

УДК 661.522.3:661.482:661.682

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И РЕСУРСНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

© Максим Николаевич Цикин¹, Андрей Станиславович Малявин²

¹АО «НИУИФ», Череповец, Россия

Max_ts84@mail.ru

²ФГАУ «НИИ «ЦЭПП», Москва, Россия

a.malyavin@mail.ru

***Аннотация.** Представлены результаты анализа способов химической переработки фосфогипса на предприятиях по производству минеральных удобрений с целью повышения ресурсной и экологической эффективности. Показана целесообразность организации переработки фосфогипса на комплексных технологических площадках, имеющих в своем составе производства азотных и фосфатных удобрений. Проведена оценка ресурсной эффективности с учетом возможных сфер применения продуктов переработки фосфогипса.*

***Ключевые слова:** ресурсная эффективность, фосфогипс, минеральные удобрения, фтористый шлам, конверсионный процесс.*

PHOSPHOGYPSUM PROCESSING AS A WAY TO IMPROVE THE ENVIRONMENTAL AND RESOURCE EFFICIENCY OF MINERAL FERTILIZER PRODUCTION

© Maksim Tsikin¹, Andrey Malyavin²

¹Y. Samoilov research institute of fertilizers and insectofungicides, Cherepovets, Russia

Max_ts84@mail.ru

²Environmental Industrial Policy Center, Moscow, Russia

a.malyavin@mail.ru

***Abstract.** The article analyses the application results of various methods for the phosphogypsum processing at mineral fertilizer production industries and presents the results confirming the increase of resource and environmental efficiency. The authors show the viability of organizing the processing of phosphogypsum at integrated technological sites (including the nitrogen and phosphate fertilizer production installations). The authors assess the resource efficiency was assessed by taking into account possible application areas for phosphogypsum processing end-products.*

***Keywords:** resource efficiency, phosphogypsum, mineral fertilizers, fluoride sludge, conversion process.*

Повышение ресурсной эффективности производственных процессов может быть достигнуто за счет комплексного и наиболее полного использования компонентов сырья, производства широкого ассортиментного ряда основных и побочных продуктов, использования при производстве отходов, вторичного сырья и ресурсов, уменьшения потерь при производстве, транспортировке и хранении [1-3].

К наиболее крупнотоннажным побочным продуктам производства минеральных удобрений относится дигидрат либо полугидрат сульфата кальция (фосфогипс), образующийся при получении экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) сернокислотным способом; на 1 т P_2O_5 в ЭФК образуется 4,2–6,5 т фосфогипса (в пересчете на сухой дигидрат сульфата кальция) [4].

В целом на российских предприятиях по производству ЭФК образуется 13,5 млн т фосфогипса в год (при полной загрузке предприятий, в пересчете на сухой дигидрат сульфата кальция). При этом использование фосфогипса в настоящее время составляет около 1 % от его образования. Одной из проблем переработки фосфогипса является преимущественное его использование в смежных отраслях, требующих решения ряда специфических, не характерных для химической отрасли, вопросов: использование в сельском хозяйстве в качестве мелиоранта (необходимо решение вопросов внесения фосфогипса в почву, наличия соответствующей техники, необходимости достижения соответствующей влажности и крупности); использование в строительстве и производстве строительных материалов (в зависимости от способа использования влияние могут оказывать такие факторы, как цветность, наличие включений, растворимых веществ, необходимость транспортировки и решение вопросов дозировки). Решить эти проблемы можно с применением химических (конверсионных) методов переработки фосфогипса, которые возможно реализовывать на самих предприятиях по производству минеральных удобрений с дальнейшим производством как самостоятельных готовых продуктов (сульфат аммония, карбонат кальция), так и ценных сырьевых компонентов для других производств (сырье для известково-аммиачной селитры, NPS-удобрений, карбамида с серой и т.д.).

Одним из перспективных способов повышения ресурсной и экологической эффективности, а также снижения выбросов парниковых газов является создание комбинированных производств, позволяющих эффективно использовать сырьевые и энергетические ресурсы, вовлекать в оборот отходы и вторичное сырье.

На рисунке 1 показана принципиальная схема производства азотных удобрений (производства аммиака, азотной кислоты, аммиачной селитры, карбамида) и фосфорсодержащих удобрений (производства серной кислоты, фосфорной кислоты, сложных фосфорсодержащих удобрений).

