

УДК 631.445.53:631.619

**М.С. МАЛЬОВАНИЙ**, докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри, **Б.С. СВИДОВИЙ**, аспірант

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

**Л.І. МАРЧЕНКО**, канд. техн. наук, доцент, **С.Б. БОЛЬШАНИНА**, канд. техн. наук, доцент

Сумський державний університет, м. Суми

**М.М. ТИМОШЕНКО**, канд. техн. наук, доцент

Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, м. Київ

## ШЛЯХИ УНИКНЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ ЗАГРОЗИ ВІД НАГРОМАДЖЕНЬ ФОСФОГІПСУ\*

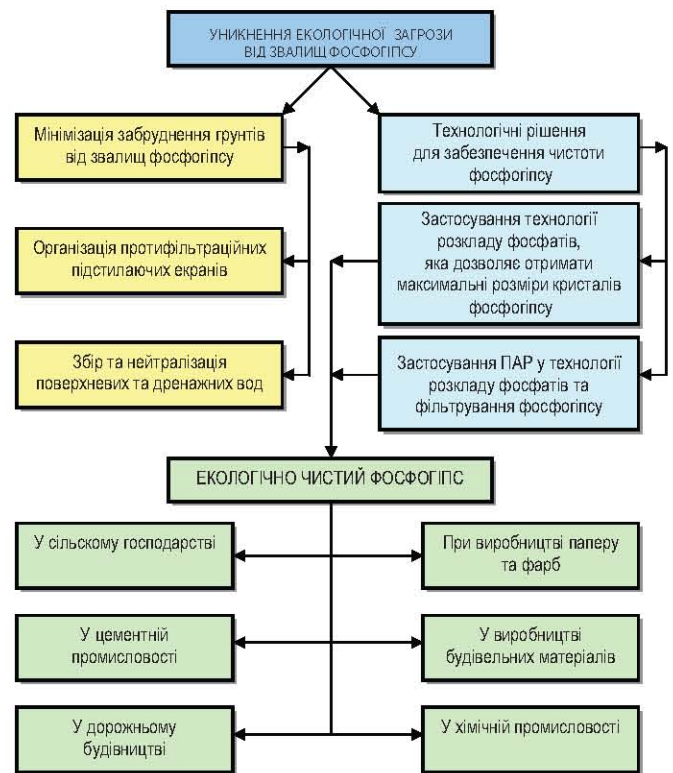
Надано стратегію попередження екологічної загрози від нагромаджень фосфогіпсу, що полягає в розробленні методів та впровадженні комплексу заходів технологічного плану, які спрямовані на уникнення загрози від існуючих звалищ і попередження забруднення шкідливими домішками фосфогіпсу в процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

**Ключові слова:** стратегія, фосфогіпс, екологічна загроза, забруднення шкідливими домішками.

Фосфогіпс є одним із багатотоннажних відходів сірчаноокислотної переробки фосфатної сировини для виробництва екстракційної фосфорної кислоти. Існування численних звалищ фосфогіпсу, утилізація якого не знайшла широкого застосування, є одним із лімітуючих факторів, що гальмують розвиток виробництва мінеральних добрив з фосфатів. Проблему утилізації цього відходу на сьогодні повністю не вирішено – здебільшого його вивозять або перекачують у вигляді водної суспензії за межі виробництва з подальшим складуванням на звалищах. Негативний вплив фосфогіпсу на навколишнє природне середовище обумовлюють продукти хімічного розкладу фосфатів – сульфатна, фтористоводнева та фосфорна кислоти. У випадку складування фосфогіпсу це створює екологічну загрозу ґрунтам та поверхневим водам внаслідок вимивання цих шкідливих компонентів дощовими та талими водами.

На думку авторів, дійовим методом зменшення екологічної загрози від звалищ фосфогіпсу є комплексний підхід, який включає, з одного боку, здійснення заходів, що спрямовані на уникнення забруднення ґрунтів та вод від існуючих звалищ фосфогіпсу, а з іншого – впровадження технологій, які мінімізують потрапляння шкідливих компонентів до фосфогіпсу в процесі сірчаноокислотної переробки фосфатів. Схематично стратегію уникнення екологічної загрози від звалищ фосфогіпсу надано на рис. 1.

