

УДК 504.062.2

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО ОТХОДА ФОСФОГИПСА ОАО «ГОМЕЛЬСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

Н. Ю. Макаревич¹, В. Н. Яглов²

¹ Аспирант кафедры «Инженерная экология», УО «Белорусский национальный технический университет», Минск, Беларусь, e-mail: selyavi8@mail.ru

² Д. х. н., профессор кафедры «Инженерная экология», УО «Белорусский национальный технический университет», Минск, Беларусь

Реферат

В Республике Беларусь считается актуальной экологическая проблема рациональной переработки техногенного массива фосфогипса ОАО «Гомельского химического завода», которые занимают третье место по объему образования отходов после ОАО «Беларускалий» (солевые галитовые отходы и глинисто-солевые шламы). Многотоннажный отход является обременительным материалом для региона и общей экообстановки республики, воздействуя на экосистемы и обостряя социальное напряжение близлежащих населенных пунктов. Целью данного исследования является анализ существующей информации относительно фосфогипса: химический состав, условия хранения, возможные области использования и способы переработки данного отхода, а также выявленные в связи с его образованием экологические риски, радиоактивные опасности, взаимодействие его с другими экосистемами и негативное влияние на них. Приведены некоторые пути решения существующих проблем.

Рассмотрены перспективные направления практического использования фосфогипса в исходном или переработанном виде (извлечение РЗЭ, в дорожном строительстве, мелиорации почв, в строительном секторе) проанализирована значимость переработки фосфогипса для снижения техногенной нагрузки и получения целевой востребованной продукции, а также важность минимизации негативных последствий накопления и хранения отхода на все составляющие окружающей среды.

Ключевые слова: фосфогипс, состав, свойства, переработка отхода, редкоземельные элементы, химическая промышленность, экологическая проблема, композиционные смеси.

METHODS OF PROCESSING TECHNOGENIC WASTE OF PHOSPHOGYPSUM JSC "GOMEL CHEMICAL PLANT"

N. Yu. Makarevich, V. N. Yaglov

Abstract

In the Republic of Belarus, the ecological problem of rational processing of technogenic phosphogypsum of JSC "Gomel Chemical Plant" is considered urgent, which occupy the third place in terms of waste generation after JSC "Belaruskali" (salt halite waste and clay-salt sludge). Multi-tonnage waste is burdensome material for the region and the general ecological situation of the republic, affecting ecosystems and exacerbating the social tension of nearby settlements. The purpose of this study was to analyze the existing information regarding phosphogypsum: chemical composition, storage conditions, possible areas of use and methods of processing this waste, as well as environmental risks, radioactive hazards identified in connection with its formation, its interaction with other ecosystems and its negative impact on them. Some ways of solving existing problems are given.

Promising areas of practical use of phosphogypsum in its original or processed form (extraction of REE, in road construction, soil reclamation, in the construction sector) are considered, the importance of processing phosphogypsum to reduce the anthropogenic load and obtain target products in demand, as well as the importance of minimizing the negative effects of waste accumulation and storage on all components of the environment is analyzed.

Keywords: phosphogypsum, composition, properties, waste processing, rare earth elements, chemical industry, environmental problem, composite mixtures.

Введение

Промышленный сектор Республики Беларусь неизбежно формирует давление техногенного массива отходов на экологическое состояние и загрязнение природной среды скоплением некондиционного материала в терриконы, которые в свою очередь концентри-

руют многотоннажный объем отходов в силу несовершенства технологических процессов переработки полезных ископаемых. Образование отходов в Республике Беларусь по данным статистического комитета [1] в таблице 1.

Таблица 1 – Образование отходов в Республике Беларусь по отраслям 2010–2022 гг.

Виды деятельности: 1000 т/г:	2010	2015	2019	2020	2021	2022
Сельское хозяйство, лесоводство и рыболовство	440,4	414,0	727,4	997,1	702,4	702,8
Горнодобывающая промышленность	1 431,3	4 161,0	1 248,8	455,9	1 607,8	1675,6
Обрабатывающая промышленность	39 228,9	38 605,0	50 887,6	50 016,6	50 506,8	27890,6
Снабжение разными видами энергии	170,4	1 002,0	661,4	499,3	511,3	1487,3
Строительство	1 136,8	493,0	1 976,6	1 857,0	1 756,9	1713,2
Другие виды деятельности	1 367,6	5 190,3	5 335,0	7 357,7	7 101,8	6617,3
ВСЕГО:	43 775,4	49 865,3	60 836,8	61 183,4	62 250,0	40086,74

С 2010 до 2021 года наблюдается стойкое увеличение отходов, в 2022 году резкое снижение практически на треть от предыдущего года. Рассматривая каждую категорию деятельности, можно с уверенностью сказать, что увеличение образования отходов происходит в каждом секторе, за исключением обрабатывающей промышленности – сократилось фактически вдвое. К обрабатывающей промышленности относится дея-

тельность ОАО «Гомельского химического завода», ОАО «Беларускалий», ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» и др. – всего 15 422 организации по стране. Сокращение образования отходов данной деятельности не связано с их переработкой или масштабной утилизацией, а по причине снижения объемов производства, обусловленного экспортными ограничениями и проблемами логистического характера.



