

УДК 001.92.37

А. М. КАСИМОВ, докт. техн. наук, профессор,

О. Е. ЛЕОНОВА, научный сотрудник, **В. П. МИНЯЙЛО**, научный сотрудник

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, г. Харьков

Ю. А. КОНОНОВ, начальник Государственного управления экологии и природных ресурсов в Луганской обл., г. Луганск

УТИЛИЗАЦИЯ ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Рассмотрена проблема накопления крупнотоннажных отходов химической промышленности и пути их утилизации. Авторами предложена перспективная эколого-экономически целесообразная технология утилизации фосфогипса – отхода предприятий по производству минеральных удобрений, которая поможет решить проблему накопления отходов в окружающей среде и получить товарную продукцию для стройиндустрии.

отвал, крупнотоннажные отходы, накопление токсичных отходов, загрязнение окружающей среды, гипсовые вяжущие, утилизация фосфогипса, кондиционирование фосфогипса, малоотходная технология, снижение влияния на экосферу

Одной из основных причин глобального экологического кризиса являются нарастающие объемы накопления промышленных отходов, поступающих в окружающую среду. Это приводит к обострению кризисного состояния региональных экосистем и биосферы в целом.

В Украине из-за малых объемов утилизации промышленных отходов их основная масса складывается в отвалах, терриконах, накопителях, хвосто- и шламохранилищах, прудах-отстойниках, свалках. Места складирования являются источниками загрязнения окружающей среды.

В Украине обостряются экологические проблемы, связанные с накоплением токсичных отходов, наиболее опасные из которых содержат тяжелые металлы, нефтешламы, непригодные к использованию пестициды и ядохимикаты.

По статистическим данным (Госкомстат Украины) объем производства и накопления токсичных отходов в Украине значительно превышает показатели других стран Европы (рис. 1–3), однако это объясняется разными стандартами отнесения отходов к категории опасных (токсичных). Проблема опасных отходов заключается в том, что в развитых странах создана и эффективно работает инфраструктура обращения с отходами, которая в Украине практически отсутствует, и ее создание только начинается. Опасные промышленные отходы содержат токсические вещества, которые пря-

мо или косвенно наносят вред здоровью людей, подавляют жизнеспособность животных и растений, приводят к необратимым неблагоприятным сдвигам в экосфере. Хранилища отходов ухудшают природные ландшафты, загрязняют атмосферный воздух, почвы, поверхностные и подземные воды.

Работа предприятий по производству минеральных удобрений сопровождается образованием крупнотоннажных отходов, объем которых на территории Украины достигает десятков миллионов тонн. Отходы занимают

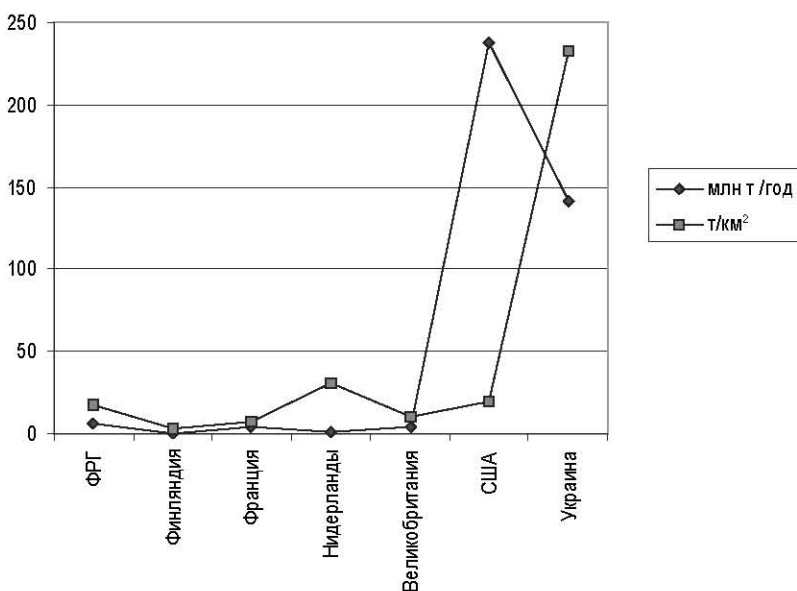


Рис. 1. Образование и накопление токсичных промышленных отходов в Украине и других странах



значительные площади земель, пригодных для ведения сельскохозяйственных работ, оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду. Утилизация крупнотоннажных промышленных отходов – одна из наиболее актуальных экологических проблем Украины [1].

