

УДК 542.61:661.865

В.К. БИШИМБАЕВ, А.А. АНАРБАЕВ, Г.Г. ЧУКЕНОВА

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА НА ЦЕЛЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Эффективное использование отходов различных отраслей промышленности – актуальная народнохозяйственная проблема. Поэтому полезное использование попутных продуктов различных промышленных производств справедливо связывают с проблемой рационального использования природных ресурсов. При этом решается комплекс важнейших задач и проблем: более полное использование сырьевых ресурсов, создание производств новых продуктов, улучшение экологической обстановки в регионе. В пользу разработки техногенных месторождений можно привести и ряд экономических причин: месторождения доступны, так как расположены в обжитых районах, не требуют дорогостоящих процессов дробления и измельчения, при комплексном использовании можно получать достаточно широкий набор требуемых полезных продуктов.

Переработка хвостов и отвалов в химической промышленности становится во всем мире первостепенной задачей, поскольку их скопления достигли определенных критических величин. Известно, что сырьевая база для многих отраслей химической промышленности истощается и все актуальнее становится вопрос вовлечения в производство как сырья с низким содержанием полезных компонентов, так и отходов производств. Следует принять во внимание, что отходы производства ложатся мертвым грузом на себестоимость продукции предприятий и часто порождают ряд трудноразрешаемых проблем.

Все вышесказанное касается и фосфогипса – крупнотоннажного отхода производства фосфорной кислоты, солей и удобрений на основе фосфора [1]. Он образуется экстракционным способом при производстве фосфорных удобрений в процессе сернокислотной переработки природного фосфатного сырья (апатитов или фосфоритов) и представляет собой двуводный гипс с небольшим количеством примесей. В настоящее время накоплено значительное количество фосфогипса, которое, как правило, утилизируется и хранится в отвалах. Необходимость транспортирования и хранения фосфогипса заметным образом усложняет эксплуатацию предприятий. Фосфогипс отравляет почву и водоемы содержащимися в нем растворимыми примесями фтора и фосфора. Для создания отвалов фосфогипса приходится постоянно отчуждать большие участки земель, иногда обрабатываемые, причем эти площадки нередко превышают размеры промышленных пло-

щадок самих предприятий. Исходя из этого, вопрос переработки фосфогипса является очень актуальным.

Обширными всесторонними исследованиями и научными разработками доказана техническая возможность использования фосфогипса в следующих направлениях: цементной промышленности – в качестве регулятора сроков схватывания цемента, в технологии портландцемента, как минерализатор в процессе обжига цементного клинкера, как основного компонента при производстве белого и сульфоминерального цемента низкотемпературного обжига; для получения высокопрочного ангидритового вяжущего, для получения гипсовых вяжущих марок Г3 Г5 и Г10 Г15 и изделий на их основе (перегородочные и потолочные плиты, строительные блоки, шпаклевочные и штукатурные смеси и др.); получение неавтоклавного конструкционно-теплоизоляционного пенобетона; в химической промышленности – конверсия углекислым аммонием с получением сульфата аммония и технического углекислого кальция, восстановительный обжиг до сульфида кальция, получение сероводорода из сульфида кальция с дальнейшей переработкой H_2S на серу, восстановление фосфогипса окисью углерода до сернистого газа и превращение его в серную кислоту, получение серной кислоты и цемента путем обжига фосфогипса с клинкеробразующими добавками серной кислоты и извести; в дорожном строительстве – для получения гидравлических добавок, как материал для основания дорог; в качестве наполнителя – в про-

изводстве линолеума; в сельском хозяйстве – для мелиорации солонцов, в смеси с известью – для мелиорации кислых почв в качестве удобрительных мелиорантов; в производстве бумаги и красок, как наполнитель в производстве строительных материалов и т.д. [2].

Для восполнения дефицита гипсового сырья, целесообразно использовать гипсодержащие отходы, так как по своим свойствам фосфогипс близок к природному гипсу и может рассматриваться как его потенциальный заменитель. Наличие сульфата кальция в фосфогипсе до 95%, то есть фосфогипс – первосортное промышленное сырье и по данному параметру он может быть отнесен к гипсовому сырью I сорта (ГОСТ 4013 – 82). Особый интерес фосфогипс представляет в районах, где отсутствует природное гипсовое сырье, а также для заводов промстройматериалов, расположенных вблизи химических предприятий, имеющих значительное количество этого отхода. Исходя из этого, более рациональным представляется использование его в самой материалоемкой отрасли народного хозяйства – строительной индустрии, которая в условиях наблюдавшегося дефицита природного сырья давно нуждается в поиске новых нетрадиционных ресурсов и технологий производства [3].

