

УДК 65:502:504

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВЫХ РУД И ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

¹Жантасов К.Т., ¹Жуматаева С.Б., ²Лавров Б.А., ³Дормешкин О.Б.,
¹Сарыпбекова Н.К., ¹Жантасов М.К., ¹Зият А.Ж., ⁴Жантасова М.К., ¹Бекаулова А.А.

¹НАО «Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова», Шымкент,
e-mail: s_zhumatayeva@inbox.ru;

²Санкт-Петербургский государственный институт (технический университет),
Санкт-Петербург;

³Белорусский государственный университет, Минск;

⁴Школа-гимназия № 20 им. Г. Титова, Шымкент

Даны сведения о характеристиках отходов промышленных предприятий и их воздействия на окружающую среду. Проведен анализ методов и способов решения утилизации отходов и переработки полезных ископаемых и методы извлечения полезных компонентов. На основании ряда научных работ авторов проанализированы пути решения проблемы утилизации отходов в дорожном строительстве в составе исходных компонентов. Выявлено расположение 45 месторождений Каратауского фосфоритоносного бассейна, которые по качественной и количественной характеристикам подразделяются (мас. %): на балансовые фосфоритные руды – 60; забалансовые фосфоритные руды – 13; фосфатно-кремнистые породы – 8; фосфатизированные кремни – 19. Фосфориты на следующие их промышленные типы: богатые фосфоритные (28–30% P₂O₅); рядовые карбонатные и кремнисто-карбонатные (22–26% P₂O₅); рядовые кремнистые и карбонатно-кремнистые (21–25% P₂O₅); бедные (забалансовые) (18–21% P₂O₅); фосфатно-глинистые-кремнистые сланцы (флюс) (7–15% P₂O₅); фосфатизированные кремни (флюс) (2–6% P₂O₅). Заскладированные в отвалохранилища материалы нарушают экологическое равновесие. Второй техногенный отход, фосфогипс, образуется при химической переработке фосфоритов Каратауского бассейна сернокислотным способом в экстракционную фосфорную кислоту и имеет следующий состав: Са – 17,55% и 19,42%; К – 0,13% и 0,14%; Р – 0,35% и 0,30%; P₂O₅ – 0,80% и 0,69%.

Ключевые слова: отходы производств, экология, забалансовые руды, фосфогипс, химический состав, минеральные удобрения, фосфоритная мелочь, тукосмесь

ENVIRONMENTALLY SAFE TECHNOLOGIES FOR PROCESSING OFF-BALANCE SHEET AND WASTE FROM VARIOUS ENTERPRISES

¹Zhantsov K.T., ¹Zhumataeva S.B., ²Lavrov B.A., ³Dormeshkin O.B., ¹Sarypbekova N.K.,
¹Zhantsov M.K., ¹Ziyat A.Zh., ⁴Zhantsova M.K., ¹Bekaulova A.A.

¹NAO South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent,
e-mail: s_zhumatayeva@inbox.ru;

²Saint Petersburg State Institute (Technical University), Saint Petersburg;

³Belarusian State University, Minsk;

⁴School-gymnasium № 20 named. G. Titov, Shymkent

Data on the characteristics of industrial waste and their impact on the environment. The analysis of methods and methods of waste disposal and processing of minerals, and methods of extraction of useful components is carried out. Based on a number of scientific works of the authors, the ways of solving the problem of waste disposal in road construction as part of the initial components are analyzed. The location of 45 deposits of the Karatau phosphorite-bearing basin, which are divided by qualitative and quantitative characteristics (mass. %) on: balance phosphorous ores – 60; off-balance phosphorous ores – 13; phosphate-siliceous rocks-8; phosphatized silicenes -19. Phosphorites for the following industrial types listed below: rich phosphorous (28-30% P₂O₅); ordinary carbonate and siliceous-carbonate (22-26% P₂O₅); ordinary siliceous and carbonate-siliceous (21-25% P₂O₅); poor (off-balance) (18-21% P₂O₅); phosphate-clay-siliceous shales (flux) (7-15% P₂O₅); phosphatized silicenes (flux) (2-6% P₂O₅). Materials deposited in landfills violate the ecological balance. The second technogenic waste, phosphogypsum, is formed during the chemical processing of phosphorites of the Karatau basin by the sulfuric acid method into extraction phosphoric acid, and has the following composition: Ca – 17.55% and 19.42%; K – 0.13% and 0.14%; P – 0.35% and 0.30%; P₂O₅ – 0.80% and 0.69%.