Основным источником загрязнения окружающей среды в районах размещения производств минеральных удобрений на территории Украины (в городах: Армянск, Сумы, Ровно) является фосфогипс. При сернокислотном методе вскрытия апатитового концентрата на 1 т H_3PO_4 в зависимости от сырья и принятой технологии образуется 4,3–5,8 т фосфогипса. Производство минеральных удобрений является источником поступления в окружающую среду комплекса сопутствующих элементов (фтор, тяжелые металлы, ванадий, РЗЭ).

Фосфогипс в высушенном виде – мелкодисперсный влажный порошок. После подсушки становится сыпучим, обладает склонностью к образованию комьев. В условиях длительного хранения слеживается. Это создает большие трудности при отгрузке отвального фосфогипса и его дозировании при переработке. Фосфогипс проявляет тиксотропные свойства, т. е. способен разжижаться при механических воздействиях (вибрации, перемешивании, встряхивании). Содержание радиоактивных элементов и тяжелых металлов зависит от их концентрации в фосфатном сырье.

Среднее содержание фторидов в зависимости от исходного сырья составляет 0,05–0,4 %, влажность – от 30 до 40 %. Радиоактивность фосфогипса следует измерять и учитывать в каждом конкретном случае при выборе места складирования и для определения возможностей его использования. Влажный фосфогипс, особенно свежесформованный, проявляет большую коррозионную активность.

Проблемы использования фосфогипса становятся все более актуальными по многим причинам:

- длительное время проблеме утилизации фосфогипса не уделялось должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого фосфогипса;
- транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение в них связано с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами;
- для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади земель, ресурсы которых к настоящему времени исчерпаны;
- хранение фосфогипса в старых отвалах, даже при правильной эксплуатации, наносит вред окружающей среде.

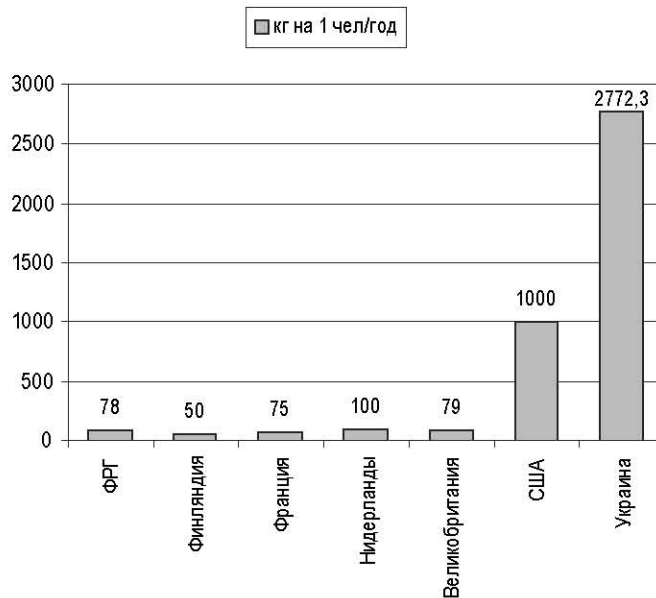


Рис. 2. Относительные показатели образования токсичных отходов в Украине и других странах



Рис. 3. Диаграмма накопления отходов I–III классов опасности в Украине

При сухом складировании фосфогипса (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 10 г фтора на 1 т фосфогипса; примерно 10 % фтора вымываются атмосферными осадками [2].

Фосфогипс должен складироваться в специально оборудованных хранилищах, максимально изолированных от водных объектов. Перед укладкой в хранилище он должен быть нейтрализован известковым молоком.

В странах СНГ фосфогипс хранится только в отвалах. Фосфогипс в отвалы транспортируют несколькими способами (ленточными конвейерами, гидротранспортом и др.). В настоящее время наиболее надежным спо-

собом считается гидротранспорт, который используется и в Украине.

При выборе способа удаления и хранения фосфогипса учитывают конкретные условия предприятия:

- мощность производства, количество удаляемого фосфогипса;
- удаленность цеха экстракции до места складирования фосфогипса;
- наличие непригодных для другого использования земель и их рельеф;
- климатические условия;
- геологические и гидрогеологические условия на площадке складирования фосфогипса.