а – вид со спутника по данным интернет-ресурса Google Карты;
б – фотография состояния отвалов фосфогипса (состояние на 01.05.2023)
Рисунок 1 – Терриконы фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод»

Одним из видов отходов обрабатывающей промышленности является фосфогипс – $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ — хвостовой многотоннажный материал химической промышленности, образующийся при переработке Кольского апатита для получения фосфорной кислоты и минеральных удобрений.

На 1 т целевой продукции (фосфорной кислоты) образовывается порядка 5 тонн – фосфогипса. За период деятельности завода терриконы достигли в высоту свыше 100 м (уклон насыпей от 25–40 °) и объема – более 22 млн т. Данный гипсонакопитель занимает территорию более 90 га (рисунок 1).

Накопление, транспортировка отхода в шламохранилище, хранение и малый процент переработки создают экологические проблемы в регионе на экосистемы: пыление (летнее время) – загрязнение воздушного пространства, нарушение состава водных систем, использование земель, пригодных для сельского хозяйства, слабая радиоактивность отхода требуют разработки комплексного метода или усовершенствование существующих способов утилизации техногенного массива с целью повышения экологического и экономического показателей, а также снижение социальной напряженности в области промышленного комплекса. Концептуальное ориентирование на принцип ресурсосбережения, обращение промышленных отходов в востребованный продукт, сберегая природу от негативных последствий, – является актуальным направлением.

Основная часть

На территории Республики Беларусь, Российской Федерации и других стран мира фосфогипса скопилось 7 млрд т, занимаемые терриконами площади составляют более 12,5 млн га. Фосфогипс относится к материалу 4 класса опасности – малоопасные вещества согласно ГОСТ 12.1.007 – и представляет собой кристаллический порошок белого или с сероватого цвета, без запаха, рыхлый, способный к комкованию. В воде данный отход практически не растворим (2 г/л), имеет насыпную плотность 1460–1670 кг/м³. Влажность отхода составляет от 20–40 %, поэтому отход имеет склонность к слеживанию и при этом плотность его увеличивается до 2300–2350 кг/м³. Постоянная масса определяется при сушке 60–65 °С. Гранулометрический состав отхода: преобладающий размер частиц до 0,1 мм – 50–85 %, от 0,1 мм до 0,3 мм – 10–25 %, и крупнее частицы – 10–25 %. При образовании фосфогипса имеет усредненный показатель pH ≈ 3, вовремя нахождения в шламонакопителе отход постоянно промывается атмосферными осадками и через 5–7 лет показатель увеличивается pH ≈ 5–6. Промерзает при невысоких отрицательных температурах в пределах от –4 °С до –5 °С.

В зависимости от технологического процесса и поставляемого сырья при переработке возможно образование дигидрата $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ или полугидрата $(CaSO_4 \cdot 0.5H_2O)$ фосфогипса, которые существенно различаются по своим свойствам. Полугидрат (образованный не менее 3 суток) имеет вяжущие свойства, дигидрат в свою очередь ими не обладает, теряя свободную влагу, переходит в порошкообразную форму.

Переработка и использование данного отхода затрудняется рядом причин, связанных с его физико-химическими свойствами примесей. В отличие от природного гипса (сульфатный минерал), фосфогипс отличается природой происхождения (промышленный отход) и наличием примесей, как фтор и остатки кислот, значительно влияют на схватывание и прочность вяжущих на основе отхода, изменяются также влагостойкость, гигроскопичность, плотность и другие свойства.

Наличие в отходе фторидных соединений в зависимости от их содержания (в среднем 0,1 %) значительно снижает прочностной показатель вяжущего практически вдвое. При термообработке фосфогипса данные соединения образуют газовую фазу, что негативно влияет на используемое оборудование в виде прогрессирующей коррозии.

