

TECHNICAL SCIENCES

Проблеми переробки та вилучення рідкоземельних металів з техногенних родовищ фосфогіпсу

З. Р. Маланчук, В. Я. Корнієнко, О. Ю. Васильчук, В. В. Заєць

Національний університет водного господарства та природокористування
Corresponding author. E-mail: o.y.vasylychuk@nuwm.edu.ua

Paper received 14.08.18; Accepted for publication 18.08.18.

<https://doi.org/10.31174/SEND-NT2018-179VI21-14>

Анотація. Стаття містить матеріали досліджень з вирішення проблеми раціонального природокористування щодо використання техногенних відходів фосфогіпсу. Пропонується комплексна переробка фосфогіпсу з супутнім вилученням рідкоземельних металів. Наведено техніко-економічне обґрунтування, яке направлене на отримання принципової схеми цеху із виробництва фосфогіпсової радіаційно-захисної цегли. Цегла виготовляється з сировини після вилучення рідкоземельних металів. У статті описане необхідне обладнання та основні технічні параметри для забезпечення технологічного процесу. Встановлено, що дане виробництво буде рентабельним та значно зменшить негативний вплив на навколишнє середовище.

Ключові слова: відвали фосфогіпсу, рідкоземельні метали, радіаційно-захисна цегла, утилізація відходів, фосфорна кислота

Вступ. Проблема раціонального природокористування та скорочення обсягів відходів виробництва мінеральних добрив і їх утилізація стоїть дуже гостро на даний момент. Дані відходи несуть пагубний вплив на здоров'я людей, навколишнє середовище, поверхневі та підземні води. Використання та переробка відходів даного виробництва є актуальною науково-прикладною задачею, вирішення якої в значній мірі підвищить екологічну безпеку країни, зменшить вплив вітрової ерозії, а також дасть значний економічний ефект. Для вирішення даної задачі, пов'язаної з накопиченням та утилізацією відходів, необхідно провести дослідні роботи, що направлені на оцінку стану галузі та перспектив її розвитку, а також розробити комплекс відповідних заходів.

Так як на території України знаходяться значні відвали фосфогіпсу який містить необхідну частку рідкоземельних металів, вилучення яких може бути економічно вигідно використовуючи правильний спосіб вилучення рідкоземельних металів.

Використання та переробка даних відходів виробництва є актуальною науково-прикладною задачею.

В Україні порівняно з іншими (Японія, США, Німеччина та ін.) переробка відвального фосфогіпсу майже не відбувається, через те що більш відомі процеси є витратними, енергоємними та багатостадійними. В результаті цього переробка відвального фосфогіпсу в Україні не перевищує 2...10% від кількості яка накопичується щорічно. Внаслідок цього кількість відвалів та їхні площі постійно збільшуються.

Короткий огляд публікацій по темі. Фосфорною сировиною для виробництва мінеральних добрив в Україні був апатитовий концентрат, який постачали з Хібіньських родовищ, Кольського півострова [1, 2, 3]. На виробництво 1 т фосфатної кислоти залежно від виду сировини витрачають від 4,3 до 5,8 т фосфогіпсу. На даний час загальний обсяг накопичених в Україні твердих відходів складає 25...28 млрд. т [2, 4]. Вони розміщені у відвалах, загальна площа яких складає близько 180 тис. га та щорічно збільшується на 3...6 тис. га. В першу чергу це відноситься до гір-

ничо-металургійного комплексу, оскільки утворення відходів цієї галузі складає 90% загального обсягу усіх відходів промислового виробництва України [5,6]. Недосконалість технологій видобутку приводять до утворення техногенних родовищ [7, 8, 9, 10, 11].

Що стосується України, то є такі виробники фосфорної кислоти та мінеральних добрив: ПАТ «АЗОТ» (м. Черкаси), ПАТ «ДніпроАЗОТ» та Дніпровський завод мінеральних добрив (м. Дніпродзержинськ), ПАТ «РІВНЕАЗОТ» (Рівне), ЗАТ Сумихімпром (м. Суми), «КарпатиНафтохім» (м. Калуш), та ін. в результаті роботи яких утворюється побічний відхід виробництва - фосфогіпс.