Использование фосфогипса в качестве вторичного сырья вместо природного гипса дает возможность решить значительную часть экологических проблем производства минеральных удобрений. Особый интерес фосфогипс представляет для районов, где отсутствует природное гипсовое сырье, а также для заводов стройматериалов, расположенных вблизи химических предприятий, имеющих значительное количество этих отходов.

В первую очередь необходимо удаление или сведение к минимуму соединений, содержащих P_2O_5 ; а также снижение содержания радиоактивных соединений.

Фосфогипс в сельском хозяйстве использовался в чистом виде для гипсования солонцовых почв в смеси с пылевидными известковыми материалами для химической мелиорации кислых почв. Однако использование фосфогипса в сельском хозяйстве в последние годы уменьшилось из-за сокращения государственных программ рекультивации земель, а также изменения состава сырья для производства фосфорных удобрений, что вызвало ухудшение качества фосфогипса.

Фосфогипс целесообразно применять в производстве гипсовых вяжущих и изделий на их основе, а также в цементной промышленности. Для получения вяжущих на его основе необходима дегидратация до полугидрата сульфата кальция или ангидрита, которую проводят преимущественно при 110–200 °С.

Помимо перечисленных особенностей фосфогипс содержит водорастворимые примеси, что усложняет схемы переработки отходов (промывка, нейтрализация и т. д.) по сравнению с переработкой природного гипсового камня. В свежем фосфогипсе после промывки на фильтрах цеха экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) остается от 0,5 % до 1,5 % водорастворимого P_2O_5 ; примерно 0,3–0,4 % P_2O_5 в виде гидрофосфат-иона (HPO_4^{2-}) находятся в соосажденном виде – в структуре дигидрата. Это требует кондиционирования фосфогипса перед применением.

Применение фосфогипса как минерализатора в цементной промышленности способствует улучшению процесса обжига, снижению расхода топлива, повышению производительности печей и качества клинкера, увеличению срока службы футеровки цементных печей [3]. Известно, что присутствующие в фосфогипсе следы свободных фосфорной и серной кислот, растворимых солей замедляют твердение и снижают прочность вяжущих.

В зависимости от условий получения и свойств гипсовые вяжущие подразделяются на обжиговые и автоклавные.

Обжиговые (низкотемпературные) гипсовые вяжущие получают тепловой обработкой сырья преимущественно при 110–170 °С и атмосферном давлении с отщеплением кристаллизационной воды в парообразном состоянии.

Автоклавные гипсовые вяжущие изготавливают тепловой обработкой сырья при 120–150 °С под избыточным давлением 0,13–0,4 МПа. Отщепление кристаллизационной воды из гипса проходит в виде жидкой фазы.

Автоклавная переработка фосфогипса не требует удаления содержащейся в исходном фосфогипсе свободной и кристаллизационной воды. Испарять необходимо только воду, остающуюся после фильтрации продукта автоклавной обработки, что значительно меньше, чем при обжиговых способах переработки фосфогипса.

Одним из путей увеличения объемов применения гипсовых вяжущих и, соответственно, объемов утилизации фосфогипса является получение вяжущих, пригодных для изготовления материалов и изделий, продолжительное время устойчивых во влажных условиях эксплуатации, в том числе и при переменном замораживании и оттаивании. К таким изделиям относятся: стеновые панели, смеси для устройства монолитных оснований полов, тампонирувания нефтяных и газовых скважин и других целей.

Использование отходов фосфогипса в производстве изделий и материалов строительной индустрии и для получения строительного гипса является одним из наиболее перспективных направлений в утилизации наиболее массового вида отходов предприятия. Однако ряд требований к гипсу для строительных материалов ограничивает возможности применения подобного вида отходов.

В УкрНИИЭП разработана принципиальная технологическая схема узла кондиционирования фосфогипса. Для кондиционирования отходов лежалого фосфогипса следует применять известковое молоко с концентрацией извести в пересчете на CaO (100 г/дм³), приготовленное из извести строительной (по ГОСТ 9179–77, содержание с суммой CaO + MgO – не менее 80 %).