Основними заходами, які можливо запроваджувати для попередження забруднення навколишнього природного середовища від звалищ фосфогіпсу, є застосування водонепроникних підстилаючих екранів для звалищ, що



**Рисунок 1 – Стратегія забезпечення екологічної безпеки від звалищ фосфогіпсу**

створюються, та спорудження систем збору і нейтралізації дренажних та поверхневих вод на існуючих звалищах.

Слід зауважити, що перший захід впроваджується шляхом обов'язкового настилення декількох шарів полімерної плівки. Проте цього недостатньо, оскільки внаслідок зсувів та просідання фосфогіпсу в процесі складуван-

\* Редакція представляє дану статтю для обговорення в порядку дискусії. По ряду положень інтересної і корисної роботи позиції авторів і редакції журналу не збігаються.

© М.С. Мальований, Б.С. Свідовий, Л.І. Марченко, С.Б. Большанина, М.М. Тимошенко



ня в плівці утворюються прориви – герметичність екрану порушується. На думку авторів, перспективний комплексний захисний екран має складатися з двох шарів:

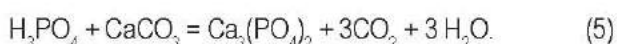
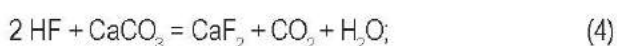
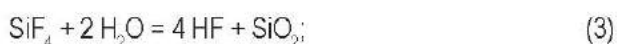
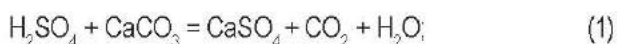
- протифільтраційного (як це практикується під час облаштування полігонів побутового сміття) – з глини, а краще – з природних дисперсних сорбентів: бентоніту, глауконіту, палигорськіту, які за умови потрапляння вологи розбухають і створюють значний протифільтраційний опір;
- нейтралізаційного – з вапняків, що дозволить нейтралізувати кислі стоки звалищ фосфогіпсу у випадку їх прориву.

Заходи технологічного плану полягають у забезпеченні мінімізації залишку продуктивних розчинів (фосфорна кислота та домішки, які містяться у її складі) у фосфогіпсі, тобто покращенні процесу вилучення цих розчинів із фосфогіпсу.

Виходячи з цього, авторами даної роботи розглянуто і досліджено два таких шляхи:

- забезпечення у технології отримання фосфорної кислоти утворення кристалів фосфогіпсу максимальних розмірів, що покращує процес відфільтровування фосфогіпсу і зменшує кількість затриманих масою фосфогіпсу продуктивних розчинів [1–3];
- використання поверхнево-активних речовин (ПАР) [4], які зменшують в'язкість продуктивних розчинів, а тому покращують процес фільтрації, і це зменшує кількість затриманих масою фосфогіпсу продуктивних розчинів (саме такий шлях зменшення кількості домішок у фосфогіпсі рекомендує фірма AkzoNobel).

Системи збору та нейтралізації поверхневих та дренажних вод змушені впроваджувати підприємства, навкруг звалищ фосфогіпсу яких утворились озера з кислотою водою (рН=1–2) – вода таких озерець перетікає у місцеві річки, наносячи значну шкоду навколишньому природному середовищу. Створення системи дамб є найпростішим і найдоступнішим в економічному плані заходом щодо забезпечення нейтралізації кислих вод під час фільтрування крізь шар вапняку або карбонатвмісних порід. У процесі фільтрації і взаємодії кислих вод із карбонатвмісними породами здійснюються такі реакції:



Продукти реакцій – фосфати кальцію та фторид кальцію (флюорит) мало розчинні у воді, що забезпечує очищення води від фтору та фосфору. Окрім того, продукти реакції зв'язують воду, утворюючи кристалогідрати. Вода входить у кристалічні решітки:

- опалу ( $\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) – утворюється в подальшому;
- гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – утворюється шляхом приєднання двох молекул води до сульфату кальцію;
- дифосфату кальцію ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) – утворюється в результаті приєднання п'яти молекул води до трикальційфосфату.

Створення гідратів зменшує вологість суміші фосфогіпсу з хвостами флотації – можливість нейтралізації вапняком поверхневих вод (забруднених домішками, що містяться у фосфогіпсі) підтверджена авторами експериментально. Для досліджень 1 кг свіжого фосфогіпсу було залито 1 л дистильованої води. Після перемішування та відстою водна витяжка відфільтровувалась через шар подрібненого вапняку. Для цього в скляну трубку діаметром 40 мм було засипано вапняк фракції 2–5 мм на висоту 120 см. Далі водна витяжка профільтровувалась через фільтраційний шар. Результати аналізу водної витяжки до і після фільтрації надано в табл. 1.