В Україні є декілька техногенних родовищ відходів фосфогіпсу. Зокрема, Роздільський відвал фосфогіпсу має площу 14,2 га обвалований дамбою заввишки 3 м. Накопичено близько 4 млн м³ фосфогіпсу. За матеріалами Рівненської геологорозвідувальної експедиції в Рівненській області налічується майже 1200 стаціонарних джерел потенційного забруднення ґрунтів та ґрунтових вод [2]. Зокрема, значну небезпеку здоров'ю населення Рівненщини представляють відвали фосфогіпсу ВАТ «Рівнеазот».

Фосфогіпс являється багатотонажним відходом, який багатьма роками складається у відвали та у зв'язку з наявними в ньому великої кількості домішок масово не використовується. Серед цих домішок також наявні і рідкоземельні елементи, вилучення який зазвичай не відбувається [12].

При складуванні фосфогіпсу у відвали, які зазвичай знаходяться на відкритих земельних ділянках фосфогіпс забруднює ділянки землі, а залишки кислоти та домішок під дією дощів потрапляють у ґрунтові води [2].

Використання фосфогіпсу дає можливість отримати продукцію, що відповідає всім існуючим вимогам, а також вирішити екологічну проблему за рахунок утилізації багатотонажного відходу виробництв мінеральних добрив – фосфогіпсу з мінімальними витратами палива та електричної енергії.

Мета. Метою є встановлення основних закономірностей фізико-механічних властивостей техногенних відходів фосфогіпсу ПАТ «Рівнеазот», які накопичилися в кількості 15,2 млн. т., обґрунтувати наявність рідкоземельних металів з фосфогіпсу та доцільність виготовлення протирадіаційних виробів для захисту та збереження слаборадіоактивних матеріалів на атомних електростанціях з обґрунтуванням технології.

Матеріали і методи. В якості матеріалів для досліджень використовується фосфогіпс ПАТ «Рівнеазот». Для виконання досліджень використано комплексний метод досліджень, що включає наукове узагальнення та систематизацію. Експериментальний метод використовувався для виявлення рідкоземельних металів в масиві фосфогіпсу на ґрунті.

Результати і їх обговорення. Переробка значної кількості відходів фосфогіпсу повинна позбавити Україну від екологічних проблем в природоохоронній сфері. Технологія комплексної переробки фосфогіпсу включає виготовлення будівельних матеріалів (плити, блоки) для нежилых приміщень та супутнього видобування рідкоземельних металів.

Перешкодою для виробництва будівельних матеріалів із фосфогіпсу є наявність кислот, які кородують обладнання, а також леткого фтору, який при випалюванні виділяється в повітрі. В Інституті екологічних проблем (УкрНДІЕП, м. Харків) розроблено схему кондиціювання фосфогіпсу обробкою його вапняковим молоком із вмістом СаО 100г/л (рис. 1). Запропоновано кілька схем виробництва стінових панелей, сухих будівельних сумішей, гіпсових в'язучих.

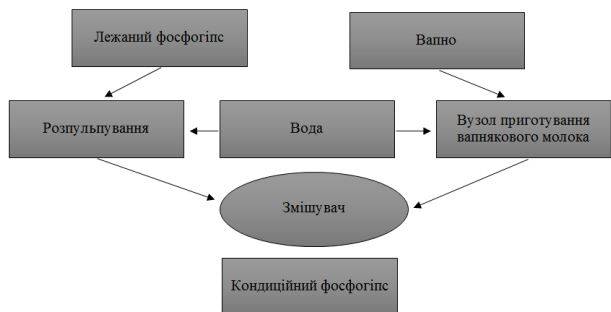


Рис.1. Схема кондиціювання фосфогіпсу

У техногенному родовищі фосфогіпс знаходиться у виді дигідрату, при перетворенні якого в промислову сировину його піддають термообробці з метою відщеплення 1,5 молекули води з переводом у напівгідрат.

Згідно даних українських вчених одержати якісну продукцію марки 100 методом лиття з β-напівгідрату не представляється можливим, то ними на стадії формування передбачено здійснення напівжорсткого пресування на колінно-важільному пресі. При такому методі формування легко перейти на випуск інших видів продукції, наприклад, гіпсової оздоблювальної плитки, архітектурних виробів і т.д.

Одержання β-напівгідрату виконується методом термообробки в газовому потоці при початковій температурі 300°C і кінцевої 100°C. При цьому вдається дегідратувати дрібні (до 0,1 мм) зерна гіпсу за долі

секунди за рахунок інтенсивного масо- і теплообміну з навколишнім середовищем.