Keywords: industrial waste, ecology, off-balance ores, phosphogypsum, chemical composition, mineral fertilizers, phosphorite fines, fertilizer mixture

Казахстан является одним из мировых лидеров по запасам минерального сырья. Имея мощную минерально-сырьевую базу, страна обладает по мировым запасам урана – 18%, свинца – 9%, цинка – 8%, 10%

хрома, серебра, меди и марганца имеют по 5% соответственно. Республика является одним из крупных поставщиков энергетического сырья, цветных и черных металлов. Особенности технологических процессов

приводят к образованию промышленных отходов. Ежегодно во всем мире в биосферу поступает много миллионов тонн твердых, жидких и газообразных техногенных отходов, наносящих непоправимый ущерб живой и неживой природе. На территории Казахстана накопилось около 43 млрд т различных отходов, из которых лишь 5% идет на переработку [1].

Цель исследования: научный обзор по проблеме утилизации техногенных отходов различных производств с получением целевых продуктов.

Материалы и методы исследования

Выявление в ходе аналитического анализа литературных источников и на основе физико-химических анализов отходов различных производств наиболее экологически безопасных способов их утилизации.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным работ авторов [2, 3] выявлено расположение 45 месторождений Каратауского фосфоритоносного бассейна.

По качественной и количественной характеристикам фосфорсодержащие руды и породы бассейна Каратау подразделяются (мас. %):

- на балансовые фосфоритные руды – 60;
- забалансовые фосфоритные руды – 13;
- фосфатно-кремнистые породы – 8;
- фосфатизированные кремни – 19.

Анализируя изменения содержания P_2O_5 в руде, авторы в работах [4, 5] классифицируют фосфориты на следующие промышленные типы:

- богатые фосфоритные (28–30% P_2O_5);

- рядовые карбонатные и кремнисто-карбонатные (22–26% P_2O_5);
- рядовые кремнистые и карбонатно-кремнистые (21–25% P_2O_5);
- бедные (забалансовые) (18–21% P_2O_5);
- фосфатно-глинистые-кремнистые сланцы (флюс) (7–15% P_2O_5);
- фосфатизированные кремни (флюс) (2–6% P_2O_5).

По данным автора [6], основные запасы фосфоритных руд осадочно-метасоматического типа содержат до 14–23% P_2O_5 .

При содержании P_2O_5 менее 18% фосфориты относят к забалансовым рудам, занимающим значительные земельные площади по отвалохранилищам, где находятся десятки сотен миллионов некондиционного материала, накопленного за период существования и эксплуатации промышленных месторождений. Заскладированные в отвалохранилища материалы нарушают экологическое равновесие, поэтому рациональное их использование позволит повысить площади угодий сельскохозяйственного назначения.

следующий химический состав (в %):

– забалансовая руда месторождения Жанатас P_2O_5 – 17,4; MgO – 4,76; н.о – 30,3; P – 7,5; K – 0,51; Ca – 36,5; Mn – 0,0942; F – 0,004;

– забалансовая руда месторождения Тьесай – P_2O_5 – 16,4; HO – 27,0; MgO – 31,3; CO_2 – 5,2; CaO – 13,0; Fe_2O_3 – 1,3; Al_2O_3 – 1,4;

– забалансовая руда месторождения Коксу P_2O_5 – 21,9; HO – 25,8; MgO – 35,7; CO_2 – 2,6; CaO – 8,1; Fe_2O_3 – 0,8; Al_2O_3 – 1,0;

– забалансовая руда месторождения Аксай P_2O_5 – 19,1; P – 8,32; K – 1,49; MgO – 4,72; CaO – 29,85; MnO – 1,7.

Качественные и количественные характеристики фосфорсодержащих и забалансовых руд бассейна Каратау

Наименование	Балансовые фосфоритные руды, %		Забалансовые фосфоритные руды, %		Фосфатно-кремнистые руды, %		Фосфатизированные руды, %	
	Пределы содержания	Средн. данные	Пределы содержания	Средн. данные	Пределы содержания	Средн. данные	Пределы содержания	Средн. данные
P_2O_5	15–30	23,5	15–30	17,5	5–15	11	0,5–8	4
CaO	25–50	42,5	25–40	30	12–30	20	1,6–16	8
MgO	0,5–7	3,5	0,5–6	3	0,5–3,5	2	0,2–0,3	1,6
SiO_2	5–35	15	15–45	30	40–70	50	65–95	80
CO_2	2,5–15	8	3–13	7	1–8	5	1–6	3
R_2O_3	0,5–3	1,5	1–3	2	1,5–8	4	0,5–2,5	1
$K_2O + Na_2O$	0,5–1,5	1	0,5–1,5	1	0,5–1,5	2	0,5–1,5	1
Запасы (в % от всего месторождения)	60		13		8		19	

Вторым немаловажным по своей сущности и применению в экономике государства является фосфогипс, который образуется при химической переработке фосфоритов Каратауского бассейна сернокислотным способом в экстракционную фосфорную кислоту [7–10].

