

УДК 691.311 – 419

ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА В РФ, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В.

*НОУ ДПО «Центральный институт повышения квалификации Госкорпорации «Росатом»,
Санкт-Петербургский филиал, Санкт-Петербург, e-mail: MescheryakovJG@rosatom-cipk.spb.ru*

Статья посвящена проблеме переработки отходов химической промышленности, фосфогипса (ФГ), образующегося на Северо-Западе РФ. Рассматриваются условия хранения ФГ в накопителях и их влияние на состав и свойства отхода как промышленного сырья. Установлено, что длительное хранение в накопителе не оказывает отрицательного влияния на состав и свойства ФГ. Показано, что накопители промышленных предприятий являются источниками загрязнения окружающей среды, в том числе бассейнов рек Невы и Волги, а также Ладожского озера. На основании лабораторных и опытно-промышленных исследований показано, что ФГ может быть использован в качестве сырья при производстве строительных материалов и изделий – гипсовых вяжущих веществ, строительных изделий, портландцемента, а также в качестве наполнителя в пластмассах и бумаге. Рассматривается опыт промышленной переработки ФГ Ассоциацией «Волховгипс». Предложены мероприятия на законодательном уровне, которые будут способствовать переработке ФГ.

Ключевые слова: накопитель, минеральные удобрения, промышленная переработка, фосфогипс, фосфополугидрат

PROBLEMS OF INDUSTRIAL PHOSPHOGYPSUM PROCESSING IN RUSSIA, STATE AND PROSPECTS

Mescheryakov Y.G., Fedorov S.V.

*ROSATOM-CICE&T, St. Petersburg branch, St. Petersburg,
e-mail: MescheryakovJG@rosatom-cipk.spb.ru*

The article deals with the chemical industry waste and phosphogypsum (PG) management on the north-west region of Russia. The conditions of FG storage in special bins and their effect on the content and properties of waste (as a raw material for industrial applications) are considered. It was found that long-term storage in the storage bin does not generate a negative impact on the content and properties of the FG. It is shown that the industry storage bin are sources of pollution of environment, including Neva and Volga river basin and Ladoga lake. Based on laboratory and experimental-industrial studies it is shown that PG can be used as raw material during construction materials and products manufacture – gypsum binders compounds, construction products, portland cement, as well as a fill material in plastics and paper. The experience of FG industrial processing by Association «Volkhovgips» is considered. The all measures, which will support the FG processing, were proposed at the legislative level.

Keywords: stacker, mineral fertilizers, industrial processing, phosphogypsum, phosphohemihydrate

При производстве минеральных удобрений из Кольского апатитового концентрата образуются промышленные отходы – фосфогипс (ФГ) или фосфополугидрат (ФПГ), в зависимости от режима разложения природного сырья. Масса отходов достигает 180 % массы перерабатываемого сырья. Фосфогипс содержит до 95 % двуводного сульфата кальция и является аналогом природного сырья – гипсового камня, по ГОСТ 4078 он является гипсовым сырьем 1–2 сорта. Фазовый состав фосфополугидрата аналогичен составу гипсового вяжущего, которое применяется в строительстве и производстве строительных материалов. За рубежом разработаны и применяются различные технологии промышленной переработки ФГ и ФПГ, в частности производства вяжущих веществ и строительных материалов [2; 4; 5]. В РФ фосфогипс и фосфополугидрат не используются и направляются в накопители. Применяются

два способа транспортировки ФГ и ФПГ в шламохранилища – «мокрый», с подачей в отвал гидротранспортом по пульпопроводу после нейтрализации кислот в жидкой фазе известью и репульпации и «сухой» – с перемещением влажного отхода автотранспортом. При «сухом» способе нейтрализация кислот не производится. На Северо-Западе РФ удаление гидротранспортом производится ОАО «Метакхим» (г. Волхов, Ленинградской обл.) и ПО «Аммофос» (г. Череповец). «Сухое» удаление осуществляет ПО «Фосфорит» (г. Кингисепп). На территории Северо-Западного федерального округа находятся 3 крупных гипсонакопителя с массой отхода, находящегося на хранении, до 150 млн т, и ежегодно масса ФГ в накопителях увеличивается более чем на 4 млн т. При строительстве накопителей предполагается практически полная их изоляция от окружающей среды. Северо-Запад РФ является избыточно

