УДК 66.002.3:541.12

Ярослав ГУМНИЦЬКИЙ, Юліян МАЛИК, Мирослав МАЛЬОВАНИЙ

ХЕМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ФОСФОГІПСУ ДЛЯ ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ ВІД ШКІДЛИВОГО АНТРОПОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ

Проаналізовано вплив фосфогіпсу — твердого відходу виробництва фосфорної кислоти — на довкілля та існуючі методи його перероблення та використання. Описано метод фізикохемічного перероблення з утворенням сульфату амонію та карбонату кальцію з подальшим йонообмінним процесом утворення сірчаної кислоти.

Забруднення довкілля поділяються на природні та антропогенні, причому в навколишнє середовище часто виносяться сполуки антропогенного походження, які не утворюються природним чином (фреони, пестициди, гербіциди тощо). Одним із таких антропогенних забрудників є фосфогіпс — складна суміш багатьох компонентів з основною складовою частиною — гіпсом. Природним чином така суміш не утворюється.

Хемічні заводи, які виробляють неорганічну продукцію, є значними джерелами відходів та шкідливих викидів. У виробництві екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) дігідратним способом утворюється один із найбільш багатотоннажних відходів хемічної промисловости — сульфат кальцію у формі дігідрату $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гіпс), в якому міститься нерозкладений фосфорит або апатит та залишки фосфорної кислоти, що й дало йому назву — фосфогіпс. Основним є хемічне рівняння:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 = 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF. \qquad (1)$$

Залежно від якости сировини, яку використовують, та прийнятої технології на 1 т кислоти (у перерахунку на 100 %-ву H_3PO_4) утворюється від 4,5 до 8,4 т вологого фосфогіпсу (або 3,6—6,2 т у перерахунку на суху речовину). При переробці 1 т апатитового концентрату в ЕФК утворюється 1,6 т фосфогіпсу, а на 1 т P_2O_5 утворюється 4—5 т фосфогіпсу [8].

Як видно з наведених даних, кількість фосфогіпсу, який утворюється, переважає кількість фосфориту, взятого для реакції, звідки стає зрозумілим, що проблема його використання є досить актуальна й важлива. Так, у середині 90-х років світове виробництво ЕФК становило близько 20 млн. т у перерахунку на P_2O_5, при тому було отримано приблизно 90 млн. т. фосфогіпсу. В перспективі у виробництві ЕФК будуть залучати фосфорити з пониженим вмістом фосфору і кількість відходів збільшиться у два—три рази [2].

На сьогоднішній час актуальним та важливим є не лише перероблення фосфогіпсу, а й проблема його транспортування та зберігання у відвалах та шламонакопичувачах. Зберігання фосфогіпсу у відвалах значно ускладнює експлуатацію підприємств і навіть при дотриманні всіх вимог санітарного нагляду погіршує екологічний стан промислової площадки та прилеглих до неї територій. Вміст у фосфогіпсі домішок — сполук фтору, стронцію та фосфору у водорозчинній формах проявляє шкідливий вплив на довкілля. Для складування фосфогіпсу доводиться виводити із сільськогосподарського обороту великі площі земельних угідь. Наприклад, заводу продуктивністю 1000 т/добу P_2O_5 для складування фосфогіпсу протягом 20-ти років необхідна площа 1,2×1,2 км; висота відвалу становитиме 15 м [11]. Під створення діючих відвалів фосфогіпсу на підприємстві Рівненського ВО „Азот", що виробляє ЕФК, було відведено понад 60 га сільськогосподарських угідь. Транспортування фосфогіпсу у відвали та роботи, пов'язані з його безпечним зберіганням, потребують великих капітальних затрат. Вартість видалення і зберігання фосфогіпсу у відвалах становить 10 % собівартости фосфорної кислоти. Крім того, атмосферні опади вимивають фосфорну кислоту і розчиняють гіпс, а вітри видувають їх із відвалів, тому прилегла до відвалів зона забруднюється цими речовинами, що погіршує її екологічну ситуацію.

При захороненні фосфогіпсу під землю можливе отримання токсичного ефекту підвищення вмісту фтору в ґрунтових та підземних водах. Розробляються шляхи скидання фосфогіпсу в річки та море. Але з екологічного погляду це досить небезпечно.

Будь-які методи складування фосфогіпсу як з екологічного, так і з економічного поглядів є менш прийнятні, ніж способи його утилізації та використання у різних галузях народного господарства. У даний час питання утилізації фосфогіпсу є однією з найважливіших науково-технічних проблем. Розв'язання цієї проблеми в багатьох випадках є лімітуючим фактором при будівництві нових підприємств та розширенні існуючих.

