

УДК 001.92.37

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

А. М. Касимов

Доктор технических наук, профессор, академик ЕАПН, академик УЕАН,
заведующий лабораторией*

Е. Е. Решта

Аспирант*

*Лаборатория систем и методов обращения

с промышленными отходами и выбросами в атмосферу

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем
ул. Бакулина, 6, г. Харьков, Украина, 61166

Контактный тел.: (057) 702-07-37

E-mail: ecolab25@niiep.kharkov.ua

Розглянуто типові проблеми, пов'язані з довготривалим впливом великих накопичувачів відходів в промузлі «Армянськ — Красноперекопськ» на території АРК підприємства «Кримський титан».

Ключові слова: відходи виробництва, шлами, фосфогіпс, токсичність.

Рассмотрены типичные проблемы, связанные с длительным действием крупных накопителей отходов в промузле «Армянск — Красноперекопск» на территории АРК предприятия «Крымский титан».

Ключевые слова: тходы производства, шламы, фосфогипс, токсичность.

Discuss the typical problems associated with long-term effect of large-scale storage of waste in the center's «The Armenian — Krasnoperekopsk» in the ARC Enterprise «Crimean Titan».

Keywords: production wastes, sludges, phosphogypsum, toxicity.

Введение

В конце XX и начале XXI в.в. ускоренное развитие химической промышленности Украины на основе концепции экстенсивного производства привело к образованию крупнотоннажных промышленных отходов (ПО), накапливаемых в отвалах, терриконах, шламонакопителях (ШН). По мере развития и проявления отрицательных эффектов ШН проблема их экологического воздействия становится все более актуальной.

Накопители жидких отходов и шламов представляют собой источник серьезного гидродинамического воздействия на ОПС, приводя к изменению уровня подземных вод, что вызывает отрицательные явления в седиментной зоне. Фильтрационные потери из ШН могут привести к изменению состава подземных вод, что в дальнейшем представляет потенциальную угрозу для водозаборов в прилегающей зоне.

1. Отходы, образующиеся на предприятии «Крымский титан»

Компания «Крымский титан» расположена на равнинной части перешейка, соединяющего полуостров Крым с материковой частью Украины.

В результате производственной деятельности «Крымский титан» образуются отходы.

Фосфогипс (ФГ) — отход производства минеральных удобрений, пожаро и взрывобезопасен, малотоксичен, IV класса опасности (КО), пастообразный продукт серого

цвета, объем накопления в настоящее время — 612092 т, гигроскопичен, слеживается, плотность — 1,2 г/см³, содержание основных компонентов, % масс: CaSO₄ — 93, P — 0,1, влажность — 39,8. Гидроудаленный ФГ размещается в фосфогипсохранилище. Обезвреживание кислых отходов производят нейтрализацией.

Образование ФГ в количестве 2,5 т на 1 т аммофоса при существующем процессе работы на апатитовом концентрате является рациональным. Но утилизация его в количестве 4,9 % объема образования — неэффективно и требует решений по утилизации (обезвреживанию) уже накопленных отходов и снижению объемов образования ФГ на единицу выпускаемого аммофоса.

С целью дальнейшей эксплуатации фосфогипсохранилища и предотвращения загрязнения ОПС, предусмотрены мероприятия: наращивание ограждающих дамб на высоту 2–3 м, прокладка дренажной траншеи с трех сторон фосфогипсохранилища. Расчетный срок эксплуатации фосфогипсохранилища — до 2027 г.

Пиритные огарки — отход сернокислотного производства при использовании в качестве сырья серного колчедана, размещен в огарконакопителе. В настоящее время огарконакопитель служит промежуточной емкостью для отвода стоков гидроудаленного ФГ. В огарконакопителе хранится 349900 т огарков.

Гидролизная кислота — отход производства двуокиси титана, токсична, раздражает кожу, класс опасности — 2, объем накопления отхода на 1.12.02 г. — 704253 т. Состав данного отхода: железо — 2,88 %, титан — 0,41 %, серная кислота — 18,99 %. Отход частично утилизируется на предприятии в цехах «Титан-1», «Титан-2» и «Аммофос».