влажной климатической зоной с коэффициентом стока, равным 0,28. В этой зоне полная изоляция отвалов невозможна, т.к. в накопителях поддерживается сравнительно постоянный водный баланс и, в зависимости от сезона и количества выпадающих осадков, влажность ФГ изменяется в сравнительно узких пределах – от 20 до 35 % массы сухого остатка. При мокром способе транспортировки накопитель является важным звеном «замкнутого» водооборота (г. Волхов).

По результатам обследований, проведенных Госсанэпиднадзором Волховского района и Ленкомэкологией «изолированный» гипсонакопитель имеет выход в реку Волхов и является источником загрязнения окружающей среды. Из гипсонакопителя в воду реки Волхов и далее в Ладожское озеро и реку Неву поступает 100–500 т фосфатов ежегодно. Нева является источником питьевой воды для г. Санкт-Петербурга. По данным операционного контроля ПО «Аммофос» при дигидратном режиме разложения апатитового концентрата среднее содержание фосфатов в жидкой фазе остатка на фильтре в 2012 г. составило 0,50 % (в пересчете на P_2O_5). Аналогичный показатель проб, отобранных из накопителя – 0,19 %. Следует предположить, что снижение концентрации обусловлено массообменом с окружающей средой. Приблизительный расчет показывает, что при производстве ФГ, равном 4 млн т в год и влажности, равной 25 % массы твердых веществ, в грунтовые воды, реки Шексну и Волгу поступает до 2 тыс. т растворенных в воде фосфатов. К этому количеству следует добавить растворенные в воде фториды, соли стронция, галлия, рубидия, редкоземельных химических элементов и другие.

Эксплуатация накопителей, отчуждение земли, загрязнение среды обитания, несомненно, являются одной из важнейших экологических проблем Северо-Западного федерального округа, требующих срочного решения.

Возможные пути и способы промышленной переработки фосфогипса определены и известны [2; 5]. Накопители названных выше промышленных предприятий следует рассматривать как техногенные месторождения гипсового сырья, имеющие промышленное значение.

В 2012 г. в РФ добыча природного гипсового камня достигла 7,5–8,0 млн т, а производство фосфогипса – 15 млн т. В Северо-Западном федеральном округе производство ФГ превышает 4 млн т в год. Разрабатываемое месторождение природного гипсового камня находится в Архангельской обл. и из-

за высоких затрат на транспортировку стоимость гипса на цементном заводе в г. Волхове в 2012 г. достигла 1000 р/т. Это создает благоприятные условия для переработки ФГ, производства рентабельной и конкурентоспособной продукции.

Об этом свидетельствует опыт промышленной переработки отвального ФГ и работы на рынке строительных товаров, накопленный Ассоциацией «Волховгипс», которая выпускала строительные материалы – гипсовое вяжущее, сухие строительные смеси, гипсовые плиты и блоки в течение 15 лет [3].

Продолжительность хранения ФГ в накопителях достигает 50 лет. В условиях массообмена с окружающей средой химический и фазовый составы отхода в накопителях могут изменяться.

С целью оценки влияния возможных изменений на качество отвального ФГ как промышленного сырья проведено обследование трех названных выше накопителей. В накопителях г. Волхова и г. Кингисеппа были пробурены скважины и отобраны пробы ФГ с различных горизонтов и полей хранения. Пробы в накопителе ПО «Аммофос» были отобраны в местах разработки отвала экскаватором. Проведено исследование отобранных проб методами химического, микроскопического, термогравиметрического, рентгеновского фазового и инфракрасного спектроскопического анализов. Определены характер изменения влажности (ж/т), состав жидкой фазы, зерновой состав и удельная поверхность твердых фаз и их изменение по высоте накопителей. Анализ результатов показал, что длительное хранение в накопителе приводит к изменению химического и фазового составов как жидкой, так и твердых фаз, а также дисперсности, что свидетельствует о массообмене с окружающей средой.