Крупнотоннажные побочные продукты фосфорной площадки – это фосфогипс (отход производства экстракционной фосфорной кислоты) и шлам станции нейтрализации кислых стоков, образующийся при нейтрализации известью сточных вод, содержащих кремнефтористоводородную кислоту (КФВК)). Основные проблемы обусловлены необходимостью организации складирования фосфогипса (отведение земель, организация отвала и мониторинг его состояния, сбор и возврат подгипсовых вод и т.д.) и обеспечения нейтрализации кислых стоков (завоз и хранение извести, получение известкового молока, организация станции нейтрализации кислых стоков, хранение шламов станции нейтрализации).

В тоже время в азотном комплексе при производстве аммиака образуется и выбрасывается в атмосферу значительное количество диоксида углерода; и это один из основных источников выбросов парниковых газов в химической отрасли в целом.

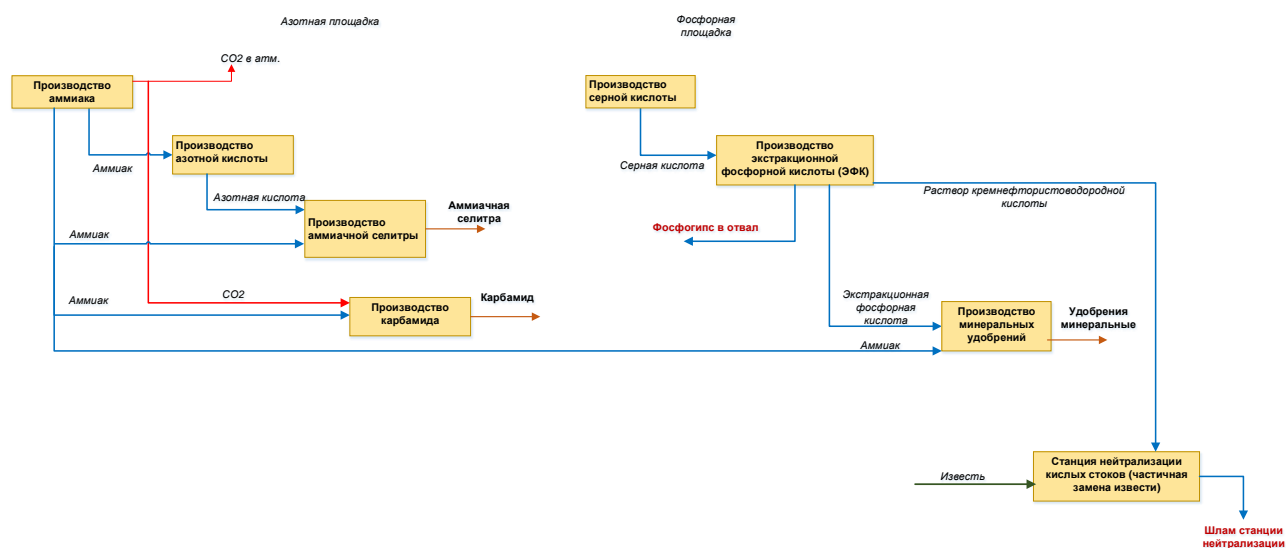


Рис. 1. Схема производств азотных и фосфорных удобрений

Наибольшего эффекта от внедрения конверсионных методов можно достичь в случае размещения азотных и фосфорных производств в достаточной близости, что упрощает задачу транспортировки сырьевых компонентов (фосфогипса, кремнефтористоводородной кислоты, аммиака, диоксида углерода) и уменьшает капитальные и эксплуатационные затраты. При этом можно осуществить два вида процессов (рисунок 2) [5,6]:

- 1) конверсия фосфогипса карбонатом аммония (полученным из CO_2 и NH_3) с получением раствора сульфата аммония и карбоната кальция (мел конверсионный);
- 2) совместная переработка фосфогипса, кремнефтористоводородной кислоты и аммиака с получением раствора сульфата аммония и технического фторида кальция.

В результате будут получены как самостоятельные продукты, так и сырьевые компоненты для существующих производств:

- раствор сульфата аммония может быть использован в производстве сложных NPS/NPKS удобрений, направлен на производство мелкокристаллического / крупнокристаллического / гранулированного сульфата аммония; использован в производстве NS удобрений (сульфонитрат аммония, карбамид с серой и др.);
- карбонат кальция (конверсионный мел) может использоваться в качестве мелиоранта, наполнителя пластмасс и красок, в производстве строительных материалов; в качестве сырья для производства удобрений (известково-аммиачной селитры, нитрата кальция, фосфорных и фосфорно-калийных удобрений); для частичной замены извести на станции нейтрализации кислых стоков;
- кальций фтористый технический (смесь фтористого кальция, кремнегеля и фосфогипса) может быть использован в цементной промышленности в качестве флюса для снижения температуры обжига клинкера смеси и повышения качества цемента.