**Таблиця 1 – Хімічний склад водної витяжки після фільтрації через шар вапняку**

Водна витяжка	Концентрація компонентів, кг/м <sup>3</sup>			рН
	F	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
до фільтрування	27	62	52	2
після фільтрування	1,3	12	0,28	7,6

За даними досліджень, фільтрація поверхневих вод (забруднених кислотами, які містить фосфогіпс) дозволить нейтралізувати кислі розчини з утворенням нерозчинних сполук з кислот, що входять до складу цих розчинів (включаючи найбільш небезпечну – фтористоводневу кислоту).

Технологію збору та нейтралізації кислих вод було реалізовано на звалищі фосфогіпсу Роздольського ДГХП «Сірка» у зв'язку з накопиченням значної кількості кислих вод, що стікали у річку Дністер (рис. 2). Слід зауважити, що дренажні води відвалу фосфогіпсу в м. Новий Роздол мають такий усереднений хімічний склад:

- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 800–2500 мг/л,
- F = 100–200 мг/л,
- розчинні сульфати SO<sub>4</sub> = 1500–2500 мг/л,
- рН = 1,5–2,2.

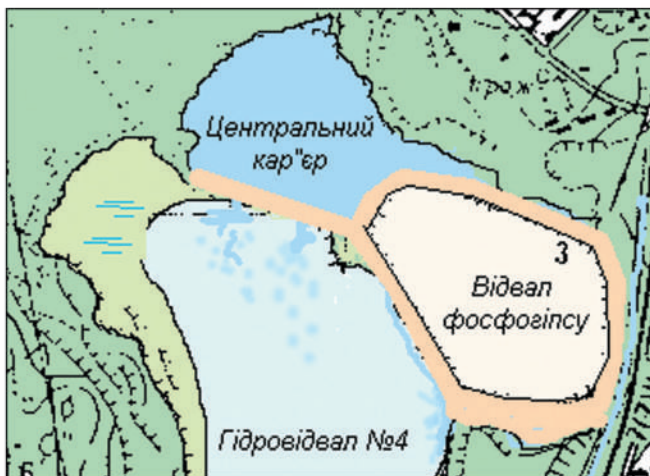
Середньорічна кількість дренажних забруднених стоків від відвалу фосфогіпсу – 210 тис. м<sup>3</sup>/рік.



**Рисунок 2 – Загальний вигляд звалища фосфогіпсу у м. Новий Роздол**

Проект створення фільтраційної дамби для нейтралізації кислих вод звалища фосфогіпсу розроблений ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» (м. Львів). Для матеріалу дамби використано крупні фракції хвостів флотації сірчанних руд – багатотоннажні відходи зупиненого 20 років тому виробництва сірки, – основним компонентом яких є вапняк. Запропоновано спорудити фільтраційну дамбу висотою 5 м і довжиною 600 м, конструкцією дамби передбачено упорно-дренажну призму з щебеню для запобігання суфозії в нижньому б'єфі.

Розташування дамби показано на рис. 3. Дамба з одного боку прилягає до підвищення з відвального ґрунту, з іншого – до обсіпки відвалу фосфогіпсу. Відмітка дамби доверху – 260 м, допустима відмітка рівня води перед дамбою – 258 м, відмітка поверхні землі – в середньому 255 м, тобто висота дамби – 5 м.

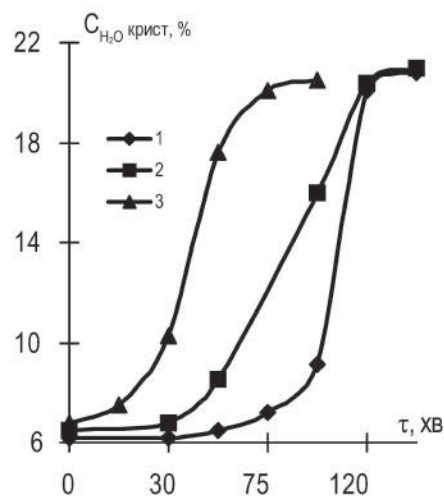


**Рисунок 3 – План розміщення дамби на звалищі фосфогіпсу у м. Новий Роздол**

Таким чином, проведення комплексу заходів щодо нейтралізації та скиду накопичених навколо відвалу фосфогіпсу і території гідровідвалу кислих поверхневих та дренажних вод дозволило осушити прилеглу територію і розпочати роботи з гідроізоляції відвалу фосфогіпсу.