Остальной объем сбрасывается в кислотонакопитель. Физическое состояние отхода — суспензия (шлам). Газообразные выбросы при сбросе шлама отсутствуют.

Мониторинг качества подземных вод ведется через специальную сеть скважин, качества поверхностных вод — по 6 постам, качества почв — по 25 точкам. Ежемесячно проводятся замеры уровня жидкости в КН, отбор проб и определение концентрации серной кислоты. Анализ содержимого КН производится ежеквартально. Сравнительный анализ фактических и проектных показателей КН приведен в табл. 1.

Таблица 1

Показатель	Проект	Факт на 2004 г.
Объем жидкости в КН	54 млн м ³	15366,0 тыс. м ³
Площадь зеркала	43 км ²	35,735 км ²
Уровень	2,0 м	1,34 м
Концентрация серной кислоты, макс.	12 % масс.	4,9 % масс.

Промывная кислота — отход производства серной кислоты (класс опасности 2); объем накопления — 3909 т, имеет темно-зеленый цвет, плотность 1,2 г/см³, содержание компонентов, % масс.: шлам — 0,7, H₂SO₄ — 20, H₂O — 79,3.

Фосфогипсохранилище площадью 25 га представляет собой место удаления отходов открытого типа, углубленное в землю, наливное, специально построенное, с устройством дренажного стока в период атмосферных осадков.

Кислотонакопитель (КН) является областью, разгрузки всех водоносных горизонтов, а также сборником всех сточных вод предприятия. Изоляционный экран на дне отсутствует, образован естественный экран в виде корки ярозита. Общая площадь водного зеркала при нормальном уровне — 43 км². Допустимый уровень +2—2,2 м (абс. отг.). Предназначен для приема промстоков предприятия, содержащих: гидролизную и промывную кислоту, черный шлам, железный купорос, сернокислый натрий.

Усредненный состав промстоков в общем коллекторе: pH среды — 1,25, свободная кислота — 1,12 %, сухой остаток — 75 г/дм³, хлориды — 1,25 г/дм³, сульфаты — 14,6 г/дм³, фтор-ион — 1,9 мг/дм³, Fe(II) — 3200 мг/дм³, As — 0,025 мг/дм³, P₂O₅ — 4,2 мг/дм³, TiO₂ — 1100 мг/дм³. Состав промстоков не нормируется и зависит от объема выпускаемой продукции, стоков других предприятий региона и хозяйственных стоков г. Армянска, сбрасываемых в последние годы без очистки.

В формировании сложившейся ситуации, приводящей к усложнению экологической обстановки в присивашском промузле «Армянск — Краснопереконск» является производственная деятельность предприятий, действующих по устаревшим технологическим схемам, в которых предусмотрен выброс и сброс в ОПС значительных количеств разнообразных ПО производства, длившихся с момента формирования промузла более 30 лет.

Экономико-экологические приоритеты мало отразились на хозяйственной деятельности предприятий. За последние 10 лет вредные выбросы в окружающую среду несколько сократились, однако это произошло в основ-

ном за счет сокращения объемов производства, а также активной природоохранной деятельности предприятия «Крымский титан».

Недостаточное внимание, уделяемое одному из перспективных путей — утилизации ПО, привело в середине 90-х г.г. XX в. к кризисным явлениям предприятия «Крымский титан», являющаяся владельцем КН не может мириться с размещением в нем различных, не принадлежащих ей отходов, сброс которых не предусмотрен проектом КН.

Это связано с регистрацией силами предприятия «Крымский титан» отрицательных эффектов при сбросе сторонних отходов, а также длительных негативных косвенных последствий после их сброса. Предприятие «Крымский титан» опасается, что дальнейший сброс отходов, не предусмотренных проектом КН, приведет к выходу последнего из строя, усилению загрязнения воздуха и подземных вод, в т.ч. в районе водозабора г. Армянск.

Очевидно, что компоненты нештатных сбросов, производимые в КН, взаимодействуют между собой с образованием новых веществ, в том числе гораздо более опасных, чем исходные. Постепенный рост концентрации галогенидов (хлоридов, бромидов) в КН неизбежно будет приводить к изменению состава атмосферного воздуха вблизи КН.

