определенных условиях, что вещество переходит от микрокристаллического в гелевое состояние [7], и, находясь в составе фосфатной руды, существенным образом влияет на реологические характеристики реакционных масс.

Кремний – один из самых распространенных элементов в природе, его содержание в земной коре составляет 27.6–29.5 масс. % [9]. Он входит в состав различных минералов и в зависимости от содержания и формы соединения кремнистой составляющей оказывает существенное влияние на физико-механические характеристики минерального сырья, в частности, фосфатных руд.

Почти половина российских запасов высококачественного фосфатного сырья магматического происхождения в виде апатит-нефелиновых руд сосредоточена на Кольском полуострове (11 месторождений с содержанием P_2O_5 7.5–18 масс. %), за счет удаления примесных компонентов методами первичного обогащения содержание P_2O_5 в хибинском апатитовом концентрате повышается до 39 масс. %.

ПФ относится к сырью конкреционного типа (содержание P_2O_5 6–8 масс. %), в структуре которого в качестве примесного минерала доминирует альфа-кварц. С помощью методов первичного обогащения содержание P_2O_5 повышается до 19 масс. %.

В структуре фосфорита Кызылкумского месторождения среднее содержание P_2O_5 составляет 12 масс. %, основным примесным компонентом являются слоистые алюмосиликаты (таблица 1) [1, 10, 11].

В силу использования незначительной доли фосфоритов в глубокой технологической переработке сырья в литературных источниках [1] особенностям кремнистой составляющей не уделялось достаточного внимания. Тем не менее, именно тип кремнистой составляющей, ее фазовый и дисперсный состав обуславливает реологические характеристики реакционных систем и проблемы переработки фосфоритов.

Экспериментальная часть

Извлечение целевого и основных примесных компонентов из фосфатных руд осуществляется методами кислотной экстракции (1)–(4). Процесс завершают по достижении коэффициента разложения сырья ($K_p=99.7\pm0.2$ масс. %), оцениваемого по содержанию P_2O_5 .

Вязкость полученных суспензий является одной из важнейших реологических характеристик реакционной системы. Она обуславливает ее технологическую подвижность и минимальные

энергозатраты на транспортировку и фильтрования. Экспериментально установлено значение вязкости (η) неразрушенной структуры потока азотнокислотной суспензии на основе различных

видов сырья при скорости сдвига $\gamma=10 \text{ с}^{-1}$ ($T=25^\circ\text{C}$), которое кратно отличалось для ПФ, КызФ, ХАК (таблица 2).

Таблица 1 – Химический состав образцов фосфатного сырья

Table 1 – Chemical composition of phosphate raw material samples

Образец	Содержание компонента, масс. %								
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂	F	Cl	н.о. / в т.ч. SiO ₂
ПФ	15.30	27.42	0.23	1.07	0.90	5.00	0.01	–	32.50/28.4
КызФ	17.27	45.52	1.26	0.56	1.06	15.50	0.09	0.18	5.41/ 2.12
(ХАК)	39.1	50.35	0.6	0.44	1.05	–	3.2	–	1.5

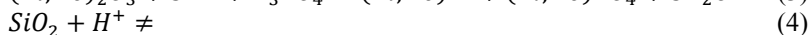
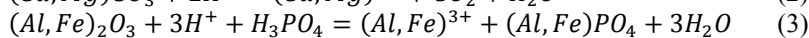
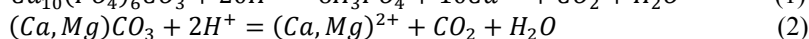
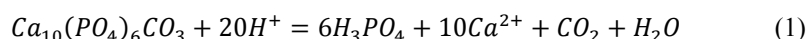


Таблица 2 – Технологические характеристики фосфатных руд различного типа и суспензий на их основе

Table 2 – Technological characteristics of phosphate ores of various types and suspensions based on them

Образец	Основные технологические показатели сырья, %					Вязкость неразрушенной и разрушенной структуры потока азотнокислотной суспензии, η , мПа·с	
	P ₂ O ₅	CO ₂	CaO:P ₂ O ₅	(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃):P ₂ O ₅	Н.о./в т.ч. SiO ₂	$\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$	$\gamma = 70 \text{ с}^{-1}$
ПФ	15.30	5.00	1.79	6.76	32.5	800	250
КызФ	17.27	15.5	2.63	9.38	5.41	1100	320
ХАК	39.10	0.00	1.29	3.81	1.5	400	100

Значение вязкости разрушенной структуры потока азотнокислотной суспензии при $\gamma=70 \text{ с}^{-1}$ и той же температуре существенно уменьшалось, сохраняя симбатность отличия исследуемых образцов.