Забезпечення екологічної чистоти фосфогіпсу, що обумовлює його застосування у виробництві ряду цінних продуктів, можливе через мінімізацію залишку фільтраційних розчинів у середовищі фосфогіпсу в процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти. Впровадження напівгідратно-дигідратної технології виробництва екстракційної фосфорної кислоти забезпечує отримання кристалів фосфогіпсу максимального розміру із мінімальним вмістом домішок, застосування ПАР зменшує в'язкість продукційної фосфорної кислоти і, як наслідок, покращує умови її фільтрації.

У процесі досліджень оптимальних умов реалізації напівгідратно-дигідратного способу виробництва екстракційної фосфорної кислоти встановлено, що здатність напівгідрату сульфату кальцію до перекристалізації в дигідрат залежить від методу його утворення. Авторами досліджено кінетику обводнення напівгідрату, що отриманий різними способами. Результати досліджень надано на рис. 4.



**Рисунок 4 – Кінетичні криві оводнення напівгідрату, що отриманий шляхом взаємодії з  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  із  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1), азотнокислотою (2) та фосфорнокислотою (3) дегідратацією гіпсу. Умови оводнення:  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $P:T = 5:1$ , концентрація гідратуєчого розчину – 15 %  $\text{P}_2\text{O}_5$**

Для останніх двох кінетичних кривих (рис. 4) характерне значне зменшення у часі горизонтальної ділянки на кривій, що відповідає латентному періоду перекристалізації, – це підтверджує наявність затравки у вигляді окремих кристалів дигідрату.

Для подальших досліджень обраний фосфорнокислотний спосіб одержання напівгідрату – необхідне співвідношення  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  задавалось введенням розрахованих кількостей сірчаної кислоти. Встановлено, що найбільш легко оводнюється напівгідрат, який отримано в процесі дегідратації гіпсу в розчинах азотної або фосфорної кис-



лот. Однак вивчення швидкості фазового перетворення  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для такого напівгідрату не доцільне, оскільки у першому способі навіть найенергійніше промивання не позбуває тверду фазу від домішків нітрат-аніону, а у другому – має місце співосадження великої кількості фосфату. Окрім того, обидва зазначених способи одержання напівгідрату практично виключають можливість досягнення повної дегідратації гіпсу – у твердій фазі неминуче присутні кристали дигідрату, які є затравкою для наступного оводнення  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Дослідження довели, що швидше оводнюється напівгідрат, який отриманий за умов надлишку іонів кальцію відносно стехіометричної кількості, до того ж швидкість гідратації тим більша, чим більш розведена фосфорна кислота, що використовувалась як гідратуючий розчин. Це обумовлено тим, що поряд з осаждением напівгідрату у тверду фазу випадає гідрофосфат кальцію, кристали якого ізоморфні кристалам гіпсу, у результаті чого вони можуть служити центрами кристалізації  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , прискорюючи тим самим процес оводнення напівгідрату. У більш концентрованих розчинах фосфорної кислоти розчинність гідрофосфату кальцію значно зростає – кількість  $\text{CaHPO}_4$  у твердій фазі зменшується, тому його наявність майже не позначається на швидкості перекристалізації.

Введення в гідратуючі розчини вільної сірчаної кислоти (до 2 % від маси вихідного напівгідрату) різко скорочує час повного фазового переходу за рахунок зменшення тривалості індукційного періоду, що пояснюється її впливом на розміри розчинності кристалогідратів сульфату кальцію та зміну співвідношення відносного пересичення розчину відносно напівгідрату та дигідрату. Надлишок оксиду кальцію в розчині, навпаки, гальмує процес фазового переходу, оскільки зменшує розчинність напівгідрату і значно сповільнює самий процес його розчинення. Додавання 80 % сірчаної кислоти від стехіометричної кількості, яка необхідна для нейтралізації надлишкових іонів кальцію в розчині, не тільки цілком нівелює уповільнюючий вплив  $\text{CaO}$ , але й частково прискорює процес фазового перетворення.

