

М.И. Кузьменков, А.А. Сакович, Д.М. Кузьменков

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

Дан краткий анализ основных направлений переработки фосфогипса на коммерчески привлекательные товарные продукты. Отмечается важность и актуальность решения этой проблемы с технической и экологической точек зрения.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, серная кислота, ангидрит, экология, автомобильные дороги, строительные материалы.

M.I. Kuzmenkov, A.A. Sakovich, D.M. Kuzmenkov

MODERN DIRECTIONS OF PHOSPHOGYPSE PROCESSING

A brief analysis of the main directions of phosphogypsum processing into commercially attractive commercial products is given. The importance and urgency of solving this problem from a technical and environmental point of view is noted.

Keywords: gypsum binder, sulfuric acid, anhydrite, ecology, car roads, construction materials.

Целью настоящего исследования явилось установление наиболее перспективных направлений переработки фосфогипса с получением коммерчески привлекательных продуктов. По данным ООН, в настоящее время фосфогипс лишь в количестве порядка 4 % из всего накопившегося в отвалах перерабатывается в товарные продукты. Хотя с химической точки зрения процесс переработки является осуществимым, но экономические издержки на реализацию не позволяют осуществить эти затратные процессы.

Поиск литературных и патентных источников велся по реферативному журналу «Химия», бюллетеню изобретений за последние 10 лет. Собранный массив данных был сгруппирован по шести наиболее перспективным направлениям.

1. Одним из привлекательных направлений является переработка фосфогипса с получением двух крупнотоннажных продуктов – серной кислоты и портландцементного клинкера. Этот процесс, не взирая на его бесспорную привлекательность, кроме нескольких опытно-промышленных установок, не получил широкого практического применения. Одной из основных причин являлось использова-

ние серного колчедана в 50–60 гг. прошлого века в качестве основного сырья для получения серной кислоты. Присутствующие в нем каталитические яды мышьяк и селен вызывали отравление ванадиевой контактной массы, используемой для каталитического окисления SO_2 в SO_3 с последующим получением из серного ангидрита серной кислоты. Очистка печного газа от указанных каталитических ядов требовала больших капитальных затрат и превращала процесс в экономически нецелесообразный. В последние годы с развитием технологий извлечения элементной серы из природного газа и нефти процесс получения серной кислоты и портландцементного клинкера может быть значительно более привлекательным, о чем свидетельствуют последние публикации в Китае и России [1, 2]. Количество извлекаемой серы достаточно велико, что позволяет получать из нее серную кислоту высокого качества.

2. Применение фосфогипса в сельском хозяйстве в качестве источника серы наряду с азотом, фосфором и калием. Наиболее перспективным является фосфогипс с минимальным содержанием фтора и тяжелых металлов. Это направление обладало высокой привлекательностью, когда фосфорные удобрения производились в виде простого суперфосфата путем разложения апатитового концентрата серной кислотой с получением экстракционной фосфорной кислоты и фосфогипса. Именно (фосфогипс) двухводный гипс и был полезным источником серы в составе минеральных удобрений. В последние годы выпуск простого суперфосфата сократился, тем не менее перспективность использования фосфогипса в сельском хозяйстве осталась прежней [3].

3. Разработка технологии переработки полугидратного фосфогипса на регулятор сроков схватывания и твердения портландцемента (вместо природного гипсового камня) [4]. Разложение апатитового концентрата фосфорной кислотой с получением полугидрата сульфата кальция (фосфогипса) открывает перспективу его использования вместо природного гипсового камня при производстве цемента. Для этих целей такой фосфогипс складировался на бетонированной заводской площадке, уплотняется с помощью гусеничной техники с одновременной нейтрализацией кислых примесей известью. Такие исследования были выполнены на ЗАО «Балаковские минеральные удобрения» с получением окускованного нейтрализованного фосфогипса в виде дигидрата сульфата кальция, который в промышленных условиях прошел испытания на Улья-

новском и Вольском цементных заводах. Испытания цементов на указанных заводах показали, что их качество соответствует требованиям действующих стандартов.