Так, например, на заводе минеральных удобрений ТОО «Казфосфат» при получении 1 тонны аммофоса расходуется 2,44 т фосфоритной муки, 1,85 т серной кислоты, 0,151 т аммиака, 0,088 т извести, и образуются отходы производства в виде фосфогипса в количестве 3,53 т. В настоящее время в хвостохранилище завода накоплено свыше 14 млн т фосфогипса, который требует кардинальных решений по его утилизации.

Фосфогипс для сельского хозяйства в соответствии с требованиями НТД содержит $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 80,0$; $\text{H}_2\text{O} - 20,0$; $(\text{H}_2\text{SiF}_6; \text{Na}_2\text{SiF}_6; \text{K}_2\text{SiF}_6; \text{HF}) - 0,3$;

Приведены данные по изучению минералогического и химического состава микроскопическим, рентгенофазовым, термографическим и спектральным методами анализа и процессов, происходящих при нагревании фосфогипса со старого и нового отвалоохранилищ, показавшие их идентичность.

В то же время фосфогипс, отобранный из старого и нового отвалоохранилища, содержит: Ca – 17,55% и 19,42%; K – 0,13% и 0,14%; P – 0,35% и 0,30%; P_2O_5 – 0,80% и 0,69%, а также поминералогическому составу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 87,93\%$ и 85,04%; $\text{SiO}_2 - 9,10\%$ и 10,58% соответственно. Усредненный гранулометрический состав фосфогипса по классам крупности содержит в%: 2–5 мм – 0,3; 1–2 мм – 21,8; 1–0,5 мм – 63,6; 0,1–0,5 мм – 10,1 менее 0,1 мм – 4,2.

Удельная активность природных радионуклидов в пробах фосфогипса составляет 4,0 кБк/кг, что соответствует требованиям СТ РК 2208-2012.

Фосфогипс и забалансовые руды могут быть рекомендованы для использования как в агропромышленном комплексе в виде сухих тукосмесей взятых в определенных соотношениях с другими компонентами шихты, так и дорожном строительстве.

Фосфогипс является побочным продуктом производства экстракционной фосфорной кислоты, получаемой при разложении фосфатного сырья или апатитового концентрата смесью серной и фосфорной кислот дигидратным способом, также можно использовать как материальный ресурс, позволяющий нейтрализовать кислые и засоленные почвы.

В процессе угледобычи, как и в горнодобывающем комплексе фосфоритного сырья образуются значительные объемы внутренних вскрышных пород и мелочи угля, которые содержат в себе от 45 до 75% углерода и микроэлементы, остро необходимые растениям и сое-овоще-бахчевым, а также плодово-ягодным культурам агропромышленного комплекса. Следует отметить, что минеральная часть внутренних вскрышных пород представлена ферритами, алюминатами, силикатами кальция и магния, анортитами и диопсидами. Поэтому для применения их в составе новых номенклатур тукосмесей из твердых отходов различных производств и предприятий экономики изучены их химические составы, так как в почвенной среде углекислоты, находящиеся в ВВП и мелочи углей, вступают во влажной среде в реакцию с гидрооксидами и оксидами натрия и калия, образуя гуматы. Усредненный химический состав ВВП содержит (в%): SiO_2 – около 50; Al_2O_3 – 13,5; CaO – около 2; MgO – около 2; Fe_2O_3 – 9,3; MnO – 0,3; $\text{K}_2\text{O} - 0,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,5$; $\text{C}_{\text{своб}}$ – 28.

Кроме этого, ВВП и мелочь углей, при применении их в дорожном строительстве могут регулировать водно-тепловой баланс подстилающего слоя дорожной одежды [7].

Сотрудниками научно-исследовательской лаборатории «Неорганические соли, стимуляторы роста и защиты растений» НАО «Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова», совместно с учеными Российской Федерации и Республики Беларусь разработаны и разрабатываются ряд тукосмесей новых номенклатур, на основе пыли циклона агрокомплекса ТОО «Казфосфат», внутренних вскрышных пород, бурых углей, отсеков мелочи забалансовых фосфоритов, фосфогипса и обожженного вермикулита, который является, как известно, влагоудерживающим веществом. Указанные исходные материалы шихты тукосмеси в почвенном покрове играют роль сорбентов влаги, отдавая ее корневой системе различных сельскохозяйственных культур, нейтрализатора кислых почв, а также позволяют получить гуматы при взаимодействии углерода с щелочными металлами почвы и внутренних вскрышных пород.

Получаемая новая номенклатура тукосмеси содержит такие микроэлементы, как медь, цинк, сера, железо, магний, кобальт и марганец, остро необходимые сельскохозяйственным культурам.

Предлагаемая к внедрению в производство и АПК тукосмесь содержит (%):

– пыли циклона агрокомплекса – до 62;

- вермикулита – до 12
- внутренних вскрышных пород – до 10;
- фосфогипса – до 10;
- бурого угля – до 5;
- поташа – до 5, и других компонентов, из различных забалансовых руд, при различном соотношении.

В зависимости от химического состава полевых площадей и применяемой к использованию тукосмеси, в ее состав могут быть введены аммофос, серосодержащие вещества или комовая сера размером до 3 мм, а также другие микроэлементы.

Природные ресурсы являются невозполнимыми материальными ценностями в плане решения экологических проблем и охраны окружающей среды для фауны и флоры любого государства и трансграничных территорий. Поэтому рациональное и бережное отношение к ним, с одновременным использованием техногенных отходов различных отраслей экономики, актуально на многие десятилетия, так как на территории любого государства скопились миллионы тонн техногенных отходов горнодобывающей отрасли химической и металлургической промышленности, стройиндустрии и угледобывающего комплекса.

Так, например, в статьях ряда авторов [8, 9] рассматриваются уникальные по своим технологическим и потребительским свойствам дорожно-строительные материалы из техногенных отходов фосфорных подотраслей электротермическим способом и переработки тонкомолотых фосфоритов химическим методом, в частности «Фосфогипс дорожный», золошлаковые отходы ТЭЦ, которые еще не успели завоевать всеобщую популярность среди подрядных организаций, но показали свои значительные преимущества перед обычными материалами, традиционно применяемыми в дорожном строительстве. Согласно исследованиям авторов [10–12], слой из фосфогипса работает как легкая и единая монолитная плита, распределяющая нагрузку на большую грунтовую поверхность и снижающая напряжения в грунте.

Использование фосфогипса, золошлаковых отходов ТЭЦ и забалансовых руд включает следующие операции, с учетом улучшения безопасности жизнедеятельности населения:

- разравнивание поверхности основания автогрейдером;
- уплотнение катком;
- распределение и уплотнение щебня фракции 20–40 толщиной слоя 5–8 см.

Общеизвестно, что снижение удельного давления на грунт понижает вероятность появления в нем местных пластических де-

формаций. Это обеспечивает длительную сохранность ровности покрытия. Физико-химические свойства фосфогипса, за счет относительных деформаций гибкости с растяжением, позволяют использовать принципы унификации конструкций дорожной одежды, что обеспечивает толщину конструктивных слоев и количество технологических операций, а также времени и номенклатуры эксплуатируемой строительной техники. Принципы унификации дорожных конструкций на основе использованием фосфогипса и забалансовых природных материалов для дорожного покрытия обеспечивают все многообразие воздействия природно-климатических факторов. Кроме этого они оказывают влияние на технологические свойства подстилающего слоя, по сравнению со слоями из зернистых материалов с получением слоев, выдерживающих более высокие нагрузки. Это обеспечивает снижение до 40–50% потребности в природных минеральных ресурсах, таких как щебень и песок.

В дорожном строительстве широкое развитие получил метод направленного структурообразования и создания однородной массы строительного материала на основе принципов физико-химии дисперсных систем по академику П.А. Ребиндеру. Рядом исследований выявлено, что кристаллизационные структуры наиболее водостойчивы, прочны и долговечны при высокой плотности и отсутствии крупных пор, понижая их морозостойкость. Процесс перекристаллизации полугидрата в дигидрат и включения свободной влаги в кристаллическую структуру приводят к образованию таких структур, которые выявлены в работе [13] с применением фосфогипса полугидратной форме в дорожном строительстве.

Авторами была разработана и применена технология упрощенного строительства нижних слоев дорожного полотна автомобильных дорог общего пользования.

Подготовка участка для проведения работ включает в себя выравнивание или подготовку основания для укладки фосфогипса, его доставку и выгрузку, а также выравнивание материала бульдозером.