Основное отличие от природного гипса состоит в том, что фосфогипс является продуктом химической реакции. В своем составе он имеет ряд остаточных от реакции ингредиентов, не присущих природному гипсу (фосфор, фтор). Данные примеси могут оказывать негативное влияние на качество продуктов, получаемых при переработке фосфогипса.

Комплексный состав фосфогипса, как сырья для химической промышленности, следует рассматривать как возможность снижения горных разработок при условии максимального извлечения из него ценных компонентов, входящих в его состав, в товарную продукцию. Задача может быть успешно решена при использовании технологии комплексной переработки.

Наиболее рациональным техническим решением переработки фосфогипса является применение его в промышленности строительных материалов. Также с целью создания новых безотходных и улучшения существующих технологий большой интерес представляют РЗЭ, содержащиеся в фосфогипсе, которые благодаря своим уникальным свойствам могут найти широкое при-

менение в различных сферах современной промышленности.

С развитием науки и техники во всем мире резко возросла роль редких и редкоземельных металлов, используемых в ведущих отраслях производства и обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность любого государства. Трудно назвать область техники, которая в той или иной степени не применяла бы редкие и редкоземельные металлы, их сплавы и разнообразные соединения. Атомная энергетика, радиоэлектроника, авиационная и ракетная техника, машиностроение, приборостроение, химическая и медицинская промышленность, производство полупроводниковых материалов, специальных сортов легированных сталей, композиционных материалов непрерывно расширяют номенклатуру применяемых редких и редкоземельных металлов и повышают требования к их чистоте.

В настоящее время в мировой практике уровень применения РЗЭ является показателем научно-технического развития той или иной отрасли. Республика Казахстан является одним из крупнейших регионов мира, обладающий значительными запасами и перспективами расширения минерально-сырьевой базы редких и рассеянных металлов. Производство редких и редкоземельных металлов в нашей стране осуществляется на специализированных предприятиях, и как сопутствующая продукция – на предприятиях цветной металлургии. На предприятиях, где редкие и редкоземельные металлы являются попутной продукцией, их выпуск заметно снизился, некоторые производства остановлены [4].

В условиях рыночной экономики переработка природного сырья, содержащего РЗЭ в очень низких и рассеянных количествах, пока является нецелесообразной, так как это связано с большими организационными, финансовыми и эксплуатационными затратами. Для производства РЗЭ новой сырьевой базой могут стать природные фосфаты, в частности, апатитовый или фосфоритовый концентрат Карагандинского месторождения, значительная часть которого перерабатывается сернокислотным способом с получением фосфорной кислоты. При этом в среднем 70% мас. РЗЭ, содержащихся в апатитовом концентрате, переходят в фосфогипс [5].

Имеющиеся отходы фосфогипса (общее количество 6-8 млн. тонн) завода минеральных удобрений (г. Тараз) содержат в себе (данные

Таблица 1. Химический анализ фосфогипса

Фосфогипс фосфори- тный	Ca		S		Al		Fe		Mg		P		Na		F		PЗЭ	H.O	
	весовой, %	атомный, %																	
	16,33	8,08	11,97	7,40	0,34	0,25	0,37	0,13	0,08	0,10	1,13	0,66	0,04	0,08	0,26	0,69	0,4	5,42	3,83

Таблица 2. Влияние температуры и времени реагирования на степень очистки фосфогипса от вредных примесей и степень извлечения РЗЭ

№ пробы	Температура, °C	Время, мин.	Степень перехода P_2O_5 в раствор, %	Степень извлечения РЗЭ, %
1	60	30	56,0	24,7
2	60	60	78,2	48,8
3	60	90	84,0	68,9
4	60	120	88,7	84,1
5	70	30	58,1	25,2
6	70	60	79,6	49,8
7	70	90	87,9	68,9
8	70	120	91,2	84,9
9	80	30	68,5	26,2
10	80	60	89,7	50,9
11	80	90	94,1	69,1
12	80	120	98,9	88,2
13	90	30	69,6	26,6
14	90	60	89,8	50,7
15	90	90	94,0	69,8
16	90	120	98,8	88,1

ТОО «Казфосфат») порядка 0,15-0,4% РЗЭ – в т.ч.: Ce – 43,48-52%; Nd – 14-16%; La – 24-27%; Pr – 4-6%; Sm – 2,3-2,5%; Gd – 1,1-1,3%; Eu – 0,1-0,2%, и могут быть использованы наряду со многими положительными эффектами в качестве их неисчерпаемого источника. Фосфогипс – неограниченная сырьевая база для получения РЗЭ [6].

В настоящей работе описаны результаты опытов по переработке фосфогипса в строительный гипс с извлечением концентратов РЗЭ, которые были осуществлены в лабораторных условиях при разложении смеси, состоящей из фосфогипса – отхода от экстракции Карагандинского фосфорита следующего состава, %: CaO-31,5; SO₂-42,3; H₂O-18,1; SiO₂-6,7; Al₂O₃-0,4; Fe₂O₃-0,1; F-0,1, серной кислоты концентрацией 10% H₂SO₄ и воды.

Предварительно исходное сырье – фосфогипс был исследован методами РФА, ДТА и электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что наличие на рентгенограмме аналогичных дифракционных максимумов с параметрами межплоскостных расстояний: d= 7,63; 4,29; 3,77; 3,38; 3,06; 2,87; 2,08; 1,67; 1,62 Å указывает на дифракционные максимумы, характерные для кристаллической решетки двуводного гипса – CaSO₄·H₂O.

Дифференциально-термический анализ фосфогипса также позволил определить, что на термограмме наблюдаются следующие эффекты: при повышении температуры до 250°C наблюдаются два сильно перекрывающихся эндотермических эффекта с максимумами 145°C и 185°C – дегидратация дигидрата до β-полугидрата. Из этого следует, что фосфогипс в основном состоит из дигидрата сульфата кальция.

В таблице 1 представлены данные анализа электронного микроскопа, позволяющие определить количественное и качественное содержание фосфогипса в весовых и атомных процентах.

Таблица 3. Прочностные показатели образцов

№ пробы	m, г	m _{общ} , г	S, см ²	P, кг	P _{ср} , кг	R _{контр} , МПа
1	12,985	38,975	3,6	49,8	44,3	12,305
				33,2		
				49,8		
2	13,375	40,145	3,8	49,8	49,8	13,105
				49,8		
				49,8		
3	12,250	36,865	3,6	33,2	38,7	10,750
				33,2		
				49,8		

Из таблицы видно, что основными компонентами фосфоритового фосфогипса являются кальций, сера, фосфор и нерастворимый остаток (Н.О.).

С целью выделения концентрата РЗЭ в лабораторных условиях проводилось разложение фосфогипса серной кислотой с удалением вредных компонентов.

Для очистки фосфогипса от P₂O₅ пробу предварительно измельчали до крупности частиц 0,074 мкм. Затем обрабатывали серной кислотой концентрацией 10-15% при соотношении Ж:Т, равной 1:2. Исследования проводились при различных температурах и времени реагирования смеси. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Исходя из полученных данных, установлено, что оптимальными параметрами очистки фосфогипса от соединений фосфора являются – температура 90°C, продолжительность реагирования смеси 120 минут. При этом было замечено, что с увеличением соответствующих параметров степень перехода P₂O₅ в раствор постепенно увеличивается и достигает 96,7%, а остаточное содержание P₂O₅ в растворе уменьшается и составляет при оптимальных параметрах 0,037 г. Степень извлечения РЗЭ в раствор в интервале температур 60-90°C в течение 30-90 минут составляет 24,7-88,2%.

Далее обработанный, высушенный фосфогипс для получения строительного гипса смешивался с триполифосфатом натрия при соотноше-

нии: на 500 г. обработанного фосфогипса, 0,5, 1,5, 1,75 г триполифосфата натрия соответственно. Всего было взято три пробы. Перемешивание проводилось в шаровой фарфоровой мельнице при времени перемешивания 3 часа. Далее в полученную смесь вводили олифу до получения однородной массы, которая бы позволила формовать образцы в виде кубиков размером 3x3 см, общее количество образцов 36 штук. Полученные таким образом образцы сушились в течение 28 суток при комнатной температуре в естественных условиях. По окончании эксперимента образцы гипса были испытаны на прочность, водостойкость и морозостойкость. Испытание на прочность проводилось на гидравлическом прессе – 2ПГ-10т. Общее количество образцов – 9 шт. При этом были получены следующие данные, приведенные в таблице 3.

Образцы после сжатия были помещены в стеклянные стаканы с водой для проверки на водостойкость и находились там в течение 30 дней, после чего были высушены и взвешены. Проверка образцов на морозостойкость проводилась в морозильной камере при температуре t= -20 °C. Результаты испытания приведены ниже, в таблице 4.

Таким образом, в результате проведенных лабораторных исследований установлено, что обработка фосфогипса серной кислотой позволяет очистить его от вредных примесей. Также определены условия перехода содержащихся в

Таблица 4. Показатели водостойкости и морозостойкости образцов

№ пробы	Водостойкость образцов						Морозостойкость образцов				
	m ₀ , г	m _{общ} , г	m ₁	m _{1общ} , г	m, г	m _{общ} , г	m ₀ , г	m _{0ср} , г	m ₁ , г	m _{1ср}	m, г
1	14,500	43,585	13,470	40,450	1,03	3,135	88,00	14,67	87,13	14,52	1,022
2	12,075	36,255	11,685	35,095	0,39	1,160	88,00	14,67	87,01	14,50	1,159
3	14,235	42,815	13,605	40,865	0,63	1,950	80,00	13,33	74,45	12,41	6,902

фосфогипс РЗЭ в раствор, что имеет очень важное значение, так как РЗЭ применяются в различных областях промышленности и являются невосполнимыми в природных условиях ресурсами, его запасы ограничены. Получен строительный гипс, который можно использовать при строительстве зданий и сооружений, а также химических и металлургических заводов.

В то же время решается одна из актуальных экологических проблем, таких как переработка и утилизация накопившихся техногенных отходов, размеры которых в настоящее время достигли критических. К тому же использование накопившихся техногенных отходов – важнейшее направление ресурсосбережения в новом тысячелетии. От него зависит обеспечение потребностей общества в дефицитных, в том числе стратегических видах ценных компонентов и сохранение их резерва для будущих поколений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фосфогипс и его использование /Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Новикова. М.: Химия, 1990. С. 224.
2. Щеблыкина Т.П., Малинина Л.А., Лященко А.В. Применение крупнотоннажных отходов, экологические аспекты и законодательные акты //Строит. материалы. 1994. № 9. С.28-30.

3. Ляшкевич И.М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса. Минск, 1989, с. 114-116.

4. Интервью с Академиком А. Жарменовым, Газета «Казахстанская правда» от 11 мая, 2007.

5. Абшиева З.С., Загородняя А.Н., Пономарева Е.И. Состояние и перспективы развития редкометальной промышленности Казахстана // КИМС. Алматы, 1996, С.7-9.

6. Сулейменов Ж.Т., Сагындыков А.А., Киргизбаев А.Т., Игликов А.А., Мусаев Я.А. Исследование накопителей отходов производства завода минеральных удобрений. // Вестник ТарГУ. Природопользование и проблемы антропосферы. Тараз, 2007, № 4. С. 64-67.

Резюме

Экстракциялық фосфор қышқылы (ЭФК) өндірісінің қалдығы – фосфогипстің өндірістің әртүрлі салаларында қолдану мүмкіншілігі және одан құрылышқа қажет гипсті, сонымен бірге сирек кездесетін элементтер шоғырын алу кешенді өндіріу технологиясы қарастырылған.

Summary

In this article the opportunity of the applications of the extracted phosphoric acid (EPA) production wastes – phosphorus plaster in the various areas of an industry have been considered. In addition, the development of complex technology of processing phosphorus plaster with obtaining building plaster and extraction of rare metal elements concentrate is considered.

ЮКГУ им.М.Ауезова,
г.Шымкент

Поступила 24.11.2010 г.