4. Получение из дигидратного фосфогипса полиминерального гипсового вяжущего. Этот процесс основан на эксергии, заключенной в концентрированной серной кислоте, что позволяет ее использование в качестве водоотнимающего средства. При обработке фосфогипса серной кислотой последняя связывает сначала механическую влагу, а затем поэтапно отщепляет частично или полностью кристаллизационную воду из двухводного гипса. Избыточная серная кислота нейтрализуется карбонатом кальция. В конечном итоге целевой продукт (полиминеральное гипсовое вяжущее) на основании наших экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях, состоит из β -полугидрата сульфата кальция, растворимого ангидрита γ - CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Такое полиминеральное гипсовое вяжущее, по существу, представляет собой готовую сухую строительную смесь, пригодную для устройства наливных полов.

5. Перспектива использования окускованного фосфогипса для устройства основания местных автомобильных дорог вместо дорогого гранитного щебня. Компактирование фосфогипса с целью придания ему достаточной прочности может осуществляться как вышеописанным способом, так и иными способами, доступными в том или ином регионе. Фосфогипс также может использоваться в составе асфальтобетона в качестве наполнителя [5].

6. Перспективным является использование фосфогипса для производства строительных материалов. В данном случае речь идет о предварительном получении строительного гипса из фосфогипса и его применении при производстве строительных блоков. Кроме того, может быть использован в качестве одного из сырьевых компонентов цемента при его производстве по мокрому способу. Однако это направление не получило широкого практического применения вследствие повышения влажности сырьевого шлама и увеличения расхода топлива на обжиг. Получение гипсовых вяжущих из фосфогипса, в керамических изделиях, в стекольной промышленности. В качестве регуляторов сроков схватывания, описанного в третьем блоке, и добавки к цементному клинкеру перед его помолом вместо природного гипса.

Краткое изложение наиболее популярных областей использования фосфогипса, естественно, не охватывает все возможные его области применения. Однако даже из приведенного краткого

обзора видно, насколько эта проблема носит масштабный характер как с технической точки зрения, так и с не менее важной экологической. Складирование огромного количества фосфогипса требует отвода больших земельных площадей. Достаточно указать только на масштабы этой проблемы на примере ОАО «Гомельский химический завод», где ежегодное пополнение складированного фосфогипса составляет 700 тыс. т. Под действием атмосферных осадков происходит постоянное вымывание из указанных отвалов растворимых примесей – свободных кислот и кислых фосфатов и фторидов. Мониторинг территории, примыкающей к хранилищам, показывает, что глубина проникновения указанных примесей уже достигла порядка 25 м, что создает угрозу их проникновения в водоносные слои почвы с питьевой водой. Для предотвращения этих опасных последствий предусмотрено откачивание этих загрязненных вод. Вышесказанное свидетельствует о том, что на сегодняшний день проблема переработки фосфогипса стала важнейшей прежде всего с экологической точки зрения.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что поиск технических решений, направленных на решение этой, можно сказать, проблемы планетарного масштаба, по-прежнему является актуальным.

Список литературы

1. Новый способ переработки фосфогипса / Zhong Benhe, Zhang Zhiye, Wang Xinlong, Yang Xiushan // *Wujiyan Gongye=Inorg. Chem. Ind.* – 2011. – Vol. 43, no. 9. – P. 1–4.
2. Способ совместного получения цементного клинкера и сернистого газа: пат. 268675 Рос. Федерация, МПК С04В 7/04 / Арпишкин И.М., Нигматуллин В.Р., Кулабухов В.А., Фежделюк Д.С. – Заявл. 21.02.2018; опубл. 30.04.2019.
3. Способ переработки фосфогипса на фосфорное удобрение: пат. 2680589 Рос. Федерация, МПК С05В 11/00 / Горбачев Е.В., Мильбергер Т.Г., Ахмедов С.Н., Афанасьев А.Ю. – Заявл. 24.05.2018; опубл. 22.02.2019.
4. Михеенков М.А. Искусственный гипсовый камень на основе фосфогипса // *Цемент и его применение.* – 2009. – № 5. – С 81–82.
5. Яшин С.О., Шальнев М.Н., Борисенко Ю.Г. Применение фосфогипса в составе наполнителя асфальтобетонных смесей // *Строительные материалы.* – 2009. – № 11. – С. 18–19.

Об авторах

Кузьменков Михаил Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», заслуженный деятель науки Республики Беларусь, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru.

Сакович Андрей Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: aasak@belstu.by.

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Безопасность жизнедеятельности», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: 310_chtvm@mail.ru.