

Доклад: «Выделение РЗЭ из фосфогипса: технологическо-экономический аспект».

Глущенко Ю. Г., Козырев А. Б. Завод «Российские редкие металлы», г. Санкт-Петербург, Россия, Ларичкин Ф. Д. Институт экономических проблем им. Г.П. Лузина Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

Потребность экономики РФ в редкоземельных металлах оценивается на уровне 8 тыс. тонн в год, при общемировом потреблении более 120 тыс. тонн. В ближайшее время ожидается скачкообразное увеличение потребления РЗМ (главным образом индивидуальных), связанное с развитием энергосбережения (на 1 ветряную электростанцию мощностью 1 МВт необходимо порядка 1 тонны неодима), гибридного автомобилестроения (1 аккумуляторная батарея содержит ~ 20 кг лантана) и т.д. Все передовые разработки в области нано- и силовой электроники, автомобилестроения, средств коммуникации, аэрокосмического комплекса и т.д. не обходятся без использования РЗМ.

В связи с этим рассмотрение фосфогипса, как нового сырья РЗЭ и разработка технологии их извлечения является весьма актуальной.

Фосфогипс – неизбежный крупнотоннажный отход производства минеральных удобрений, образующийся при переработке апатитового концентрата по сернокислотной технологии. Полная утилизация фосфогипса практически исключена, главным образом вследствие сильноокислой реакции, загрязненности фосфорными фтористыми и другими соединениями. Невозможность использования фосфогипса приводит к вынужденному его накоплению.

По своим свойствам фосфогипс близок к природному гипсу. Он может рассматриваться как его потенциальный заменитель. Фосфогипс, получаемый в России при переработке апатитового концентрата, содержит в своём составе более 95 % гипса и, следовательно, по данному параметру он может быть отнесен к гипсовому сырью I сорта (ГОСТ 4013 – 82). Основное отличие от природного гипса состоит в том, что фосфогипс является продуктом химической реакции и имеет ряд остаточных от реакции ингредиентов, не присущих природному гипсу – фосфор и фтор.

Ведущими научными школами и производителями России предложено большое количество способов комплексной переработки и использования фосфогипса, но, несмотря на это, объемы его утилизации, в сравнении с выходом, остаются незначительными и до настоящего времени, не было извлечено промышленно ни одной тонны РЗМ из данного вида сырья.

Специалистами компании «Российские редкие металлы» разработана технология комплексной переработки фосфогипса, которая состоит из следующих технологических этапов:

1. очистка фосфогипса от остаточного содержания кислых солей (фосфатов, сульфатов и фторидов) и выделения РЗЭ методом кучного выщелачивания;
2. концентрирование вымываемого фосфора с получением трикальцийфосфата;
3. концентрирование РЗЭ на катионите;
4. экстракционное разделение РЗЭ с получением концентрата церия, оксидов лантана, неодима, а также концентратов легкой и средней группы.

Продуктами разработанной технологии являются: химически очищенный гипс, трикальций фосфат, а также концентрат церия и обогащенные концентраты РЗЭ по средней группе.

1. Технологические аспекты переработки фосфогипса.

Принципиальная технологическая схема выделения полезных компонентов из фосфогипса

Рис. 1



Для получения указанных продуктов применяется кучное выщелачивание полезных компонентов. Процесс разбит на два этапа. На первом этапе на поверхность фосфогипса подается выщелачивающий раствор в количестве 0,2 об/об фосфогипса, который готовится на оборотной воде, получаемой на стадии выделения трикальцийфосфата и фторида кальция. На втором этапе на поверхность фосфогипса подается оборотная вода 0,3÷0,5 об/об фосфогипса, которая вытесняет из слоя фосфогипса выщелачивающий раствор, обогащенный полезными компонентами. На этой стадии процесса идет отмывка гипса от выщелачивающего раствора, в результате чего гипс может быть использован в качестве исходного сырья для получения строительного гипса.

Результаты выщелачивания полезных компонентов описанным выше способом представлены в таблице 1.

Таблица 1.

№ п/п	Концентрация компонентов в растворе на выходе из установки выщелачивания, г/л			Суммарная степень, выделяемых из фосфогипса компонентов, %			Объем кон-мой фракции, л	Примечание
	РЗЭ	P ₂ O ₅	F	РЗЭ	P ₂ O ₅	F		
1	1,3	3,6	0,5	3,6	6,5	4,5	4,0	Загружено 40 кг фосфогипса состав: РЗЭ – 0,36%, P ₂ O ₅ – 0,55%, F – 0,11%, H ₂ O – 32,5%. После выщелачивания гипс состав: РЗЭ – 0,12%, P ₂ O ₅ – 0,19%, F – 0,02%, H ₂ O – 40,0%.
2	10,8	22,0	3,8	33,6	46,5	39,1	4,0	
3	10,4	10,0	3,2	62,5	64,7	68,2	4,0	
4	2,5	1,5	1,1	69,5	67,5	78,2	4,0	
5	0,5	0,4	0,3	70,8	68,2	81,0	4,0	
6	0,2	0,3	0,12	71,4	68,7	82,0	4,0	