У нашій державі і за кордоном інтенсивно ведуться дослідження для пошуку економічних і екологічно чистих шляхів утилізації фосфогіпсу та його використання [9].

Унаслідок літературних і патентних досліджень можна виділити такі основні напрями, за якими ведуться розробки в царині використання та переробки фосфогіпсу [9, 10]:

- використання як добрива;
- використання як добавки до дорожніх покрить;
- використання як мінералізуючої добавки при обпалюванні цементного клінкера;
- використання як регулятора термінів затвердіння цементу;
- конверсія фосфогіпсу поташем;
- термохемічний розклад фосфогіпсу з отриманням сірчаної кислоти, цементу, вапна, елементарної сірки;
- йонообмінний спосіб розкладу фосфогіпсу з отриманням H_2SO_4 і сульфатів K^+, Na^+, NH_4^+;
- конверсія фосфогіпсу карбонатом амонію або газоподібними аміаком і вуглекислим газом з отриманням $(NH_4)_2SO_4$ і $CaCO_3$.

Отримання сірчаної кислоти та цементу з фосфогіпсу ускладнюється наявністю у ньому домішок P_2O_5 і F. Присутній у фосфогіпсі фтор у процесі обпалювання переходить у газову фазу і є каталітичною отрутою при подальшому контактному окисленні SO_2 до SO_3.

Нині у світі працюють два цехи виробництва сірчаної кислоти з фосфогіпсу: на заводі фірми „Хеми Линц А.Г." (Австрія) потужністю 80 тис. т моногідрату і на заводі фірми „Федмис" м. Фалаборва (ПАР) потужністю близько 100 тис. т моногідрату. Недоліком термохемічного способу перероблення фосфогіпсу є його висока енергоємність і високі капітальні затрати на будівництво установок для термохемічного розкладу фосфогіпсу, а також низький вміст сірки в обпалювальному газі.

Використання фосфогіпсу як регулятора термінів затвердіння цементу і як мінералізатора при обпалюванні клінкерної шихти взамін природного гіпсового каменю освоєно у промисловому масштабі. Але цей метод не знайшов широкого застосування у зв'язку з наявністю у фосфогіпсі домішок водорозчинного P_2O_5, необхідністю його сушіння та гранулювання.

Процес отримання карбонату кальцію через конверсію фосфогіпсу розчинами поташу, карбонату амонію досить широко вивчали та досліджували. Крейду, яка при тому отримується, можна використовувати в будівельній промисловості та в сільському господарстві для розкислювання ґрунтів і як добриво.

В сільському господарстві фосфогіпс використовують без особливої попередньої підготовки для гіпсування солонцевих ґрунтів, а також як добриво або в суміші з іншими компонентами.

Фосфогіпс використовується також в обмежених кількостях для виробництва дорожніх покрить, змішуючи його з піском та цементом.

Цікавий спосіб утилізації фосфогіпсу з допомогою аніонного обміну в сірчану кислоту та сульфати калію, натрію чи амонію. Але при тому утворюється інший відхід виробництва — хлористий кальцій, використання якого дуже обмежене і при захороненні його у водоймах утворюється так зване „біле море", яке завдає великої шкоди довкіллю.

Заслуговує на увагу запропонований та досліджений нами метод утилізації фосфогіпсу з отриманням сульфату амонію і карбонату кальцію згідно з реакціями [1]:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3; \qquad (2)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + 2H_2O. \qquad (3)$$

Технологічний процес складається з багатьох стадій. Головною є стадія розкладу фосфогіпсу.

Існують такі способи конверсії фосфогіпсу в сульфат амонію та карбонат кальцію:

- газовий, коли реагенти — аміак і вуглекислий газ перебувають у газоподібному стані і процес відбувається згідно з рівняннями (2) і (3);
- рідинний, коли реагенти перебувають у рідкому середовищі (реакція 3);
- газорідинний; реагенти — аміачна вода та вуглекислий газ.

Відбувається реакція (4):

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + 3H_2O. \quad (4)$$

Газовий метод не потребує попереднього отримання карбонату амонію, але дрібні голчасті кристали карбонату кальцію, які при тому утворюються, значно гірше відфільтровуються та промиваються, ніж великі пластинчасті кристали, які отримуються при рідинному методі.

Згідно з цими реакціями, на виробництво 1 т сульфату амонію рідинним способом треба 1,13 т гіпсу, 0,74 т карбонату амонію. Для отримання 1 т сульфату амонію газовим методом необхідно 0,26—0,3 т аміаку, 0,34—0,4 т вуглекислого газу, 1,34—1,6 т гіпсу. За традиційною технологією для отримання 1 т сульфату амонію треба витратити 0,75 т H_2SO_4 [6].