Отримані дані дозволяють прогнозувати швидкість переходу  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  виходячи із інформації про співвідношення  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  у процесі осаждения та гідратації напівгідрату, а також впливати на кінетику перекристалізації, задаючи необхідну концентрацію іонів кальцію або вільної сірчаної кислоти в розчинах. На основі аналізу даних досліджень розроблено та апробовано принципову схему процесу, яка дозволяє одержувати висококонцентровану кислоту та фосфогіпс, що має мінімальний вміст продукційного розчину внаслідок покращення процесу фільтрації через кристали фосфогіпсу збільшеного розміру.

Авторами досліджено можливість застосування алкілнафталінової сульфонатнатрієвої солі (АСНС) як ПАР у технології фільтрування фосфогіпсу. Для дослідження перспективності застосування цього реагенту вивчався вплив різного ступеня його додатку на технологію отримання фосфорної кислоти із сірійського фосфориту. Хімічний склад фосфориту наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Хімічний склад сірійського фосфориту, %

$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	F	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	З.П.П.
27,2	45,3	0,47	0,17	0,45	4,2	7,3	3,2	5,3	6,41

Апробація технології здійснювалась у такій послідовності: фосфорна кислота з масовою часткою  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 23,5 % у кількості  $150 \text{ м}^3$  змішувалась з 30 г фосфориту за температури  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , після цього в пульпу додавалась суміш фосфорної та сульфатної кислот у кількості  $150 \text{ см}^3$ . Реагентна маса витримувалась 4 год з перемішуванням та за температури  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , в подальшому – ще 14 год за кімнатної температури без перемішування. Після вимірювання об'єму отримана пульпа фільтрувалась через фільтрувальний папір під вакуумом 0,5 атм до припинення процесу фільтрації. Аналізувався хімічний склад рідини, у відмитому фосфогіпсі визначався коефіцієнт розкладу фосфориту, коефіцієнт відмивки фосфогіпсу та розраховувався коефіцієнт виходу  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Для встановлення впливу АСНС на ці параметри, які й характеризують ефективність технології хімічної переробки фосфоритів, у реакційний розчин додавалась різна ступінь добавки АСНС. Експериментальні дані наведені на рис. 5.

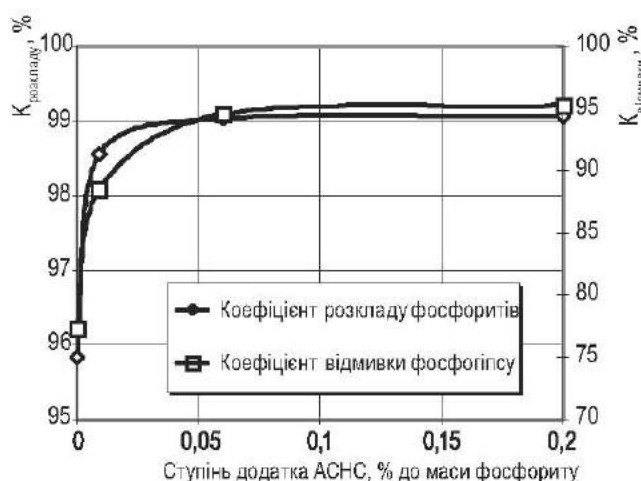


Рисунок 5 – Залежність коефіцієнтів розкладу фосфориту та відмивки фосфогіпсу від ступеня додатку АСНС до маси фосфориту, що розкладається сульфатною кислотою

Аналіз експериментальних даних (рис. 5) дозволяє стверджувати, що додаток АСНС суттєво покращує тех-

нологічні показники процесу розкладу фосфориту сульфатною кислотою. Отже, значення коефіцієнта розкладу фосфоритів із збільшенням додатка АСНС зростає від 95,84 % до 99 %, що сприяє значній економії у використанні фосфатної сировини. Одночасно коефіцієнт відмивки фосфогіпсу зростає від 77 % до 95 %, що дозволяє отримати фосфогіпс, який без будь-якого додаткового очищення може використовуватись у будівельній промисловості. Оптимальним інтервалом додатка АСНС для умов проведення досліджень є 0,01–0,05 % від маси фосфориту. Слід зауважити, що для іншого типу фосфатних руд та для інших режимних умов реалізації процесу розкладання це значення може змінюватись. Таким чином, як показали дослідження, додаток АСНС дозволяє більш повно використовувати фосфатну сировину, а отриманий фосфогіпс може без будь-яких додаткових стадій очищення використовуватись у виробництві необхідних продуктів.