С целью применения золошлаковых отходов при получении тукосмесей из твердых материалов, содержащих микроэлементы, и в дорожном строительстве исследован химический состав золошлаков Экибастузских углей и ТЭЦ-3 г. Караганды, так как золошлаки находят широкое применение в дорожном строительстве [14, 15].

По сравнению с Республикой Казахстан и Российской Федерацией, в зарубежных странах вовлечение отходов в хозяй-

ственный оборот более значительно в плане сбережения природных минеральных ресурсов и утилизации отходов производства, так как отходы горно-обогатительного и горнодобывающих комплексов являются серьезными источниками загрязнения окружающей среды [16–18].

Заключение

На основании проведенного обзора предлагается использование указанных отходов по двум направлениям при определенных соотношениях исходных материалов и разработкой оптимальных технологических решений:

- получение минеральных удобрений из различных твердых материалов в виде тукосмесей;
- применение вышеуказанных сырьевых компонентов в качестве подстилающего слоя дорожной одежды.

Список литературы

1. Jyoti S. Trivedi, Sandeep N., Chakradhar Iyyunni. Optimum Utilization of Fly Ash for Stabilization of Sub-Grade Soil using Genetic Algorithm. *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 51. P. 250–258.
2. Позин М.Е., Копылев Б.А., Белов В.Н., Ершов В.А. Переработка фосфоритов Каратау. Л.: «Химия», 1975. 272 с.
3. Смирнов А.И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М.: Недра, 1972. 196 с.
4. Киперман Ю.А. Фосфориты в XXI веке: монография. Алматы, 2006. 208 с.
5. Ларичкин Ф.Д., Кныш В.А. Рациональное использование вторичных минеральных ресурсов в условиях экологизации и внедрения наилучших доступных технологий. Апатиты: Издательство ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 252 с.
6. Дормешкина О.Б., Жантасов К.Т. Новые виды фосфорсодержащих комплексных удобрений и тукосмесей. Минск: БГТУ, 2020. 325 с.
7. Копылов Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.
8. Досалиев К.С. Исследование влияния структуры автомобильных дорог «земляное покрытие – асфальтобетон» безопасность жизнедеятельности при эксплуатации: дис. ... докт. филос. (PhD) по специальности 6D73100 Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды. Шымкент, 2018. 142 с.
9. Коломейченко А.С. Повышение экономической эффективности использования сельскохозяйственных земель на основе оптимизации применения удобрений // *Наука и мир*. 2015. Т. 1. № 8 (24). С. 75–77.
10. Коротковский С.А., Талалай В.В., Кочетков А.В., Янковский Л.В. Применение фосфогипса для строительства автомобильной дороги // Долговечность и надежность строительных материалов и конструкций в эксплуатационной среде: I Международная научно-техническая конференция. 2017. С. 264–273.
11. Умбетаев И., Бигараев О. Плодородие сероземов Южного Казахстана и пути его оптимизации // *Состояние и перспективы развития почвоведения*. Алматы, 2005. С. 101–102.
12. Бабков В.Ф., Андреев О.В. Проектирование автомобильных дорог. М.: Транспорт, 2013. 368 с.
13. Строительство автомобильных дорог / Под ред. проф. В.В. Ушакова и доц. В.М. Ольховикова. М.: Кнорус, 2020. 572 с.
14. Ушаков В.В., Ольховиков В.М. Строительство автомобильных дорог. М.: Кнорус, 2014. 320 с.
15. Алексеев А., Бабков В.Ф., Бируля А.Г. Справочник инженера-дорожника. Содержание и ремонт автомобильных дорог. М.: Транспорт, 2017. 125 с.
16. Сиротюк В.В. Стандартизация и перспективы использования золошлаков энергетики для дорожного строительства в России // Золошлаки ТЭС: удаление, транспортировка, переработка, складирование: матер. III междунар. науч.-практ. семинара. М., 2010. 58–59 с.
17. Pflughoeft-Hassett D.F., Hassett D.J., Schroeder M.H. Materials from Conversion of Coal for Power Production: Working Definitions. Energy & Environmental Research Center. University of North Dakota [Electronic resource]. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/958067> (date of access: 11.12.2021).
18. Khan M.A., Usmani A., Shah S.S., Abbas H. A study of multilayer soil-fly ash layered system under cyclic loading. Aligarh Muslim University, Aligarh, India [Electronic resource]. URL: http://ijce.iust.ac.ir/index.php/slc_lang=en&slc_sid=1 (date of access: 11.12.2021).