Особливої уваги заслуговує технічне розв'язання проблеми утилізації фосфогіпсу з отриманням сульфату амонію та вуглекислого кальцію методом газорідкофазної конверсії гіпсу вуглекислим газом та водним аміаком (рівняння 4). Нерозкладені фосфорні сполуки, а також оксиди трьохвалентних металів та фтористі сполуки переходять при тому у твердий осад карбонату кальцію. Розчинна форма P_2O_5 перебуває у розчині сульфату амонію, який відомими методами (фільтруванням, центрифуґуванням) відділяється від карбонату кальцію. Сульфат амонію отримується у вигляді розчину з концентрацією 38—40 % $(NH_4)_2SO_4$. Розмір частинок $CaCO_3$ — 30—40 мкм. Отриманий карбонат кальцію (крейда) може бути використаний для потреб будівельної промисловости, сільського господарства.

Хемічна переробка фосфогіпсу згідно з цим методом проходить у дві стадії. На першій стадії здійснюється конверсія фосфогіпсу в аміачній воді із введенням газоподібного діоксиду вуглецю [1, 6, 7]. Нами проводились експерименти хемічного розкладу фосфогіпсу в апаратах з різними способами перемішування: механічним, барботажним та пневмогідротранспортом взаємодіючих фаз. Конверсію проводили при температурах 313—318°К, на які припадає оптимум розчинности гіпсу. При температурах понад 383°К проводити процес недоцільно, тому що спостерігається десорбція діоксиду вуглецю та аміаку, що знижує повноту конверсії фосфогіпсу.

Результати експериментів підтвердили, що при пневмогідротранспорті взаємодіючих фаз процес прискорюється, а внесення затравки карбонату кальцію дає змогу суттєво підвищити ступінь розкладу фосфогіпсу. Порівняння дослідних даних при пневмотранспорті повітрям та вуглекислим газом показує, що в останньому випадку досягається вищий ступінь конверсії за однаковий час. Практично доведено, що повернення частини продукційної пульпи як затравки дає можливість збільшити концентрацію утвореного сульфату амонію у продукті, а також значно скоротити тривалість конверсії фосфогіпсу. Використаний у реакторі діоксид вуглецю виконує роль не тільки реагента, а й інтенсивно турбулізує реагуючу суміш і транспортує її трубами реактора [7, 4].

Результати дослідів показали, що проведення процесу в режимі безперервного прямотечійного пневмотранспорту суспензії фосфогіпсу в аміачній воді при співвідношенні тверда фаза — рідина = 1:(2,0—2,35) вуглекислим газом, який подають у зону реакції у кількості 130—150 % від стехіометрії, дає змогу інтенсифікувати процес і значно скоротити тривалість конверсії фосфогіпсу. Практично повний розклад фосфогіпсу (η=95—98 %) закінчується через 15—20 хв. проти 1—6 год. порівняно з відомими способами.

Запропонований спосіб також знижує енерґозатрати за рахунок вилучення із технологічної схеми перемішуючих пристроїв та циркуляційних

насосів. Сульфат амонію, який утворюється, можна переробляти в сірчану кислоту з використанням йонообмінної технології на Н-катіоніті (II–га стадія переробки фосфогіпсу) [3]. Процес обміну іонів протікає за рівнянням

$(NH_4)_2SO_4 + 2H[Кат] = H_2SO_4 + 2NH_4[Кат]$. (5)

Сірчану кислоту з концентрацією близько 30 %, яка при тому утворюється і містить розчинні сполуки фосфору і фтору, можна використати у виробництві ЕФК. Для регенерації катіоніту пропонується використовувати азотну кислоту. Продуктом даного процесу буде відновлений катіоніт у Н-формі і нітрат амонію — цінне азотне добриво.

Принципова схема безвідходного отримання екстракційної фосфорної кислоти з використанням хемічної технології перероблення фосфогіпсу показана на рисунку 1 [5].

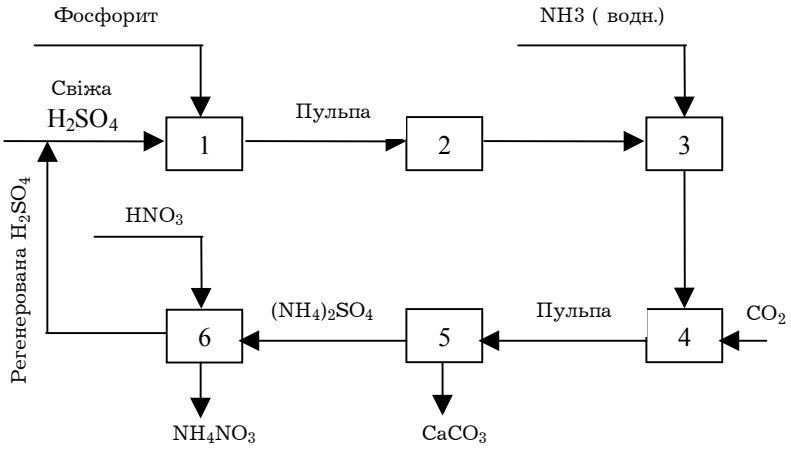

Рис. Блок-схема виробництва ЕФК за безвідходною технологією:
1 — екстрактор; 2, 5 — фільтри; 3 — змішувач; 4 — реактор для конверсії фосфогіпсу; 6 — блок катіонітових фільтрів.