Фосфогіпс розробляється екскаватором на відвалі хвостосховища. Якщо вдасться позитивно вирішити питання з адміністрацією міста і ПАТ «Рівнеазот» про розміщення виробництва в безпосередній близькості від кар'єру, транспортування доцільно передбачити конвеєрним транспортом, витрати на який не перевищать 30% від витрат при традиційному транспортуванні автомобільним транспортом. При цьому, підвищиться й ефективність експлуатації екскаваторної техніки. При розробці фосфогіпсу в цьому випадку екскаватори періодичної дії можуть бути взагалі замінені більш дешевими багатокочовими навантажувачами елеваторного типу.

У даному техніко-економічному обґрунтуванні, ми будемо розраховувати на більш несприятливий випадок, що обумовлює застосування саме автомобільного транспорту. Добутий з родовища фосфогіпс завантажується в прийомний бункер об'ємом 20м³ зі стрічковим ящиком живильником із шириною стрічки 1000 мм. Дозування потоку сировини виконується методом шибрування. Принципова схема цеху із виробництва фосфогіпсової радіаційно-захисної цегли представлена на рис. 2.

Дроблення і часткова дегідратація виконуються в шахтному млині ММТ-1300 продуктивністю 16-20 т/год з діаметром ротора 1300 мм і потужністю двигуна 150кВт із частотою обертання 960 об/хв. Оскільки вихідний матеріал у виді фосфогіпсу володіє добрим дробленням передбачається, що стійкість бив складе близько двох місяців.

Варто підкреслити, що всі машини, апарати і технологічні трубопроводи працюють в умовах агресивного середовища, тому вони повинні бути виготовлені з кислотостійких сталей.

Очищення повітряного потоку на першій стадії виконується в батареї з 8 циклонів діаметром 800 мм, а потім у мокрому гідроциклоні діаметром 1500 мм. Таке очищення дозволяє виділити 99,8% часток по вазі, що можна вважати задовільним. Вентилятор-димосос повинний мати наступні характеристики: продуктивність - 40 тис. м³/год, розрідження - 450 Па. У млин подаються розведені повітрям продукти згоряння палива (газу) з температурою 800°C під розрідженням 300-320 Па.

Після батареї циклонів фосфогіпс продовжує дегідратуватись в бункері об'ємом 30 м³ де його температура знижується до 100°C і нижче, а шлам мокрого циклона збирається в нижній його частині, відкля транспортується самопливом. З бункера гіпс шлюзовим живильником подається в лопатевий одновальний змішувач продуктивністю 16...20 т/год, де зачинається частково шламом мокрого циклона і технічною водою до вологості 20...22% при теоретичній вологості - 18,6%. Пресування виробів ведеться коліново-важільним пресом продуктивністю 5...7 тис. штук умовної цегли в годину, що відповідає продуктивності млина. Тиск пресування до 200 кг/см². Готові вироби пакуються на піддони автоматом-вкладальником і транспортуються автотранспортом на склад готової продукції, де твердіють протягом 2-х годин до транспортної міцності 30 кг/см². Навантаження автот-

ранспорту готової продукції здійснюється автотранспортом з вантажопідйомністю 1т. Передбачається можливість використання мобільних електропогрузчиків з кабельним живленням.

Усе технологічне устаткування працює під розрідженням, тому пилування не повинне мати місця.