Проведенные исследования и опыт промышленной переработки показали, что по сравнению с природным сырьем отвальный ФГ имеет как недостатки, так и преимущества.

1. Недостатком ФГ в накопителе является высокая и переменная влажность, которая изменяется от 20 до 40 % в зависимости от времени года и количества выпадающих осадков.

Снижение ж/т путем сушки отвального ФГ, а также сушки совмещенной с дегидратацией гипса, связано с повышенным приведенным расходом топлива и энергии, что увеличивает затраты на производство. Влажность природного гипсового камня обычно не превышает 5–8 %.

Снижение влажности отвального ФГ может быть также обеспечено введени-

ем операции дополнительной фильтрации с применением более эффективных фильтров.

В условиях Ассоциации «Волховгипс» влажность фосфогипса понижалась путем разработки и отсыпки отхода в летний период. Ж/т можно также понизить путем предварительной подсушки ФГ в сырьевом складе. Переменная влажность является основной проблемой при промышленной переработке отвального ФГ.

В зимний период пульпа в накопителе промерзает на глубину 1,3 м (г. Волхов), и это не является препятствием при разработке экскаватором. При переработке отвального ФГ необходимой операцией является снижение ж/т и его стабилизация.

2. Вследствие неполной отмывки при фильтрации фосфогипс, отобранный с фильтра цеха экстракции и в накопителе, содержит растворенные в жидкой фазе фосфаты и фториды. При производстве гипсовых вяжущих эти примеси являются сильными замедлителями процессов гидратации полуводного сульфата кальция, схватывания и твердения формовочных смесей, что понижает производительность при изготовлении изделий и производстве строительных работ. При сушке изделий растворы мигрируют и соли кристаллизуются на поверхности, образуя белый налет (высолы), что нежелательно. Предложена дополнительная промывка фосфогипса с целью снижения растворимых в воде веществ, что повышает количество оборотной воды и затраты на производство. Как было отмечено ранее, при транспортировке гидротранспортом с нейтрализацией кислот длительное хранение в накопителе понижает содержание фосфатов в жидкой фазе в 2 раза и более и способствует более равномерному их распределению в ФГ. Опыт промышленной переработки показал, что из отвального ФГ можно получать гипсовое вяжущее и строительные смеси, по скорости процессов гидратации и твердения не отличающиеся от аналогичной продукции, изготовленной из природного сырья.

При «сухом» удалении ФГ, без нейтрализации кислот, концентрация растворенных фосфатов и фторидов имеет повышенные значения на поверхности накопителя поблизости от гидроизоляционного экрана (глубина 15–18 м на ПО «Фосфорит»). Необходимыми операциями в этих условиях являются нейтрализация кислот в жидкой фазе и гомогенизация ФГ.

При переработке ФГ «сухого» удаления нейтрализация кислот является дополнительной технологической операцией. ФГ можно использовать в про-

изводстве гипсовых вяжущих, а также строительных изделий без термической обработки по технологии механохимической активации (МХА).

К преимуществам отвального ФГ по сравнению с природным сырьем можно отнести:

1. Длительное хранение в накопителе обеспечивает превращение метастабильных сульфатов кальция в гипс. При полугидратном режиме разложения сырья полученный отход в накопителе состоит преимущественно из гипса, т.е. является фосфогипсом.

2. По сравнению с гипсовым камнем некоторых природных месторождений ФГ отличается повышенными дисперсностью и белизной, что исключает операцию помола и способствует улучшению показателей внешнего вида строительных изделий.

Проведенные исследования показали, что длительное хранение в накопителях можно рассматривать как этап подготовки ФГ к промышленной переработке. В целом качество ФГ как промышленного сырья повышается.

В 1992 году в г. Волхов Ленинградской области была организована Ассоциация «Волховгипс» с целью разработки и оптимизации технологии производства гипсовых вяжущих из отвального ФГ Волховского алюминиевого завода, а также производство гипсовых строительных материалов различного назначения. Основная задача, которая была успешно решена, заключалась в снижении затрат на производство. Было организовано производство гипсового вяжущего, соответствующего требованиям ГОСТ 125 по технологии совмещенных сушки и обжига отвального ФГ.