Унаслідок хемічного перероблення фосфогіпсу досягаються високі економічні та екологічні ефекти. Екологічний ефект полягає у тому, що припиняється забруднення довкілля фтористими, фосфорними та сірчаними сполуками, які містяться у фосфогіпсі. Залучення фосфогіпсу як вторинної сірковмісної сировини у виробничий процес дасть також і економічний ефект: усуваються затрати на його транспортування у відвали, на підготовку промислових площадок під фосфогіпс і його зберігання відповідно до вимог органів санітарного нагляду, а також затрати на вилучену із сільськогосподарського обороту землю; здешевлюється продукція, яку випускають, за рахунок використання у виробничому процесі регенерованої сірчаної кислоти; вловлюється 1—2 % P_2O_5, яка викидається у даний час у відвали разом із фосфогіпсом.

Згідно із запропонованим методом відбувається одночасно зв'язування парникового газу — діоксиду вуглецю і зменшення його викиду в атмосферу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Авт св. СССР 1296512, МКИЗ С01с1/24. Способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и карбонат кальция / Г. А. Аксельруд, Я. М. Гумницкий, Ю. А. Малык (СССР). № 3873010/31-26. Заявл. 27. 03. 85. Опубл. 15. 03. 85. Бюл. № 10. 3 с.

2. *Бондаренко М. В., Раздорских Л. М.* Пути и способы утилизации фосфогипса // Тез. докл. совещ. ВЦСПС „Охрана окружающей среды на предприятиях Минудобрений в XI пятилетке". М., 1982. С. 91—103.

3. *Гумницкий Я. М., Малык Ю. А., Воликова Н. Н.* Химическая переработка фосфогипса на серную кислоту с использованием ионообменной технологии // Тези доп. на III-ій міжнар. конф. „Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейна.". К., 1995. С. 43—44.

4. *Гумницький Я. М., Малик Ю. О.* Інтенсифікація процесу розкладу фосфогіпсу в апаратах з пневмотранспортом реакційної суміші // Химическая промышленность. № 4. Черкасский НИИТЭХИМ, 1997. С. 25—29.

5. *Гумницький Я. М., Малик Ю. О., Мальований М. С., Волікова Н. М.* Комплексна переробка фосфорної сировини України // Хімічна промисловість України. № 1. К., 1998. С. 8—9.

6. *Гумницкий Я. М., Малык Ю. О., Юрым Н. Ф.* Химическая утилизация фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Тез. докл. межреспубл. научн.-техн. конф. „Решение экологических проблем на предприятиях хим. и нефтехим. промти". Волгоград, 1989. С. 114—115.

7. *Малык Ю. А.,Гумницкий Я. М.* Кинетика растворения твердых тел в движущемся газожидкостном потоке // Журн. прикл. химии. Л., 1986. 8 с. (Деп. в ВИНИТИ. 11. 10. 86., № 153/86).

8. *Маркевич И. П., Печковский В. В.* Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1984. 240 с.

9. *Мечмир З. В.* Состояние и пути решения утилизации фосфогипса за рубежом // Экономические и социальные проблемы развития Мурманской области. Апатиты, 1980. С. 80—85.

10. *Новиков А. А., Эвенчик С. Д.* Использование фосфогипса: состояние, перспективы, задачи // Тр. НИУИФа. 1983. № 243. С. 7—18.

11. *Прокошева М. А., Торина Н. А., Щугаров Ю. А., Баранова Г. Н.* Влияние хранения и применения фосфогипса на окружающую среду и рекультивацию нарушеных земель // Тр. НИУИФа. 1981. № 239. С. 59—64.

SUMMARY

Yaroslav HUMNYTSKY, Yulian MALYK, Myroslav MALIOVANY

CHEMICAL CONVERSION OF PHOSPHOGYPSUM AS A METHOD OF ENVIRONMENT PROTECTION AGAINST ANTHROPOGENIC INFLUENCE

The influence of phosphogypsum on the environment and speed-up methods of its conversion have been analyzed. The method of physical-chemical conversion with formation of ammonium sulphate and calcium carbonate and subsequent ion-exchanging process of sulfuric acid formation is described.