При дальнейшем анализе сложившейся ситуации и прогнозе последующих явлений в районе КН особое внимание следует уделить концентрациям в стоках галогенидов и содержанию в КН основных классов органических веществ, в т.ч. ароматических производных.

Для определения видов воздействия КН на ОПС необходимо знание конкретных условий и определенного типового воздействия возможных источников [3].

Индикаторами техногенного воздействия являются конкретные показатели влияния источника на объект с повышенной контрастностью при простоте определения, которые характеризуют максимальные геохимические и др. аномалии и наносимый ущерб ОПС.

Индикаторами пылегазового воздействия в районе размещения КН могут служить пылевыведения с химсоставом твердой фазы размещаемых в КН суспензий, с учетом содержания тяжелых металлов, соединения из состава реагентов, используемых при обогащении руд, водоподготовке и т.п. На предприятии «Крымский титан» проводится мониторинг концентраций наиболее опасных компонентов (в т.ч. F, As и др.) в почвенном слое вокруг промплощадки и КН.

Индикаторами воздействия при гидродинамическом и гидрохимическом влиянии КН на ОПС служат концентрации ионов тяжелых и редких металлов (ТРМ), входящих в состав складированных суспензий; pH растворов, фильтрующихся в почву и грунтовые воды в контуре нарушения окружающей среды; изменение состава поверхностных стоков, содержание и химический состав взвешенных веществ в поверхностных водоемах в районе размещения КН.

Для Исходненского водозабора, используемого предприятием «Крымский титан», индикаторами фильтрационного проникновения вод КН выбрана общая минерализация питьевой воды. В сложившейся ситуации значение pH не может быть индикатором, т.к. карбонизированные грунты могут частично нейтрализовать кислотный компонент фильтрующихся растворов.

2. Влияние отходов химической промышленности на окружающую среду

Химическая промышленность потребляет большое количество сырья, воды, энергии, и при этом характерна чрезвычайная разнообразность ПО, которая занимает 4 место среди отраслей, существенно загрязняющих ОПС.

Нагрузка специфическими веществами на атмосферный воздух, водоемы, почву зависит от вида химических производств, их мощности и степени сосредоточения.

Эксплуатация химических предприятий обычно сопровождается химическим загрязнением грунтовых вод. При неблагоприятных эколого-гидрогеологических условиях это загрязнение может охватывать площади до нескольких тысяч квадратных километров.

Загрязнение ОПС химической промышленностью является причиной ухудшения состояния здоровья населения.

Проведенный в 2003–2005 годах анализ заболеваемости населения свидетельствует о том, что в городах выявлены высокие уровни заболеваемости болезнями крови, кроветворных органов, отдельные нарушения иммунной системы, болезни эндокринной и нервной систем. У детей, отмечались наиболее высокие уровни таких заболеваний, как аллергический ринит, бронхиальная астма, болезни периферической нервной системы, ожирение и др. Здесь же наблюдаются и максимально высокие уровни развития врожденных аномалий и хромосомных нарушений.

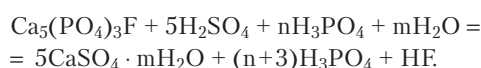
Предприятия химической промышленности являются источниками многокомпонентных выбросов в окружающую среду химических примесей (контаминантов) I – II – III – IV классов опасности.

В атмосферном воздухе городов, наряду с выбросами, типичными для большинства городов (азота оксид и диоксид, углерода оксид, серы диоксид, формальдегид, сажа, взвешенные вещества), содержатся специфические для вида химической промышленности вещества.

Например, цех сернокислотного производства ГАК «Титан» выбрасывает такие вещества, т/год: SO₂ – 3474; H₂SO₄ – 144; NO₂ – 1,046; CO – 3,6; S – 98,5; сажа – 0,065.

Химическая промышленность относится к «многоотходным» отраслям промышленного производства. Готовая продукция химической промышленности по массе составляет незначительную долю исходного сырья, поступающего в производственный цикл. Во многих химических производствах расходные коэффициенты сырья и материалов на 1 т целевого продукта составляют 3–4 т, превышая в ряде процессов 5–6 т. Основную массу отходов химических производств составляют неорганические отходы – вскрышные породы, хвосты флотации, фосфогипс, пиритные огарки, галитные отходы, осадки и шламы водоочистных сооружений и ряд других твердых продуктов. В настоящее время общее количество вскрышных пород превысило сотни млн т.

В основе производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) лежат два одновременно протекающих процесса: растворение фосфатного сырья в смеси серной и фосфорной (образующейся в процессе) кислот и кристаллизации сульфата кальция. Реакция растворения фторапатита в смеси этих кислот в общем случае имеет вид:



В зависимости от физико-химических параметров ведения технологического процесса сульфат кальция может осаждаться в виде дигидрата CaSO₄ · 2H₂O, полугидрата CaSO₄ · 0,5H₂O или ангидрита CaSO₄. Модификация кристаллов сульфата кальция определяет в целом технологический процесс получения экстракционной фосфорной кислоты: дигидратный, полугидратный или ангидритный (одноступенчатые), дигидратно-полугидратный или полугидратно-дигидратный (двухступенчатые) [1].

На Украине и за рубежом наиболее распространен дигидратный режим с образованием двухводного ФГ. Для этого режима не требуется применения более высоких температур по сравнению с полугидратным, который к тому же нестабилен.

Длительное время пробеле использования ФГ не уделяли должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого ФГ; его транспортирование в накопители и хранение связаны с большими капвложениями и эксплуатационными затратами. В то же время эксплуатируемые месторождения природного гипса практически выработаны, а разработка новых требует больших капвложений и отвода значительных площадей пахотных земель [2].

3. Основные физико-химические характеристики ФГ из шламонакопителей

Для изучения основных физико-химических характеристик ФГ из шламонакопителей авторами определены основные физико-химические характеристики ФГ предприятия «Крымский титан» были отобраны представительные пробы. После исследования отобранных образцов, был установлен химический состав отходов ФГ из ШН (табл. 2). В табл. 3 указано содержание обнаруженных водорастворимых компонентов в образцах.

Для ФГ характерна повышенная кислотность – pH водной вытяжки гидроудаленного ФГ в среднем составляет 2,8–3,3. Это обусловлено присутствием водорастворимых соединений фтора (H₂SiF₆, Na₂SiF₆, K₂SiF₆, HF), неотмытой фосфорной кислоты и ее солей, серной кислоты. В нем также содержатся примеси ТРМ (Cu, Pb, Cd, Cr), оксиды Na, K, Mg, сульфаты алюминия, железа, редкоземельных элементов (РЗЭ), хлориды. Содержание РЗЭ может достигать 1 % от массы ФГ, причем до 90 % из них относится к элементам церевой группы.

Повышенная кислотность создает благоприятные условия для миграции металлов, которые при таких значениях pH находятся в виде ионов или образуют растворимые гидроксокомплексы. Кроме того, Cu, Cr, Fe (III), Fe (II), Cd, Pb способны образовывать растворимые хлорсодержащие комплексы, причем последние три – даже в нейтральной и слабощелочной среде.

Таблица 2

Химический состав фосфогипса предприятия «Крымский титан» (усредненные воздушно-сухие образцы), % масс.

№ образца	Компоненты						Влага гигроскоп.
	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	CuO	P ₂ O ₅	
1	45,7	28,5	0,3	0,1	3,4 · 10 ⁻³	2,6	15,2
2	46,8	31,5	0,1	0,1	1,8 · 10 ⁻³	1,7	15,4
3	47,9	27,3	Не обн.	< 0,1	1,5 · 10 ⁻³	1,7	12,5
4	41,3	30,1	0,05	0,3	3,2 · 10 ⁻³	2,1	15,5

Таблица 3

Результаты анализа проб ФГ предприятия «Крымский титан» на содержание растворимых соединений, % масс.