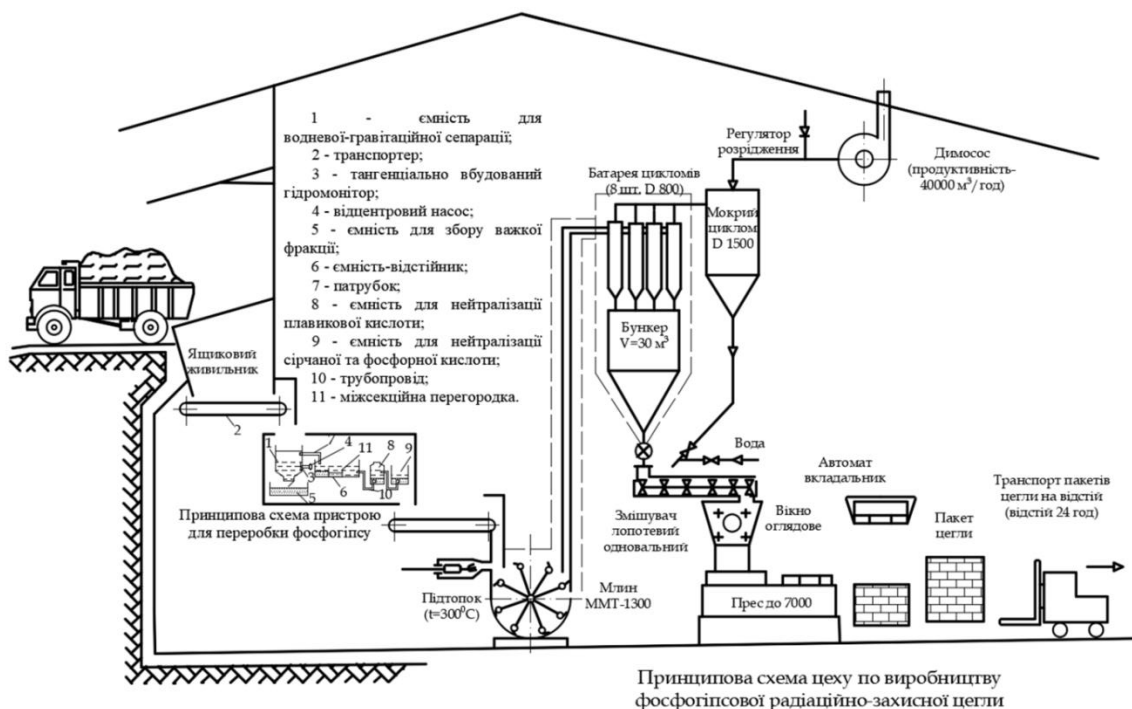


Рис. 2. Схема комплексної переробки відвалів фосфогіпсу з супутнім видобуванням рідкоземельних елементів

Для очищення вихідного струменя повітря від пар кислот необхідно після вентилятора-димососа встановити ректифікаційну колону або скруббер, у яких водою будуть поглинатися шкідливі пари. Передбачається відділення близько 1% кислот по вазі від ваги фосфогіпсу при їхньому вмісті 1,5%.

Напряга живильних мереж - 220/380 В. Загальна встановлена потужність не перевищить 400 кВт. Живлення електроенергією передбачається здійснити від наявних ліній електропередач хімзаводу без будівництва підстанції. Довжина кабельної лінії електропостачання до 300 м. Водопостачання організується також від існуючих мереж. Потреба у воді технічної до 15% ваги фосфогіпсу або 15000 м³ у рік. У добу буде споживатися технічної води 58,4 м³. Кількість питної води обчислюється як 0,5 м³ на одного працюючого. При розрахунковому числі працюючих 28 чоловік необхідно 14 м³ у добу. Вода гаряча надходить з існуючих мереж заводу. Теплопостачання виконується з існуючих мереж у вигляді пари. Можливо здійснювати теплопостачання робочих місць і елект-

рокалориферами. При цьому потужність електронагрівачів не перевищить 30 кВт. Рентабельність виробництва в 5,7 рази вище нормативної рентабельності. Прибуток від реалізації продукції складе 1383000 грн. в рік.

Висновки. Результатом багаторічного складування відходів від виробництва мінеральних добрив на ПАТ «Рівнеазот» є утворення відвалів фосфогіпсу, які становлять 15,2 млн. т та потребують постійного збільшення відведення територій для зберігання. На основі розглянутих сучасних напрямків використання та переробки техногенних родовищ фосфогіпсу встановлено, що раціональним є добування рідкоземельних елементів (ітрій, лантан, церій, плутоній, торій), а також виготовлення будівельних матеріалів для нежилых приміщень. В роботі проведений огляд технологій з комплексної переробки техногенних родовищ фосфогіпсу з виготовленням фосфогіпсової радіаційно-захисної цегли з супутнім видобуванням рідкоземельних металів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лычева М. А. Особенности инженерно- геологических условий формирования отвалов фосфогипса / М. А. Лычева // Научный вестник Московского Государственного Горного Университета. – 2011. – №3 (12). – С.53–58.
2. Жомирук Р.В. Дослідження процесу забруднення ґрунтів і ґрунтових вод відходами гірничого виробництва. Зб. наук. пр. "Геотехнічна механіка". - Дніпропетровськ: ІГТМ НАН України. - 2012.- Вип. №95. - С.133-140.
3. Malanchuk Z. Modeling the formation of high metal concentration zones in man-made deposits / Malanchuk Z., Korniyenko V., Malanchuk Ye., Soroka V., Vasylichuk O. Mining of mineral deposits. ISSN 2415-3435, 2018, pp. 76-84 DOI: 10.15407/mining12.02.076.
4. Malanchuk Z. Results of experimental studies of amber extraction by hydromechanical method in Ukraine / [Z. Malanchuk, V Korniyenko, Y. Malanchuk and other.]. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – pp. 24–28. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.72404>.
5. Malanchuk Z. Examining features of the process of heavy metals distribution in technogenic placers at hydraulic mining / Malanchuk Z., Malanchuk Ye., Korniyenko V., Ignatyuk I. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies ISSN