Продукционный раствор РЗЭ, получаемый на выходе из перкаляционной установки (установки кучного выщелачивания), подается на стадию сорбционного концентрирования. Концентрирование РЗЭ и очистку их от P₂O₅ и F ведут на катионите КУ-2 в вертикальной сорбционной колонне. Маточник сорбции на выходе из колонны с содержанием РЗЭ н/б 0,005 г/л поступает на стадию очистки его от P₂O₅ и F известковым молоком. В результате этой операции получается обратная вода, которая используется в технологическом цикле кучного выщелачивания фосфогипса, а также смесь трикальцийфосфата и фторида кальция, возвращаемая в производственный цикл НРК-удобрений.

Насыщенный сорбент КУ-2, емкость которого по РЗЭ колеблется в пределах от 130 кг/т до 170 кг/т в зависимости от их концентрации в продукционном растворе, подается на стадию регенерации сорбента.

Снятие РЗЭ с катионита ведут в сорбционных аппаратах, в которых осуществлен принцип противотока сорбента и десорбирующего раствора, в результате чего в получаемых товарных регенератах содержание РЗЭ составляет 50 – 70 г/л.

Результаты десорбции РЗЭ с катионита КУ-2 (емкость КУ-2 по РЗЭ – 145 кг/т) в лабораторных условиях представлены в таблице 2.

Таблица 2.

№ п/п	Концентрация компонентов в товарном регенерате, г/л			Суммарная степень снятия компонентов с катионита КУ-2, %			Объем кон-мой фракции, л	Примечание
	РЗЭ	Ca	Fe	РЗЭ	Ca	Fe		
1	61,1	18,2	0,24	28,4	41,6	30,0	0,5	Загружено 750 г КУ-2: РЗЭ – 14,5%, Ca – 2,91%, Fe – 0,05%, После регенерации КУ-2: РЗЭ – 0,3%, Ca < 0,01%, Fe < 0,001%
2	67,5	14,0	0,21	59,8	73,5	56,3	0,5	
3	39,3	7,1	0,16	78,1	89,7	76,3	0,5	
4	21,8	2,8	0,11	88,2	96,1	90,0	0,5	
5	13,2	1,5	0,07	94,4	99,5	98,7	0,5	
6	5,1	0,06	0,005	96,7	99,68	99,4	0,5	
7	2,5	0,01	0,001	98,0	99,7	99,5	0,5	

Более 40% в сумме редкоземельных элементов приходится на долю церия. В связи с этим, товарный регенерат РЗЭ проходит стадию окисления Ce^{+3} в Ce^{+4} для отделения последнего от остальной суммы РЗЭ.

Получение цериевого концентрата и концентрата РЗЭ, обогащенного по тяжелой и средней группе РЗЭ, осуществляется на стадии экстракции редкоземельных элементов из товарного регенерата 100% ТБФ.

Рафинат после очистки от Са (Са выделяется в виде карбоната) используется в цикле регенерации сорбента КУ-2, а получаемые в результате нейтрализации реэкстрактов концентраты РЗЭ, имеют следующий состав по основным индивидуальным РЗЭ, который представлен в таблице 3.

Таблица 3

Соотношение индивидуальных РЗЭ в редкоземельных концентратах

Показатели Продукт кг	Y ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	La ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	CeO ₂ / Ln ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁ / Ln ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	Остальные РЗЭ/ Ln ₂ O ₃
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Кон-т РЗЭ	4,3	46,5	5,0	8,6	25,0	2,5	-	-	-	8,1
Церие вый кон-т	0,03	0,40	99,15	0,015	0,35	0,039	-	-	-	0,016

Благодаря методу кучного выщелачивания удалось получить концентрированные производственные растворы по РЗЭ, P₂O₅, F, что в свою очередь обеспечило их дальнейшую переработку по замкнутому технологическому циклу. Выход РЗЭ в готовый продукт по предлагаемому методу составляет от 2,0 до 2,5 кг Ln₂O₃ с 1 т фосфогипса.

В технологической лаборатории были проведены укрупненные лабораторные испытания разработанной технологии, в ходе которых было переработано порядка 1 тн фосфогипса, произведенного заводами в Воскресенске, Кингисеппе, Волхове и Гомеле.