№ образца	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	pH водной вытяжки
1	0,475	0,028	0,511	1,22	0,002	2,91
2	0,756	0,040	0,149	1,06	0,002	3,30
3	0,742	—	0,130	1,22	0,003	4,03
4	0,665	0,004	0,254	1,07	0,003	2,80
среднее	0,66	0,18	0,25	1,16	0,0025	3,26

В зависимости от минералогического состава исходные фосфаты обладают большей или меньшей скоростью разложения в условиях получения ЭФК. В исходном сырье могут присутствовать примеси, радиоактивные элементы, сульфат кадмия и др. Содержание радиоактивных элементов и ТРМ в фосфогипсе находится в прямой зависимости от их содержания в фосфатном сырье.

ФГ — полидисперсный материал серо-белого цвета, представлен комками, слагающимися в рыхлую массу с межкомковыми пустотами. В высушенном виде это мелкодисперсный порошок.

Гранулометрический состав по данным ситового анализа: преобладающая фракция размером 1,6–0,4 и 0,16–0,1 мм. Содержание фракций меньше 50 мк 2–3 %.

Зерновой состав ФГ, после пятимесячного хранения на открытой площадке представлен в табл. 4.

Таблица 4

Фракционный состав ФГ, после 5-месячного хранения на открытой площадке, %

Частные остатки на ситах, №					Выход частиц через сито № 006
02	016	010	009	006	
7,0	2,93	7,4	14,8	12	55,87

Как видно из таблицы в ФГ большая часть частиц имеет размер менее 60 мкм. ФГ в основном состоит из кристаллов гипса преимущественно таблитчатого и призматического габитуса (рис. 1, 2). Их размеры варьируют от 0,1 до 0,5 мм, преобладают 0,1 и 0,4 мм.

При нагревании ФГ начинает терять кристаллизационную воду. При 150 °С интенсивность дифракционных максимумов двуводного гипса уменьшается, появляются новые линии 5,96; 2,97; 2,78; 1,83; 1,68; 1,65Å, отвечающие полуводному сульфату кальция. При температуре



Рис. 1. Кристаллическая структура фосфогипса

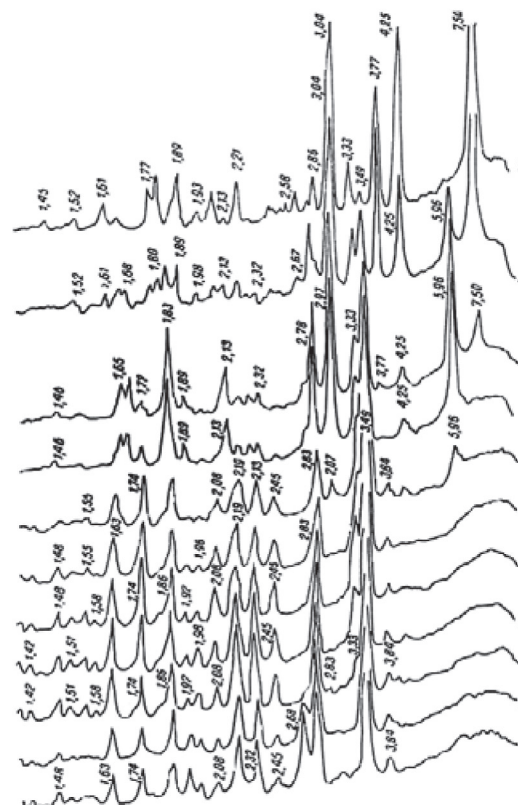


Рис. 2. Рентгенограмма фосфогипса (1 — необожженного; 2 — обожженного при 150; 3 — 170; 4 — 200; 5 — 500; 6 — 600; 7 — 700; 8 — 1000; 9 — 1200; 10 — 1300; 11 — 1400 °С)

нагрева 200 °С двуводный гипс в составе ФГ переходит в полуводный и частично в ангидрит. При 250 °С и выше интенсивность линий полуводного гипса начинает сильно уменьшаться. С повышением температуры обжига до 400 °С и выше появляются более интенсивные линии ангидрита. При температуре 1250 °С и выше линия кварца исчезает, что свидетельствует о взаимодействии SiO с CaO с образованием силиката кальция (6,82). При 1300 и 1400 °С, кроме ангидритовых, наблюдается линия 2,68Å, соответствующая твердому раствору силикофосфата кальция [33].

Удельная поверхность ФГ определенная методом воздухопроницаемости, колеблется от 3100 до 3800 см²/г.