На вяжущие свойства гипса влияет присутствие в отходе остатков кислот, поэтому для переработки обязательным является этап нейтрализации. Одним из способа является отмывка водой, что является образованием новых отходов и дополнительных финансовых вложений. Второй способ нейтрализации в практике чаще всего используют известь при механической активации для лучшего перемешивания всего объема смеси, количество реагента зависит от начального показателя кислотности отхода (1–3 % от массы).

Также для данного этапа нейтрализации возможно рассмотреть органическую добавку в виде карбамидоформальдегидной смолы (КФЖ), которая полимеризуется в среде с водородным показателем до 7. Для процесса с использованием КФЖ из операционных этапов применяется только перемешивание смеси для получения химбетона с оптимальным содержанием фосфогипса до 50 %. Существенным недостатком является короткий период затвердения (2–5 минут), что ведет к применению дополнительных соединений замедления и, как следствие, к удорожанию смесей.

Как альтернативу гидроксиду кальция стоит рассмотреть отход шлам химводоподготовки (ХВО) для нейтрализации фосфогипса, расход данного реагента несколько выше порядка 5–7 % от массы, но поскольку шлам ХВО нигде не используется, данная замена весьма актуальна с точки зрения вовлечения в оборот еще одного техногенного отхода.

На этапе нейтрализации с механоактивационным измельчением, во время которых происходит изменение физико-механических свойств, и добавлением извести, особую роль играют истирающие силы при тщательном равномерном перемешивании всего объема смеси от 10–15 минут с повышением реакционных свойств. После нейтрализации для последующего применения фосфогипса нужно избавиться от свободной влаги 25–40 %, что подразумевает предварительную сушку.

Гипсовое вяжущее возможно получить, смешивая нейтрализованный фосфогипс с цементом, повышая водостойкий показатель изделия производя автоклавную обработку. Также для повышения водостойкости рассматривают портландцемент, различные шламы, гидрoфобизаторы. Высокообжиговые вяжущие из фосфогипса обладают быстрым набором прочности и твердеют без добавок активаторов [2].

Разработка безобжиговых технологий и составов смесей на основе фосфогипса рассматривает способ прессования. Уменьшение количества воды находится в прямой зависимости с показателем прочности, как так уменьшается количество пор при полной стабилизации изделия. Это связано со строением кристаллов фосфогипса, с помощью давления они сближаются и образуют новые игольчатые структуры. Оптимальным давлением стоит считать от 10–15 МПа, с ростом давления до 20 МПа уменьшается пористость материала и

повышается плотность материала. Наблюдается также прирост прочность изделий из отхода на 28–30 сутки порядка 10–20 %.

Фосфогипс по своим свойствам подходит для использования в дорожном строительстве в качестве заполнителя и основы для бетонных дорожных полотен, если не учитывать его низкую морозостойкость и примеси тяжелых металлов, однако стоит учитывать климатические зоны эксплуатации. В Республике Беларусь имеется автомобильная дорога построена с использованием в составе земляного полотна отвалного фосфогипса (дорога Гомель – Добруш). Фосфогипс может служить альтернативным сырьем в замене традиционных материалов (песок, щебень) при строительстве и ремонте дорожных путей в виде строительства основания для последующего укладывания асфальтовых смесей или же полностью составлять все части дорожного покрытия. Ограничением является переработка «свежего» фосфогипса, отход в отвалах является непригодным для дорожного строительства [3].

На территории Гомельского химического завода в шламоотвалах хранится порядка 450 тыс. т ценного стратегического сырья в виде соединений РЗЭ – ценный стратегический материал, который не добывается в республике, а закупается в других странах. Усредненный химический состав отхода приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Усредненный химический состав фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод»

Компоненты	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	R ₂ O	ΣРЗЭ	H ₂ O
Массовая доля, % мас.	31.8	44.6	0.42	0.33	1.44	0.77	0.1	0.58	19.6

В апатитовом концентрате с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии определили содержание индивидуальных РЗЭ и примесей, из таблицы 3 можно сделать

вывод – преобладает цериевая группа металлов (от лантана до неодима) – 94,7 % мас. от суммы РЗЭ. Наличие соединений РЗЭ отрицательно сказывается на свойствах вяжущего из фосфогипса.