Кроме редкоземельных элементов, разработанная технология позволяет отдельно выделять фосфор, который далее используется в производстве минеральных удобрений. Раствор выщелачивания после концентрирования РЗЭ, выделения фосфора и корректировки по концентрации серной кислоты направляется на кучное выщелачивание в голову процесса, т.е. использование раствора имеет замкнутый цикл. Это особенно важно. Замкнутый цикл характеризует практическое отсутствие необходимости дальнейшего процесса утилизации вновь получаемых отходов. Их нет.

После выделения из фосфогипса фосфора и редкоземельных элементов остается отмытый гипс, который практически не содержит вредных веществ и может использоваться в качестве заменителя природного гипса.

Данная технология позволяет утилизировать не только вновь образующийся фосфогипс, но и находящийся в отвалах, без его перемещения и предварительного измельчения.

2. Оценка стоимости переработки фосфогипса.

Таблица 4.

Капитальные вложения в опытно-промышленное производство выделения РЗ из фосфогипса

№ п/п	Наименование	Количество	Цена (т.р.)	Сумма (т.р.)
1	Оборудование для компрессорной станции	1 к-т	1489	1489
2	Площадка кучного выщелачивания	1	20395,02	20395
3	Оборудование для технологической схемы извлечения РЗК из фосфогипса	1 к-т	22330	22330
4	Оборудование для экстракционной очистки РЗК и получения церия (узел №2,3)	1 к-т	33830	33830
5	Оборудование для экстракционного разделения РЗК (узел №4)	1 к-т	37910	37910
6	Транспортные средства	5		13000
	Итого			128954

Таблица 5.

Реагенты и энергетические затраты при выделении РЗ из фосфогипса

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Количество	Цена (руб)	Сумма (т.р.)
1	Сорбент КУ-2	тн	5	50	250
2	Трибутилфосфат	тн	0,5	338	169
3	Серная кислота 92%	тн	1140	47	53580
4	Негашеная известь	тн	950	6	5700
5	Азотная кислота 56%	тн	171	62	10602
6	Аммиак 100%	тн	45,6	34	1550,4
7	Карбонат аммония	тн	57	90	5130
8	Перекись водорода 30%	тн	3,8	38	144,4
9	Техническая вода	м.куб.	18	15	0,3
10	Обессоленная вода	м.куб.	9500	50	475
11	Вспомогательные материалы				4000
	Итого				81601

Таблица 6.

**Годовые эксплуатационные расходы опытно-промышленного
производства при выделении РЗ из фосфогипса**

№ п/п	Статьи затрат	Сумма (т.р.)
1	Материальные и энергетические затраты	81601
2	Заработная плата	17400
3	Начисления на заработную плату	4559
5	Налог на имущество	4373
6	Электроэнергия	3320
7	Теплоснабжение	600
8	Водоснабжение и канализация	240
9	Прочие расходы	1200
	Итого	113293
	НДС	15653
	Всего с НДС	128946

Таблица 7

**Выручка от реализации продукции, полученной в результате переработки
фосфогипса**

№ п/п	Наименование	Количество, тн	Цена за кг, руб, без НДС	Сумма (т.р. без НДС)
1	Гипс строительный	39 500	2	79 000
2	Трикальций фосфат	494	18,5	9139
3	Церий (оксид)	40	2 850	114 000
4	Сумма карбонатов РЗ легкой группы	7,3	1 500	10 950
5	Сумма карбонатов РЗ средней и тяжелой групп	7,23	1 500	10 845
6	Неодим (концентрат)	15,47	3 200	49504
7	Лантан (концентрат)	21	1 300	27 300
	Итого			300 738
	НДС			54 132
	Итого с НДС			354 870

Расчет срока окупаемости капитальных вложений опытно-промышленного производства по переработке фосфогипса.

№ п/п	Показатели	Сумма (тыс. руб.)
1	Выручка от реализации	354 870
2	Годовые эксплуатационные расходы	128946
3	Налог на добавленную стоимость	38 479
4	Чистая прибыль	187 445
5	Налог на прибыль	37 489
6	Прибыль после налогообложения	149 956
7	Капиталовложения	128 954
8	Срок окупаемости капиталовложений	0,9 года

Выводы:

Приведенные расчеты показывают:

1. Около 25% выручки при переработке фосфогипса приходится на гипс и трикальцийфосфат, а 75% на РЗЭ.
2. Даже в условиях опытно-промышленного производства переработка фосфогипса становится выгодной с точки зрения экономических условий. Срок окупаемости капиталовложений составляет – менее года.
3. В данной ситуации можно говорить о комплексной переработке фосфогипса. При условии выделения из фосфогипса всего комплекса ценных компонентов производство будет безубыточным с экономической точки зрения и решит связанные с ним экологические проблемы. Его переработка значительно снизит нагрузку очищенного от P_2O_5 и F фосфогипса на окружающую среду.