Следует отметить, что показатели плотности и вязкости технологических растворов можно регулировать повышением температуры, благодаря чему улучшается подвижность реакционных масс [12, 13].

При преобладании алюмосиликатов в составе сырья, образуются плотные гелеобразные структуры, затрудняющие процесс разделения суспензии. Примесь альфа-кварца в качестве кремнистой составляющей, является менее обременительной с точки зрения технологической пригодности, т. к. за счет высокой порозности слоя и пористой текстуры выделение инертного компонента происходит при меньших энергозатратах. Выделение глинистой примеси предполагает длительное отстаивание, так как фильтрование будет малоэффективным, в отличие от альфа-кварца с несжимаемой структурой слоя осадка. Межслоевое пространство глинистых примесей (алюмосиликатов) увеличивается по мере набухания и может содержать до 24 молекул H₂O. Соответственно, только с течением времени или с

использованием пресс-фильтров можно разделить такую суспензию. В случае присутствия кремнистой составляющей в виде альфа-кварца и незначительного количества фтористых соединений не происходит образования гелиевых структур, поэтому разделение жидкой и твердой фазы возможно за счет использования простого фильтрования с минимальными энергозатратами. Выделенная инертная примесь позволит получать более концентрированные продукты на основе кислотной вытяжки, а обработанный кислотой α -кварц представляет собой вторичное сырье для смежных отраслей промышленности [14, 15].

Закключение

В современных условиях потребность в альтернативном сырье в виде фосфоритовых руд обусловлена увеличивающимся спросом на фосфорные удобрения. Существующие классификации бедных фосфатных руд не отражают всех проблем их переработки, которые связаны с адаптацией существующих технологических схем к этому сырью. Пригодность фосфоритов для технологической переработки определяется отношением содержания целевого компонента к

содержанию примесей кальция, магния, железа, алюминия, карбонатов, кремнийсодержащих минералов. Для полноты картины необходимо учитывать вид кремнийсодержащего соединения, входящего в состав руды. Доминирование алюмосиликатов по отношению к альфа-кварцу в сырье создает проблемы технологической переработки, связанной с реологическими характеристиками реакционных масс. Так, установленные значения вязкости неразрушенной и разрушенной структуры потока азотнокислотных суспензий на основе стандартного (ХАК) и потенциального сырья (ПФ и КызФ) при 25 °С кратно отличаются, однако увеличивая температуру от 25 до 55 °С вязкость можно отрегулировать. Выделение инертного компонента примеси альфа-кварца из реакционной массы на основе ПФ в сравнении с КызФ представляется менее энергозатратным за счет высокой порозности и несжимаемой структуры слоя осадка.

Литература

1. М.В. Андреев, А.А. Бродский, Ю.А. Забелешинский, Е.А. Зорина, А.И. Кленитский, В.Н. Кочетков, В.И. Родин, С.Д. Эвенчик, *Технология фосфорных и комплексных удобрений*. Химия, Москва, 1987. 463 с.
2. ФГУ «ГКЗ», Министерство природных ресурсов Российской Федерации, *Фосфатные руды. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых*. Москва, 2007. 42 с.
3. А.С. Марфунин, *Введение в физику минералов*, Недра, Москва, 1974. 328 с.
4. А.В. Миловский, О.В. Кононов, *Минералогия*. 5-е изд., перераб. и доп., МГУ, Москва, 1982. 312 с.
5. А.В. Миловский, *Минералогия и петрография: учеб. для техникумов*; 5-е изд., перераб. и доп., Недра, Москва, 1985. 432 с.
6. Сб. *Вещественный состав фосфоритов*, Наука, Новосибирск, 1979. 192 с.
7. *Минералогическая энциклопедия*, под. ред. К. Фрея : пер. с англ. А.К. Запольного, А.П. Платуновой, Недра, Ленинград, 1985. 512 с.
8. *Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$* . Режим доступа : <https://www.chemtube3d.com/sshydroxyapatite/>.
9. Р. Айлер, *Химия кремнезема Ч. I*. Мир, Москва, 1982. 416 с.
10. И.А. Филенко, И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский, В сб. *Успехи в химии и хим. технологии*, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 2015, 29, 3, 117–119.
11. И.А. Петропавловский, И.А. Почиталкина, В.Г. Киселев, Д.Ф. Кондаков, Л.Б. Свешникова, *Хим. пром. сегодня*, 4, 5–8 (2012).
12. И.А. Почиталкина. Дисс. докт. тех. наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2020. 302 с.
13. В.В. Бабкин, А.А. Бродский, *Фосфорные удобрения России*. Маргус, Москва, 1995. 464 с.
14. О.В. Винокурова, И.А. Почиталкина, Я.В. Зайцева, Ю.О. Кутафина В сб. *Успехи в химии и хим. технологии*, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 2018, 32, 3 (199), 34–35.
15. I.A. Pochitalkina, D.F. Kondakov, O.V. Vinokurova, *Glass Ceram*, 77, 178–182 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-020-00265-w>.