Таким образом, в случае применения описанных решений достигается комплексное увеличение эффективности азотной и фосфорной площадок:

- **экономические эффекты:** экономия серной кислоты, экономия извести, снижение затрат на транспортировку и размещение отходов и вторичных ресурсов, комплексное использование сырья.
- **экологические эффекты:** снижение объемов образования и размещения отходов и вторичных ресурсов, утилизация CO₂ (уменьшение углеродного следа продукции).
- **технологические эффекты:** расширение ассортиментного ряда продукции: организация производства продукционного сульфата аммония, карбамида с серой, известково-аммиачной селитры, обеспечение сульфатом аммония собственной выработки производств NPS/NPKS удобрений.

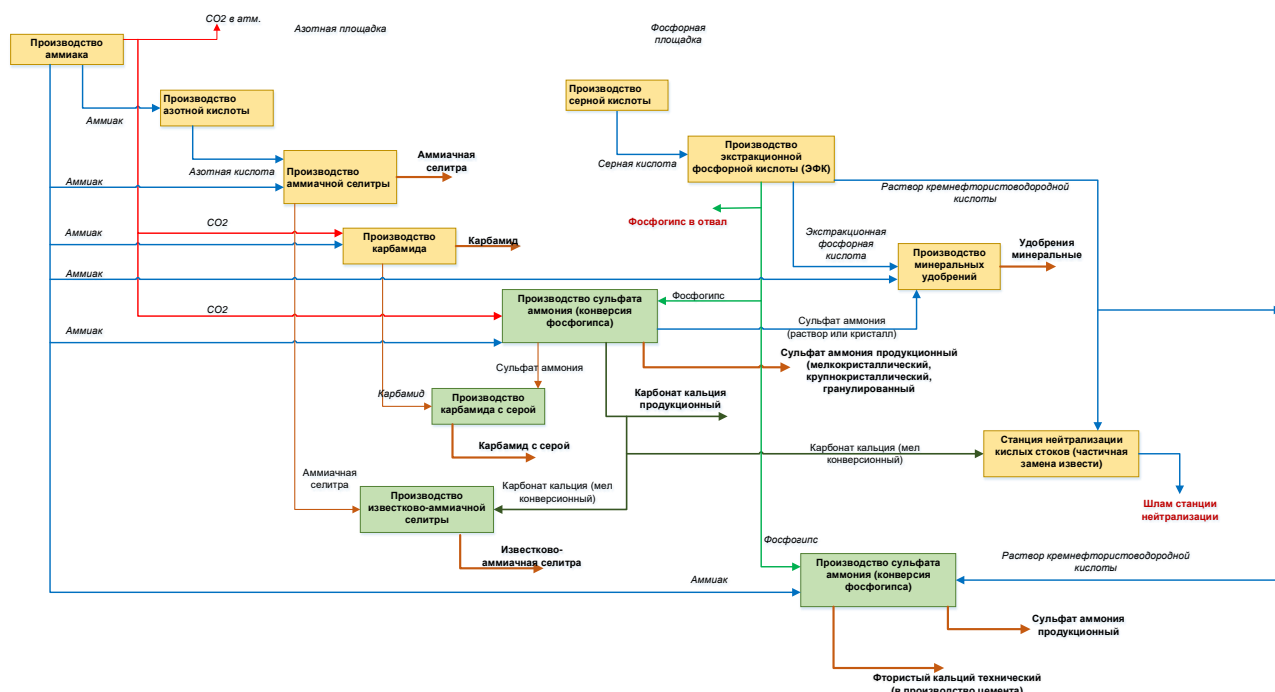


Рис. 2. Потенциал развития производств азотных и фосфорных удобрений

Основные показатели осуществления конверсионных способов переработки фосфогипса представлены в табл. 1.

Таблица 1

№	Наименование показателя	Единица измерения	Переработка фосфогипса и кремнефтористоводородной кислоты	Конверсия фосфогипса карбонатом аммония с получением сульфата аммония и карбоната кальция
1	Мощность производства			
	Сульфат аммония (в пересчете на 100% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) в виде 20% водного р-ра	тыс. т/год	60	
	Сульфат аммония (в пересчете на 100% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	тыс. т/год		250
	Технический фтористый кальций (в пер. на сух.)	тыс. т/год	57	
	Технический карбонат кальция (сух.)	тыс. т/год		195
2	Расход сырья			
	Кремнефтористоводородная кислота (в пересчете на 100% H_2SiF_6)	тыс. т/год	20	
	Аммиак (в пересчете на 100% NH_3)	тыс. т /год	16	68
	Дигидратный фосфогипс (в пересчете на сухой)	тыс. т/год	88	365
	Серная кислота (в пересчете на 100% H_2SO_4)	тыс. т/год	4,6	10
	Диоксида углерода газообразного (в пересчете на 100% CO_2)	тыс. т/год		94
3	Эффект от внедрения			
	Экономия серной кислоты	тыс. т/год	40	175
	Экономия комовой извести составит (в пересчете на 100% CaO)	тыс. т/год	22	
	Экономия мела	тыс.т/год	1,1	92,4
4	Сокращение количества транспортируемых вторичных продуктов на полигон вторичных материалов и отходов			
	Фосфогипс (сух.)	тыс. т/год	88	365
	Фтористый шлам (натура)	тыс. т/год	80	
	Недопал (натура)	тыс. т/год	12	