Количество извести, необходимой для кондиционирования лежалого фосфогипса, невелико – в среднем,

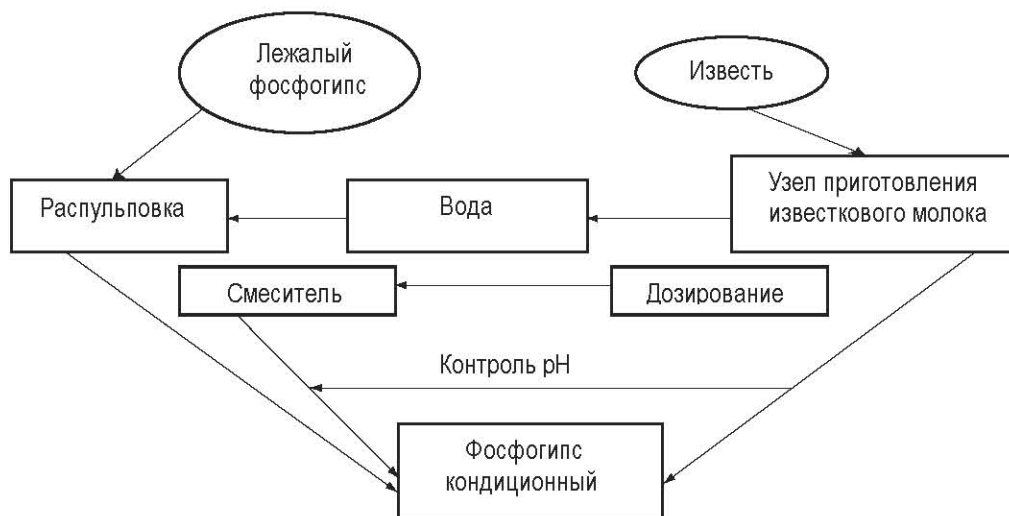


Рис. 4. Схема узла кондиционирования фосфогипса

исходя из анализов исходного фосфогипса, оно не превышает 0,05 % масс. Поэтому наиболее перспективным представляется кондиционирование фосфогипса не в виде отдельной стадии, а непосредственно вслед за его образованием в конце технологической цепочки основного производства. Возможно также осуществление двух параллельных путей кондиционирования – при образовании отходов и для переработки лежалого фосфогипса [4].

При нейтрализации или дополнительной обработке эти крупнотоннажные отходы могут быть применены в различных отраслях народного хозяйства, что позволит:

- уменьшить количество образования данных отходов;
- сократить содержание отходов в хранилищах;
- удешевить производство фосфогипса;
- применять малоотходное производство;
- снизить его негативное влияние на поверхностные и подземные воды, почву.

В УкрНИИЭП разработано несколько технологических схем переработки лежалого фосфогипса для производства стеновых панелей, сухих гипсовых строительных смесей, гипсовых вяжущих. Проектная мощность производства разработанных процессов составляет 10–20 тыс. м³/год; срок окупаемости – 2–3 года [4].

Розглянута проблема накоплення багатотоннажних відходів хімічної промисловості та шляхи їх утилізації. Авторами запропонована перспективна екологічно доцільна технологія утилізації фосфогіпсу – відходу підприємств з виробництва мінеральних добрив, яка допоможе вирішити проблему накоплення відходів у навколишньому середовищі та отримати товарну продукцію для будівельної індустрії.

Изученные физико-химические свойства фосфогипса и разработанные аппаратурно-технологические схемы позволили оценить возможность применения данных отходов производства для получения строительных изделий. Это, в свою очередь, поможет решить проблему крупнотоннажных отходов на предприятиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Парфенов О. Г. Фосфорсодержащие удобрения и экология. – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО АН СССР, 1990. – С. 80–86.
2. Фосфогипс и его исследование. / Под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Новикова. – М.: Химия, 1990. – 236 с.
3. Киевский М. И. и др. / Безотходные технологические схемы химических производств. – К.: Техника, 1987. – 121 с.
4. Касимов А. М., Леонова О. Е. Переработка фосфогипса для предприятий стройиндустрии. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2004. – № 6. – С. 207–209.

Поступила в редакцию 30.11.06

The problem of large-tonnage wastes accumulation of chemical industry and ways of their recovery are considered. Authors have proposed perspective ecological & economically expedient recovery technology of phosphogypsum – a waste product of fertilizer production, which can help to solve a problem of wastes accumulation in an environment and to obtain commodity output for manufacturing construction materials.