Екологічно чистий фосфогіпс з успіхом може використовуватись у таких галузях застосування та технологіях [5, 6]:

#### **Сільське господарство:**

- для хімічної меліорації солонцевих ґрунтів;
- для меліорації кислих ґрунтів (у сумішах з вапном);
- як добривний меліорант.

#### **Цементна промисловість:**

- як регулятор терміну тужавіння цементних сумішей;
- як комплексний мінералізатор у процесі обпалу цементного клінкера;
- як основний компонент виробництва білого і сульфомінерального цементу низькотемпературного обпалу;
- для одержання гідралічних добавок.

#### **Дорожнє будівництво:**

- як матеріал для основи доріг.

#### **Виробництво паперу і фарб:**

- як наповнювач.

#### **Виробництво будівельних матеріалів:**

- для отримання гіпсових в'язучих марок ГЗ-Г5 ( $\alpha$ -напівгідрат сульфату кальцію) і Г10-Г15 ( $\alpha$ -напівгідрат сульфату кальцію) та виробів на їх основі (плити для перегородок та стель, будівельні блоки, суміші для шпаклювання та штукатурки та ін.);
- для виробництва гіпсових в'язучих і будівельних виробів на цих в'язучих;
- для отримання високоміцного ангідритового в'язучого.

#### **Хімічна промисловість:**

- для отримання сірчаної кислоти і цементу.

## **ВИСНОВКИ**

Проведеним комплексом досліджень визначена стратегія уникнення екологічної загрози як від фосфогіпсу, який знаходиться у звалищах підприємств-виробників мінеральних добрив та екстракційної фосфорної кислоти з метою попередження забруднення навколишнього середовища шкідливими домішками, які містяться у фосфогіпсі, так і від фосфогіпсу, який отримують в процесі діючих виробництв, шляхом запровадження технологічних рішень, що забезпечують мінімізацію залишку фосфорної кислоти, а отже і вмісту шкідливих домішок у масі відфільтрованого фосфогіпсу.

## **БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК**

1. **Аблеев, О.Г.** Оптимізація виробництва екстракційної фосфорної кислоти / О.Г. Аблеев, А.А. Карабаза, Л.І. Марченко // Матеріали наук.-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій : конференція присвячена Дню науки в Україні : ч. І. – Суми : СумДУ, 2009. – С. 23.
2. **Пляцук, Л.Д.** Забезпечення екологічної чистоти фосфогіпсу в процесі виробництва фосфорної кислоти / Л.Д. Пляцук, Л.І. Марченко, М.С. Мальований // Вісник Державного університету «Львівська політехніка». – 1998. – Спец. випуск. – С. 229–232.
3. **Марченко, Л.І.** Вплив гідродинамічної обстановки на гранулометричні характеристики фосфогіпсу в процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти півгідратно-дигідратним методом / Л.І. Марченко, Л.Д. Пляцук, М.С. Мальований // Хім. промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 65–67.
4. **Мальований, М.** Дослідження впливу поверхнево-активних речовин на розклад фосфоритної руди та відмивку фосфогіпсу / М. Мальований, О. Попович, Б. Свідовий // Матеріали XII Междунар. науч.-техн. конф. «Екологія і здоров'я людини. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», г. Бердянск. – Х. : УКРВОДГЕО, 2004. – С. 213–216.
5. **Мальований, М.С.** Перспективні шляхи утилізації фосфогіпсу / М.С. Мальований, С.І. Сеньків, Я.Б. Якимечко та ін. // Хім. промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 52–53.
6. **Пляцук, Л.Д.** Одержання і використання екологічно чистого фосфогіпса / Л.Д. Пляцук, Л.І. Марченко // Хім. промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 17–18.

Поступила в редакцію 25.06.2011



Разработана стратегия предупреждения экологической угрозы от накоплений фосфогипса, состоящая в разработке методов и внедрении комплекса мероприятий технологического плана, которые направлены на предотвращение опасности от существующих свалок и возможности получения загрязненного вредными добавками фосфогипса в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты.

Разработана стратегия предупреждения экологической угрозы от накоплений фосфогипса, состоящая в разработке методов и внедрении комплекса мероприятий технологического плана, которые направлены на предотвращение опасности от существующих свалок, и возможности получения загрязненного вредными добавками фосфогипса в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты.