

Использование крупнотоннажного отхода фосфогипса для снижения SO₂-содержащих выбросов угольной теплоэлектростанции

С.А. Манжина, В.В. Денисов, И.А. Денисова

В настоящее время в Российской Федерации уровень затрат сырья и топливно-энергетических ресурсов на производство единицы продукции значительно выше по сравнению с таковыми в других странах с развитой экономикой. Основной причиной отставания России по показателям ВВП на душу населения, а также его высокой ресурсоемкость является более низкий уровень развития экономики, в которой доля применения передовых ресурсосберегающих технологий производства (замкнутый цикл, рециркуляция отходов и пр.) составляет лишь несколько процентов [1, 2]. К сожалению, такое состояние дел, привело к массовому накоплению отходов, что неблагоприятно отражается на экологическом состоянии территорий. Так, в различных отраслях российской экономики образуется порядка пятидесяти видов кальцийсодержащих отходов, значительная доля которых приходится на неорганическое и органическое производство в химической промышленности. Примером может служить производство фосфорной кислоты и различных фосфорсодержащих удобрений.

При получении фосфорной кислоты, фосфорных и комбинированных минеральных удобрений в Российской Федерации в качестве сырья преимущественно используют апатиты. Апатит – безводный фосфат кальция, количество этого минерала составляет порядка 95% от всех известных минералов фосфора. Господствующей разновидностью апатита в большинстве горных пород являются фтор-apatит – $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ и фтор-гидроксиapatит – $\text{Ca}_{10}\text{F}(\text{PO}_4)_6\text{OH}$.

В нашей стране при производстве фосфорсодержащих минеральных удобрений и кислот используют преимущественно апатитовый концентрат, который получают в процессе обогащения апатитовых руд [3]. Содержание

оксида фосфора P_2O_5 в апатитовом концентрате в соответствии с ГОСТ 22275-90 не менее 39 % в пересчете на сухое вещество. Экстракцию фосфора из сырья производят, как правило, минеральными кислотами (фосфорной, серной, реже азотной), при этом образуется большое количество отхода - фосфогипса. В настоящее время в России на действующих аммофосных производствах за все годы их функционирования скопилось более 500 млн. т фосфогипса.

Основу фосфогипса составляет сульфат кальция $CaSO_4$, содержание которой в отходе достигает 94%, что позволяет его по данному параметру в соответствии с ГОСТ 013 – 82, отнести к гипсовому сырью I сорта. Однако у фосфогипса есть существенное отличие от гипсосодержащего сырья природного происхождения – наличие некоторого количества нежелательных примесей. Это, с одной стороны, ограничивает его применение в качестве мелиоранта в сельском хозяйстве и в качестве составляющего строительных материалов, применяемых в жилищном строительстве, а с другой стороны, его использование без предварительного извлечения из его состава ценных химических веществ ведет к утрате последних.

В качестве примесей в фосфогипсе присутствуют неразложившийся фосфат, остатки фосфорной кислоты, полуторные оксиды, соединения стронция и фтора, микропримеси редкоземельных элементов. Основными примесями в фосфогипсе являются P_2O_5 и соединения фтора [4 - 6].

В зависимости от температуры процесса и концентрации P_2O_5 в исходном сырье сульфат кальция может быть выделен либо в виде дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (дигидратный режим), либо как $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (полугидратный режим), либо в виде соли, не содержащей кристаллизационной влаги, $CaSO_4$ (ангидридный режим). В промышленности распространены первые два режима.

Фосфогипс представляет собой тонкодисперсный порошок, частично скомкованный, содержащий до 40 % влаги (при дигидратном процессе) или до 25 % влаги (при полугидратном процессе); даже высушенный при темпе-

ратуре 200°C фосфогипс при хранении вновь набирает влагу. Термообработанный при 800°C фосфогипс практически не поглощает влагу из воздуха.

В минеральных кислотах и других средах фосфогипс не растворим, в воде его растворимость составляет не более 0,2%. Однако в составе фосфогипса, помимо основного вещества, содержатся водорастворимые примеси. Так, в свежем фосфогипсе после промывки на фильтрах цеха экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) остается от 0,5 до 1,5% водорастворимого P_2O_5 , примерно 0,3 - 0,4% P_2O_5 в виде гидрофосфат-иона (HPO_4^{2-}) находится в соосажденном виде – в структуре дигидрата [4, 6], что требует кондиционирования фосфогипса перед применением. Водорастворимые примеси при необходимости можно выделить путем промывки, а для кондиционирования отходов лежалого фосфогипса применяют известковое молоко [7] с концентрацией извести в пересчете на CaO 100 г/л, приготовленное из извести строительной (по ГОСТ 9179 - 77). Кондиционирование позволяет улучшить качество фосфогипса и увеличить в нем содержание некоторых компонентов (табл.).

Количество извести, необходимой для кондиционирования лежалого фосфогипса, невелико – в среднем, исходя из анализов исходного фосфогипса, оно не превышает 0,05 масс. %.

Таблица

Химический состав фосфогипса (масс.% по сухому веществу) [7, 8]

Компонеты	Без нейтрализации	После нейтрализации
SiO ₂	0,82	1,27
Al ₂ O ₃	0,34	0,36
Fe ₂ O ₃	0,25	0,36
CaO	39,2	40,78
SO ₃	59,15	56,60
P ₂ O ₅ общ.	0,74	0,68

P ₂ O ₅ водораств.	0,05	нет
F общ.	0,16	0,14 (F раств.- нет)
K ₂ O	0,03	0,03
Na ₂ O	0,04	0,043
MgO	0,03	0,047
MnO	0,01	0,012
Cl	0,02	0,03
As	нет	нет
pH	3,87...5,2	8,54...8,85
Уровень радиоактивности, Бк/кг	60-90	
Содержание гидратной воды, %	17-18	

В зависимости от качества сырья, температуры и других технологических параметров ведения процесса производства фосфорной кислоты количество получаемого фосфогипса на 1 т P₂O₅ различно и составляет: 4,5-5,0 т в пересчёте на сухое вещество или 6,0-6,7 т влажного с содержанием влаги 25%, или 9,3-9,5 т – с влажностью 56% [7, 9].

В последнее время проблема крупномасштабного использования фосфогипса становится все более актуальными по многим причинам:

- из-за большого несоответствия темпов утилизации фосфогипса и его образования, что способствовало скоплению огромного количества его залежей;

- транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение в них связаны с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами, так как размещение отходов в Российской Федерации является платным [10];

- для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади земель, ресурсы которых (рядом с производством) к настоящему времени практически исчерпаны;

- хранение фосфогипса в старых отвалах, даже при правильной эксплуатации последних, наносит вред окружающей среде. Так при сухом складировании фосфогипса (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 10 г фтора на 1 т фосфогипса; примерно 10% фтора вымывается атмосферными осадками. Уровень облучения вблизи залежей фосфогипса порядка 3 мЗв/год.

Несмотря на то, что наиболее безопасное хранение фосфогипса должно осуществляться в специально оборудованных хранилищах, максимально изолированных от водных объектов, перед укладкой в которые он должен быть нейтрализован известковым молоком, в странах СНГ фосфогипс хранится только в отвалах.

В нашей стране выход фосфогипса более чем в 2 раза превышает добычу природного гипса. А гипс является очень востребованным материалом и более всего в строительстве, особенно в последнее время, так как перед отраслью строительных материалов поставлена задача резкого увеличения объемов их производства для выполнения принятых жилищных программ (ФЦП «Жилье» и национальный проект «Доступное и комфортное жилье – гражданам России»). Так для этих целей производство цемента необходимо увеличить с 50 до 85-90 млн. тонн в год, выпуск гипсовых вяжущих – с 2,5 млн. тонн до 6-8 млн. тонн в год. С учётом увеличения производства гипсовых вяжущих общая потребность в гипсовом камне может составлять более 13 млн. тонн в год.

Следует подчеркнуть, что проблема утилизации фосфогипса возникла еще в конце второй половине прошлого столетия. Его предлагали использовать в различном качестве.

1. Мелиорант (улучшитель состава) для почв содового засоления.

2. Компонент органоминерального удобрения – фосгумела [11], в состав которого входят (в % мас.): CaO в усвояемой форме – 18,6-20,0; S – 10,6-15,9; N – 9,3-14,0; P₂O₅ – 3,0-15,0; органические гумусовые вещества – 40-20.

3. Сырье для получения гипсовых вяжущих материалов, используемых при производстве цементов [4, 7].

4. Наполнитель в лакокрасочной промышленности и при приготовлении пластмасс, стекла, нитрата аммония.

5. Добавка к асфальту.

6. Компонент для изготовления строительных блоков и панелей, кирпичей – прессованием фосфогипса с вяжущим, полученным из него же, карбамидной смолы и ряда других изделий в составе с органическими связующими, фосфогипсобетона (фостона).

7. В качестве сырья для получения редкоземельных элементов. Однако, как правило, содержание редкоземельных элементов в рудах, используемых для производства их концентратов, значительно (в разы) больше, чем в фосфогипсе. По этой причине выделение их из фосфогипса является нерентабельным, особенно учитывая сложность и трудоемкость самого процесса.

8. В качестве сырья для получения гипса, извести, серной кислоты.

К настоящему времени разработаны также технологии переработки фосфогипса в серную кислоту с одновременным получением цемента или извести.

В первом варианте [9] высушенный фосфогипс перемешивают с глиной, песком и коксом и обжигают при температуре 1200-1400°C. Суммарная реакция имеет вид: $2\text{CaSO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$

Далее диоксид серы SO₂ направляется на производство серной кислоты по обычной схеме. Процесс осложняется присутствием в фосфогипсе примесей – P₂O₅ и F. При наличии в фосфогипсе 1 % P₂O₅ содержание основного компонента в цементе – дикальцийсиликата – снижается на 10%. Фтор при обжиге переходит в газовую фазу и является ядом при окислении SO₂ в SO₃ на ванадиевых катализаторах. По этой причине, но прежде всего из-за высо-

ких энергозатрат, способ не получил распространения. Однако при использовании в процессе окисления SO_2 полиоксидных катализаторов, полученных, например, на основе огарка – отхода кислородно-факельной плавки, либо огарка углистого колчедана, наличие фтора перестает быть преградой для сернокислотного производства. При этом в процесс можно вовлечь дополнительное, причем крупномасштабное техногенное сырье (отходы других производств и углеобогащения), что, несомненно, повышает его экологическую привлекательность.

Во втором варианте переработки фосфогипса в серную кислоту и известь, содержащийся в нем сульфат кальция восстанавливают до сульфида CaS коксом или продуктами конверсии природного газа (CO и H_2). Далее сульфид кальция обрабатывают водой и диоксидом углерода CO_2 с получением сероводорода H_2S и карбоната кальция $CaCO_3$. Полученный сероводород может быть полностью окислен: $H_2S + 1,5O_2 = SO_2 + H_2O$ с последующей переработкой образовавшегося диоксида серы до серной кислоты.

Процесс термохимического разложения фосфогипса осуществляют при температурах $1160-1170^{\circ}C$. При этом концентрация SO_2 в обжиговом газе составляет 4,6-5,05 %, что достаточно для переработки его в серную кислоту, содержание в огарке активного оксида кальция – 66-68%, сульфида кальция – 0,3-0,6%.

С точки зрения традиционного экономического подхода производство серной кислоты из фосфогипса является нерентабельным по сравнению с методами получения этого продукта из традиционного сырья: серы и серного колчедана. Поэтому в мире пока работают только две установки по получению серной кислоты и извести из фосфогипса. Тем не менее, на фоне истощения природных месторождений серосодержащего сырья, усиливаются тенденции вовлечения в экономику крупнотоннажных отходов. Крепнет убеждение, что фосфогипс в недалекой перспективе может стать альтернативным сырьевым ресурсом.

С нашей точки зрения метод переработки фосфогипса в известь и серную кислоту может быть востребован с учетом комплексного эколого-экономически-энергетического подхода. Так, наиболее целесообразно размещать соответствующее производство вблизи угольных электростанций, использующих технологию циркулирующего кипящего слоя (ЦКС), так как в данной технологии СаО – содержащее вещество используют для связывания оксидов серы, образующихся в процессе горения топлива. Учитывая, что разложение фосфогипса осуществляется при высоких энергетических затратах, создание данного предприятия на базе электростанции позволит беспрепятственно обеспечить его необходимой энергией, причем по малой стоимости, так как предприятие может работать в ночное время суток и использовать так называемую бросовую электроэнергию. В свою очередь, полученный оксид кальция может использоваться электростанцией как для внутренних нужд, так и в качестве товара, реализуемого населению и другим отраслям народного хозяйства. Выработанная серная кислота может быть в дальнейшем использована, например, для получения сульфата аммиака (дефицитного и дорогостоящего азотного удобрения) или для извлечения ценных элементов из золошлаковых отходов и самого фосфогипса.

Как известно, на Новочеркасской ГРЭС – крупнейшей на юге России тепловой электростанции – планируется в ближайшее время ввод в эксплуатацию девятого энергоблока мощностью 330 МВт с установкой котла с ЦКС. Согласно проекту, удельный расход условного топлива энергоблока составит 329,11 г/кВт·ч, коэффициент полезного действия (КПД) - 39,9 % [12]. Учитывая, что НЧГРЭС в настоящее время использует в качестве топлива антрацит марки АШ (содержание серы составляет 1,5 %) и угли Кузнецкого бассейна (сернистостью 0,5 %), то на каждые 1000 кВт·ч, в зависимости от варьирования топливного состава будет выбрасываться приблизительно от 3 до 10 кг оксидов серы, которые необходимо будет обезвреживать подаваемым в топку оксидом кальция. Для этого в пересчете на 100 %-ный оксид кальция понадобится его около 9 кг на 1000 кВт·ч, а учитывая, что содержание СаО в

фосфогипсе достигает 39 % и более можно сделать вывод, что для обезвреживания оксидов серы, выделившихся при сжигании топлива в ЦКС может потребоваться израсходовать примерно 20 кг фосфогипса на каждые 1000 кВт·ч (в расчете на годовую производительность – около 40 тыс. т).

Как показывает опыт зарубежных ученых [13, 14], зола, образовавшаяся в топке с ЦКС, не находит активного применения в производстве строительного материала, а наиболее часто используется в качестве дешевого заполнителя при производстве строительных блоков, насыпей или для рекультивации земли (в основном при осушении почв). Высокое содержание в такой золе кальция обуславливает ее свойства обезвоживания и гранулирования, что широко используется для грануляции угольных шламов. В свою очередь процесс грануляции улучшает возможности их транспортировки и хранения. Таким образом, и зола, образовавшаяся в результате сжигания топлива в топке с ЦКС, и отдельно получаемый при прокалке фосфогипса оксид кальция могут найти свое применение для улучшения условий хранения золошлаковых отходов, складированных в большом количестве вблизи Новочеркасской ГРЭС. В частности это позволит оструктурировать шламы, в результате чего уменьшится их пыление. При необходимости их дальнейшего использования это улучшит возможности их погрузки и транспортировки.

Литература:

1. UNECE Statistical Division Database. [Электронный ресурс]. URL: <http://w3.unece.org/pxweb/User/NewUser.asp>. (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. англ.

2. Страхова Н.А., Лебединский П.А. Анализ энергетической эффективности экономики России / Инженерный вестник Дона [Электронный журнал] - 2012 г. №3. URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2012/999>. (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

3. Апатитовый и нефелиновый концентрат: минеральная база, перспективы [Электронный ресурс]. URL:

http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2410. (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

4. Дворкин Л.И., Шестаков В.Л., Ищук А.А. Комплексное использование фосфогипса в производстве цемента. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pandia.ru/text/77/190/26841.php> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

5. Добавка в цемент. Патент Украины на кор. модель № 23353. Дворкин Л. Й., Шестаков В. Л., Ищук О. О. таін. Бюл. №7, 25.05.2007.

6. Ивочкина М.А. Изучение техногенных отложений в отвалах фосфогипса при переработке исходного формирования свойств сырья различных месторождений / Инженерный вестник Дона [Электронный журнал] - 2013 г. №1. URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1535> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

7. Касимов А.М., Леонова О.Е., Кононов Ю. А. Утилизация фосфогипса: получение гипсовых вяжущих [Электронный ресурс] - http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2861

8. Юрин А. Вирус Ваньшина / Известия Саратова. 30.03.2012 г. [Электронный ресурс] - <http://www.izvestia64.ru/articles/1163.html>

9. Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования (Учебное издание) [Текст] / В.Е. Лотош. Фундаментальные основы природопользования. Книга третья. Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.

10. Кержнер А.М. Необходимость оптимизации нормативно-правовой базы при обращении с крупнотоннажными отходами предприятий, производящих фосфорсодержащие удобрения [Текст] / Аналитический вестник Совета Федерации ФС РФ №8 (353) 2008 г. – с. 54-63.

11. Мельников Л.Ф. Органоминеральные удобрения на основе фосфогипса. [Электронный ресурс]. URL: http://ecportal.su/view_public.php?id=2258 (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

12. ОАО ОГК-2. «Строительство энергоблока №9 с использованием технологии ЦКС» Новочеркасской ГРЭС, блок № 9 (330 МВт) [Электронный ресурс]. URL: www.ogk2.ru/rus/investment/objects/modnov3.php. (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

13. Утилизация золы на энергетических предприятиях, использующих угольное топливо [Текст] / Отчет о состоянии технологий. Программа экологически чистого ископаемого топлива. TSR023. Февраль 2006. – 35 с.

14. Szymkiewicz A. Application of fluidized bed combustion ashes for enhancement of mining waste management / A. Szymkiewicz, A. Fraś, R. Przystaś, J. J. Hucnar, T. Józefiak. ASH AND SLAG HANDLING. [Электронный ресурс]. URL: <http://osi.ecopower.ru/en/ash-handling/itemlist/category/140-353> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. англ.