Таблица 3 – Содержание оксидов РЗЭ в фосфогипсе ОАО «Гомельский химический завод»

Оксиды РЗЭ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Y
Содержание, % мас.	27,2	47,0	3,7	16,7	1,9	0,49	1,39	0,07	0,36	0,08	0,07	0,98

По извлечению соединений РЗЭ сравнительную результативность показали научные работы с использованием ионнообменных смол, минеральных кислот и разных их концентраций, конверсионный метод, биоготехнологическое выщелачивание. Обладая уникальными физико-химическими свойствами, комплекс РЗЭ является ценным сырьем и широко используется в современном технологическом мире во многих отраслях. Направление весьма разнообразно научными экспериментами и опытами, но в настоящее время методы извлечения не приносят удовлетворительных результатов. Проблема состоит в полноразмерном извлечении соединений РЗЭ из отхода и предложенных технологиях. К недостаткам относятся:

- трудоемкость процесса (многостадийность, фильтрации, промывка и т. д.);
- стоимость предлагаемых реагентов/сорбентов;
- высокая коррозия оборудования;
- энергозатратность (предварительная сушка, обжиг);
- неполное извлечение РЗЭ;
- образование других видов отходов и др.

Разработки в данном направлении ведутся и по сей день.

Природный минерал гипса обладает радиоактивностью – 29 Бк/кг, фосфогипс – 574 Бк/кг, что сильно затрудняет широкое и полномасштабное применение отхода для переработки его в строительный материал. Немаловажно учитывать показатели радиоактивности (U и Th, и ряда изотопов Po, Ra и Rn) в фосфогипсе, которые не позволяют повсеместно использовать отход в качестве мелиоранта, накопление и превышение ПДК колеблется от 2–12 раз. На солонцовых почвах вносили фосфогипс в первозданном виде и в комплексных соединениях. Результативность проявляется на аэрации почвы, что влияет на повышение скорости влагопитываемости на 33–35 % и понижении плотности почв дерново-подзолистых, серых лесных и черноземах. [4] Также совместная переработка фосфогипса и сельского хозяйства (отходы свинокомплексов) с получением орга-

номинерального удобрения в реагент для получения в дальнейшем востребованных органоминеральных удобрений открывает новое направление и последующие разработки переработки и применения техногенного наследия.

Влияние складирования и хранения фосфогипса на экосистемы региона вызывает опасность загрязнения водной территории (поверхностные и грунтовые), растительного покрова, воздушной среды. Под цехами завода и отвалами сформировалась единая зона загрязнения до 7 км², представленная сильноминерализованными водами (общее солесодержание от 8 до 31,5 г/л) с превышающими ПДК значениями по фтор-, фосфат- и сульфат-ионам [5]. Поверхностные воды вблизи терриконов имеют сильно выраженную кислую среду (рН = 2–3). Часть загрязнения наносится розой ветров во время оседания частиц фосфогипса из воздуха, часть загрязнения непосредственно от промышленного комплекса – в речное русло. Нарушается активность биоты в ближайших водоемах, повышается рост водорослей и снижается количество кислорода.

Происходит загрязнение и воздушного пространства в сухое теплое время года. Фосфогипс способен подсушиваться и пылить в радиусе до 10 км от промышленного комплекса. В этой связи особенно стоит выделить фтор и стронций и их превышение ПДК. В пыли, поднимающейся над отвалами, содержится в среднем до 8–10 г фтора на 1 т фосфогипса (радиус распространения пыли до 1–2 км), примерно 10 % фтора вымывается осадками [6]. Выбросы газов (пары кислот, аммиак) непосредственно заводом негативно влияют на деградацию лесных пород, в частности хвойные породы, вблизи промзоны на расстоянии до 2 км.

Экологически нарастающая проблема переработки техногенного отхода затрагивает ряд других стран, таких как Российская Федерация, Тунис, Украина, Бразилия, Китай, США. По статистике ежегодное образование в мире фосфогипса – от 150 до 280 млн т, что представляет собой глобальную экокатастрофу. В США спорная позиция использования фосфогипса для дорог: Агентство по окружа-

ющей природе в 2020 г. разрешило использовать, в 2021 г. оно же запретило. Агентство ссылается на разработку рекомендаций и технологий до 2024 г. В Китае частично фосфогипс используют для замедления схватывания бетонных смесей, при производстве гипсокартона, а также в виде мелиоранта для почвы, но процентное соотношение мало по сравнению с темпами его образования. По данным литературных источников только Япония полностью утилизирует данный отход. В Российской Федерации существует несколько промплощадок с фосфогипсом общим числом свыше 200 млн т. Самым большим является шламохранилище «Белая гора» [7] расположенное вблизи г. Воскресенск – порядка 60 млн т. Последнее десятилетие фосфогипс в Российской Федерации нашел применение в сельском хозяйстве (поликкомпонентное удобрение), а также при благоустройстве, ремонте и строительстве автополотен.