References

1. M.V. Andreev, A.A. Brodsky, Yu.A. Zabeleshinsky, E.A. Zorina, A.I. Klenitsky, V.N. Kochetkov, V.I. Rodin, S.D. Evenchik, *Technology of phosphorus and complex fertilizers*. Chemistry, Moscow, 1987. 463 p.
2. FGU "GKZ", Ministry of Natural Resources of the Russian Federation, *Phosphate Ores. Methodological Recommendations for the Application of the Classification of Deposit Reserves and Forecast Resources of Solid Minerals*. Moscow, 2007. 42 p.
3. A.S. Marfunin, *Introduction to the Physics of Minerals*, Nedra, Moscow, 1974. 328 p.
4. A.V. Milovsky, O.V. Kononov, *Mineralogy*. 5th ed., revised. and additional, Moscow State University, Moscow, 1982. 312 p.
5. A.V. Milovsky, *Mineralogy and petrography: textbook. for technical schools*; 5th ed., revised. and additional, Nedra, Moscow, 1985. 432 p.
6. *Collection Material composition of phosphorites*, Nauka, Novosibirsk, 1979. 192 p.
7. *Mineralogical Encyclopedia*, edited by K. Frey: translated from English by A.K. Zapolny, A.P. Platonova, Nedra, Leningrad, 1985. 512 p.
8. *Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$* . Access mode: <https://www.chemtube3d.com/sshydroxyapatite/>.
9. R. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*, Part 1. Mir, Moscow, 1982. 416 p.
10. I.A. Filenko, I.A. Pochitalkina, I.A. Petropavlovsky, In the collection *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, D. I. Mendeleyev University of Chemical Technology, Moscow, 2015, 29, 3, 117–119.
11. I.A. Petropavlovsky, I.A. Pochitalkina, V.G. Kiselev, D.F. Kondakov, L.B. Svishnikova, *Chem. industry today*, 4, 5–8 (2012).
12. I.A. Pochitalkina. Diss. Ph. D., D. I. Mendeleyev University of Chemical Technology, Moscow, 2020. 302 p.
13. V.V. Babkin, A.A. Brodsky, Phosphorus fertilizers of Russia. Margus, Moscow, 1995. 464 p.
14. O.V. Vinokurova, I.A. Pochitalkina, Ya.V. Zaitseva, Yu.O. Kutafina On Sat. *Advances in chemistry and chemistry. technology*, D. I. Mendeleyev University of Chemical Technology, Moscow, 2018, 32, 3 (199), 34–35.
15. I.A. Pochitalkina, D.F. Kondakov, O.V. Vinokurova, *Glass Ceram*, 77, 178–182 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-020-00265-w>.

© И. А. Почиталкина – Д.т.н, профессор, кафедра ТНВ и ЭП, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия, pochitalkina@list.ru; О. В. Винокурова – К.т.н., ассистент, кафедра ТНВ и ЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, vinokurova_22@mail.ru; С. Р. Копылова - студент (магистратура), кафедра ТНВ и ЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, s01112002@icloud.com.

© I. A. Pochitalkina – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Professor, Department of the TNV and EP department, D.I. Mendeleyev Russian Chemical Technology University (Mendeleyev RSTU), Moscow, Russia, pochitalkina@list.ru; O. V. Vinokurova – PhD (Technical Sci.), Assistant, the THV and EP department, Mendeleyev RCTU, vinokurova_22@mail.ru; S. R. Kopylova – Student (Master's degree), the THV and EP department, Mendeleyev RSTU, s01112002@icloud.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 27.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 02.04.25.