Плотность после предварительного измельчения и просеивания составляет — 1,2 г/см³, а плотность ФГ составляет 2,32–2,34 г/см³.

Насыпная плотность ФГ является величиной переменной и зависит от влажности, фракционного состава и степени уплотнения. Угол естественного откоса в покое при влажности W_{общ} = 40–44 % составляет 50–55° к горизонтали что свидетельствует об относительно низкой подвижности частиц. ФГ обладает большими силами сцепления частиц, что приводит к образованию комьев и статических сводов над выходным отверстием бункеров и затрудняет его истечение.

По своей структуре он относится к связующим материалам. В условиях длительного хранения ФГ в неподвижном состоянии он слеживается. Это создает большие трудности при отгрузке отвалного ФГ и при его дозировании. Он проявляет тиксотропные свойства, т. е. способен

разжижаться при механических воздействиях (вибрации, встряхивании и т. д.). Имеет свойства сжиматься. При его сжатии происходит уменьшение пористости.

ФГ относится к очень влагоемким материалам, полная влагоемкость составляет примерно 65 %, максимальная молекулярная влагоемкость равна 15–17 % и характеризует способность удерживать в себе влагу силами молекулярного сцепления между частицами фосфогипса и воды [6].

ФГ зависит от влажности, плотности его упаковки и температуры может смерзаться. Свободно насыпанный материал не смерзается даже при температуре -30°C . Повышение плотности упаковки резко увеличивает смерзаемость ФГ. При температуре воздуха выше -4°C ФГ не смерзается. Влажный проявляет большую коррозионную активность.

4. Мероприятия по улучшению экологической обстановки в районе промузла

Конкретные краткосрочные мероприятия, направленные на немедленное улучшение экологической обстановки в районе промузла:

- исследования по утилизации ПО предприятий региона;
- исследования по обезвреживанию сточных вод, направляемых в КН;
- полное исследование состава воды Исходненского водозабора с испытаниями на мутагенную и канцерогенную активность.

Краткосрочные мероприятия включают немедленное прекращение непредусмотренных сбросов различных

концентрированных отходов в КН предприятия «Крымский титан». Силами заинтересованных сторон должен быть составлен план мероприятий по обустройству и рекультивации на современном уровне мест накопления/захоронения отходов. Этим работам должен предшествовать комплексный анализ имеющихся результатов инвентаризации и паспортов ПО и ТО всех предприятий, мест их размещения и захоронения.

Финансирование для ее проведения может быть обеспечено из паевых средств предприятий региона и использования части отчислений указанных предприятий в природоохранные фонды АР Крым.

Крупномасштабные мероприятия:

- разработка комплекса организационных и законодательных мер республиканского и регионального уровней, направленных на улучшение эколого-экономического, социального и санитарного состояния градообразующих предприятий и населения городов и поселков региона;
- выделение крупных материально-технических и финансовых средств из республиканского и государственного бюджетов для выполнения соответствующих эколого-экономических и социальных программ;
- исследование состояния атмосферного воздуха в г. Армянск с оценкой суммарного воздействия выбросов всех предприятий на население г. г. Армянск и Красноперекоск с учетом данных наблюдения постов ГГМС и исследований состава веществ, испаряющихся с поверхности КН. Последний может существенно отличаться от проектных данных, в результате практики сброса смешанных стоков, непредусмотренного состава;
- разработка комплекса мероприятий по сокращению объема стоков, размещаемых в КН.

Литература

1. Киевский М. И. Безотходные технологические схемы химических производств [Текст] / М. И. Киевский и др. — К. : Техника, 1987. — 169 с.
2. Фосфогипс и его исследование [Текст] / под ред. Эвенчика С. Д., Новикова А. А. — М. : Химия, 1990.
3. Парфенов О. Г. Фосфорсодержащие удобрения и экология [Текст] / О. Г. Парфенов. — Новосибирск : изд. ГПНТБ СОАН СССР, 1990. — С. 80–86.
4. Ахмедов М. А. Фосфогипс. Исследование и применение [Текст] / Т. А. Атакузиев. — Ташкент : изд. «Фан», 1980. — 299 с.