- 1729-3774, 2017, pp. 45-51 DOI:10.15587/1729-4061.2017.92638.
6. Khomenko O.Ye. Principles of rock pressure energy usage during underground mining of deposits / Khomenko, O.Ye., Sudakov, A.K., Malanchuk, Z.R., Malanchuk, Ye.Z. / Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, National Mining University of Ukraine, ISBN: 2071-2227, 2017, pp 34–43.
 7. Dychkovskiy R. O. Modeling of the disjunctive geological fault influence on the exploitation wells stability during underground coal gasification / [R. O. Dychkovskiy, V. H. Lozynskiy, Z. R. Malanchuk and other.]. // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2018. – pp. 1183–1197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.01.012>.
 8. Malanchuk Z. Physico-Mechanical and Chemical Characteristics of Amber / [Z. Malanchuk, V Moshynskiy, Y. Malanchuk and other.]. // Solid State Phenomena. – 2018. – pp. 80–89. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.277.80>.
 9. Naduty V. Research results proving the dependence of the copper concentrate amount recovered from basalt raw material on the electric separator field intensity / Naduty, V., Malanchuk, Z., Malanchuk, Y., Korniyenko, V. / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies ISSN 1729-3774, 2016, pp. 19-24 DOI: 10.15587/1729-4061.2016.79524.
 10. Маланчук З.Р. Результати досліджень видобутку бурштину гідромеханічним способом / З. Р. Маланчук, В. Я. Корнієнко, Е.З. Маланчук. Mining of Mineral Deposits, 11(1), 2017, 93-99. DOI: <http://doi.org/10.15407/mining11.01.093>.
 11. Saik P. Revisiting the underground gasification of coal reserves from contiguous seams / P. B. Saik, R. O. Dychkovskiy, V. H. Lozynskiy, Z. R. Malanchuk, Ye. Z. Malanchuk. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, №6, 2016, 60-66.
 12. Canovas C.R. Exploration of fertilizer industry wastes as potential source of critical raw materials/Journal of Cleaner Production Volume 143, 2017, Pages 497-505.

REFERENCES

1. Lycheva M. A Features of engineering and geological conditions for the formation of dumps of phosphogypsum / M. A Lychev // Scientific bulletin of the Moscow State Mining University. - 2011. - №. 3 (12). - p. 53-58.
2. Zhomyruk R. V. Investigation of the process of contamination of soils and groundwater by mining waste. Collection of Sciences. Ave "Geotechnical Mechanics". - Dnipropetrovsk: IGTM NAS of Ukraine. - 2012. - №95. - p.133-140.
10. Malanchuk Z. R. Results of studies on amber extraction by hydromechanical method / Z. R. Malanchuk, V. Ya. Korniyenko, E. Z. Malanchuk. Mining of Mineral Deposits, 11(1), 2017, 93-99. DOI: <http://doi.org/10.15407/mining11.01.093>.

Problems processing and extraction of rare earth metals from technogenic deposits of phosphogypsum

Z. R. Malanchuk, V. Ya. Korniyenko, O. Yu. Vasylchuk, V. V. Zaiets

Abstract. The article contains materials research to address the problem of environmental management for the use of man-made waste phosphogypsum. The complex processing of phosphogypsum with the associated extraction of rare earth metals is offered. The feasibility study is presented, which is aimed at obtaining a basic scheme shop for the production of phosphogypsum radiation-protective bricks. Brick is made from raw materials after the extraction of rare earth metals. The article describes the necessary equipment and basic technical parameters for ensuring the technological process. It has been established that this production will be cost-effective and significantly reduce the negative impact on the environment.

Keywords: *phosphogypsum dumps, rare earth metals, radiation-protective brick, utilization of waste, phosphoric acid.*