На основе гипсового вяжущего изготавливались строительные материалы и изделия:

- сухие строительные смеси – кладочные, клеевые и шпатлевочные;
- плиты для межкомнатных перегородок;
- гипсовые блоки для кладки стен малоэтажных зданий;
- облицовочные гипсовые плиты для внутренней отделки по технологии фильтрационного прессования;
- осуществлялось строительство монолитных домов из арболита.

В опытно-промышленных условиях показана возможность применения ФГ в производстве бумаги, мелиорации почвы, тушении лесных пожаров, а также производстве портландцемента в качестве добавки при помоле клинкера.

Последовательная оптимизация параметров технологии, модернизация оборудования позволили сократить расходы топлива и энергии соответственно в 6 и 10 раз, по

сравнению с исходными показателями, и приблизить их к средним по отрасли.

Опыт промышленной переработки показал, что в условиях отсутствия сырья и высоких затрат на транспортировку природного гипсового камня ФГ может успешно конкурировать с природным сырьем.

Технология, предложенная и разработанная Ассоциацией «Волховгипс», неоднократно отмечалась дипломами и премиями, в том числе знаком Международной экологической организации «Зеленый крест».

В РФ проблема переработки ФГ остается до настоящего времени нерешенной, что наносит существенный ущерб биосфере.

По мнению авторов, для решения проблемы необходимо осуществить в законодательном порядке следующие мероприятия:

1. Ввести налог на землепользование при устройстве накопителей и их эксплуатации.

2. Запретить разработку природного сырья в тех регионах, где имеются отходы аналогичного состава и переработка которых разрешена (например, применение в строительстве).

3. Закрепить складирование в одном накопителе различных отходов при комплексном производстве. При перепрофилировании предприятий, изменении характера производства следует обязать обеспечить строительство новых накопителей. Сброс новых отходов в старый накопитель (ОАО «Метаким», г. Волхов) может либо вывести накопленное техногенное сырье из оборота, либо повысить затраты на его переработку.

4. Производители минеральных удобрений не заинтересованы в переработке фосфогипса и не обладают необходимым опытом и знаниями. Необходимо организовать межотраслевые объединения, включающие производителей и специалистов разного профиля, например технологов по произ-

водству минеральных удобрений и технологов-строителей.

Список литературы

1. Каменский В.Г. и др. Получение высокопрочного гипсового камня. Авт. Свид-во СССР № 528279, Б.И. № 34, 1976.
2. Мещеряков Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов. – Л. Стройиздат Л.о., 1982 – 143 с.
3. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса ОАО «Стройиздат СПб». – 2007 – 104 с.
4. Новиков А.А., Эвенчик С.Д. Использование фосфогипса: состояние, перспективы, задачи // Тр. НИУИФ. – Вып. 243. – 1983. – 7 с.
5. Getting rid of phosphogypsum-1. Can technology provide the answer to a mountainous problem? // Phosphorus and Potassium. – 1977. – № 87 – P. 37.

References

1. Kamenski V.G. Poluchenie visokoprochnogo gipsovogo kamnia. Avt.sv. SSSR no. 528279 B.I. no. 34 1976
2. Meshherjakov Ju.G. Gipsovyje poputnye promyshlennye produkty i ih primenenie v proizvodstve stroitelny materialov. L. Strojizdat L.o. 1982 143 p.
3. Novikov A.A., Jevenchik S.D. Ispolzovanie fosfogipsa: sostojanie, perspektivy, zadachi Tr. NIUIF vyp. 243 1983, 7 p.
4. Meshherjakov Ju.G., Fedorov S.V. Promyshlennaja pererabotka fosfogipsa ОАО «Strojizdat SPb» 2007 104 p.
5. Getting rid of phosphogypsum-1. Can technology provide the answer to a mountainous problem? Phosphorus and Potassium 1977. no. 87 pp. 37.

Рецензенты:

Прокофьева В.В., д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы и технологии», Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, г. Санкт-Петербург;

Тихонов Ю.М., д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы и технологии», Санкт-Петербургский архитектурно-строительный университет, г. Санкт-Петербург.