Заключение

Из вышеизложенного следует, что фосфогипс является аналогом природного гипса с рядом существенных примесей, извлечение которого предшествуют операции нейтрализации, предварительная механическая активация, сушка и др. С экономической точки зрения данный фактор добавляет стоимости к готовой продукции и этим делает непривлекательным на рынке, снижая конкурентоспособность. Разработка технологии безотходной переработки с минимальными энергозатратами решит спектр экологических проблем:

- производство востребованной целевой продукции для строительного сектора;

- переработка скопившегося техногенного груза означает снижение финансовых потерь на транспортировку, складирование, налоговые вычеты;

- при комплексном подходе в переработке фосфогипса необходимо извлечение соединений РЗЭ;

- высвобождение и рекультивация земель, занимаемая отходом, в дальнейший оборот сельского хозяйства;

- использование в композиционных смесях из фосфогипса в соотношении с другими некондиционными материалами (гранитный отсев, шлак химводоподготовки, шлаки металлургического завода) промышленных производств Республики Беларусь, учитывая их физико-химические свойства.

Фосфогипс следует расценивать как альтернативу в рациональном природопользовании переработки техногенной нагрузки с широким диапазоном: в строительстве дорог, гражданском строительстве, в сельском хозяйстве, сырьевая платформа, содержащая комплексы РЗЭ. Грамотная глубокая переработка позволит минимизировать негативную обстановку в стране, улучшить геологическую нагрузку ландшафта и других экосистем, снизить социальную тревогу в регионе производственного комплекса.

Список использованной литературы

1. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.belstat.gov.by>. – Дата доступа: 04.11.2023.
2. Левашова, А. К. Изучение вяжущих свойств продуктов дегидратации фосфогипса / А. К. Левашова, Л. И. Сычева // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – № 7 (166). – С. 47–49.
3. Современные направления переработки фосфогипса / В. В. Головнева [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – № 4 (227). – С. 65–67.
4. Перспективы применения фосфогипса, как химического мелиоранта, в земледелии Российской Федерации / Р. В. Некрасов [и др.] // МСХ. – 2019. – № 6. – С. 93–98.
5. Утилизация отходов Гомельского химического завода с получением товарной продукции/ А. Г. Губская [и др.] // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / Ин-т БелНИИС ; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. – Минск, 2019. – Вып. 11. – С. 89–107.
6. Гончаров, В. М. Проблемы и пути утилизации фосфогипса с разработкой эффективных технологий и новых стройматериалов с соответствующими потребительскими характеристиками / В. М. Гончаров, С. В. Скориков // Евразийский Союз Ученых. – 2014. – № 7(1). – С. 50–52.
7. Гордин, И. В. Некоммерческая рекультивация терриконов / И. В. Гордин, Ю. С. Новожилова // Экономика и бизнес: теория и практика. – 2021. – № 3(1). – С. 144–147.

References

1. Nacional'nij statisticheskiy komitet Respubliki Belarus' [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.belstat.gov.by>. – Data dostupa: 04.11.2023.
2. Levashova, A. K. Izuchenie vyazhushchih svojstv produktov degidracii fosfogipsa / A. K. Levashova, L. I. Sycheva // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. – 2015. – № 7 (166). – S. 47–49.
3. Sovremennye napravleniya pererabotki fosfogipsa / V. V. Golovneva [i dr.] // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. – 2020. – № 4 (227). – S. 65–67.
4. Perspektivy primeneniya fosfogipsa, kak himicheskogo melioranta, v zemledelii Rossijskoj Federacii / R. V. Nekrasov [i dr.] // MSKH. – 2019. – № 6. – S. 93–98.
5. Utilizaciya othodov Gomeľ'skogo himicheskogo zavoda s polucheniem tovarnoj produkcii/ A. G. Gubskaya [i dr.] // Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona : sb. nauch. tr. / In-t BelNIIS ; redkol.: O. N. Leshkevich [i dr.]. – Minsk, 2019. – Vyp. 11. – S. 89–107.
6. Goncharov, V. M. Problemy i puti utilizacii fosfogipsa s razrabotkoj effektivnyh tekhnologij i novyh strojmaterialov s sootvetstvuyushchimi potrebitel'skimi harakteristikami / V. M. Goncharov, S. V. Skorikov // Evrazijskij Soyuz Uchenyh. – 2014. – № 7(1). – S. 50–52.
7. Gordin, I. V. Nekommercheskaya rekul'tivaciya terrikonov / I. V. Gordin, YU. S. Novozhilova // Ekonomika i biznes: teoriya i praktika. – 2021. – № 3(1). – С. 144–147.

Материал поступил 13.11.2023, одобрен 11.12.2023, принят к публикации 11.12.2023