В качестве заключения перечислим основные эффекты от внедрения данных процессов.

1. Переработка фосфогипса и кремнефтористоводородной кислоты

Переработка дебалансовой (не используемой для выпуска продукции, например, фторсолей) продукционной кремнефтористоводородной кислоты получаемой на стадии абсорбции фторсодержащих газов при концентрировании ЭФК на вакуум-выпарных установках, а также дигидратного фосфогипса текущей выработки с получением раствора сульфата аммония и технического фтористого кальция.

Эффект от внедрения технологии

- Экономия потребления серной кислоты в производстве гранулированных NS, NPS удобрений достигается за счет замены части перерабатываемой серной кислоты на конверсионный раствор сульфата аммония.
- Экономия потребления известкового молока за счет сокращения объемов переработки продукционной КФВК отделением нейтрализации и очистки от фтора промышленных сточных вод.
- Экономия потребления мела в производстве дигидратной ЭФК при нейтрализации фосфогипса за счет переработки необработанного дигидратного фосфогипса на установке конверсии.
- Сокращение количества транспортируемых вторичных продуктов на полигон вторичных материалов и отходов (фосфогипса, фтористого шлама, недопада со станции нейтрализации)

2. Конверсия фосфогипса карбонатом аммония с получением сульфата аммония и карбоната кальция

Переработка дигидратного фосфогипса текущей выработки, углекислого газа и аммиака с получением сульфата аммония и технического/конверсионного карбоната кальция.

Эффект от внедрения технологии

- Экономия потребления серной кислоты в производстве гранулированных NS, NPS удобрений за счет замены части перерабатываемой серной кислоты на конверсионный раствор сульфата аммония.
- Экономия потребления мела, как сырья для производства известково-аммиачной селитры.
- Сокращение количества транспортируемых вторичных продуктов на полигон вторичных материалов и отходов.

Совместно с внедрением рассмотренных процессов, эффекта увеличения ресурсной и энергетической эффективности можно достичь, используя оборудование, эксплуатируемое в случае применения наилучших доступных технологий и технологий с высокой энергетической эффективностью [7-9]. Применительно к технологии минеральных удобрений может быть использовано такое оборудование как: кондуктивные теплообменники, абсорберы, скрубберы, циклоны и тканевые фильтры, частотно-регулируемые приводы, устройства плавного пуска электродвигателей, топочно-горелочные устройства, газоанализаторы, стеклопластиковые и полимерные трубопроводы, тепловые насосы, насосы центробежные, поршневые и роторные с КПД от 50 до 72 %, вентиляторы осевые с КПД более 85 %, электродвигатели с КПД более 91,6 %, компрессоры с КПД более 87 % и др.

Список литературы

1. Скобелев Д.О., Доброхотова М.В., Курошев И.С. Оценки ресурсной эффективности промышленного производства. Энциклопедия технологий // Качество и жизнь. - 2019. - № 4 (24). - С. 66-69.
2. Скобелев Д.О. Очередной этап развития эколого-технологического регулирования промышленности в России // Экономика устойчивого развития. - 2022. - № 1 (49). - С. 83-89.
3. Волосатова А.А., Пятница А.А., Гусева Т.В., Almgren R. Наилучшие доступные технологии как универсальный инструмент совершенствования государственных политик // Экономика устойчивого развития. - 2021. - № 4 (48). - С. 17-23.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот» / Росстандарт. – Москва: Бюро НДТ, 2019. – 825 с.
5. Способ утилизации побочных продуктов, получаемых при производстве экстракционной фосфорной кислоты: пат. 2462419 Рос. Федерация N 2011119770/05; заявл. 18.05.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. N 27. 6 с.
6. Бризицкая Н.М., Букколини Н.В., Долгов В.В., Норов А.М., Цикин М.Н. Ресурсосберегающая технология конверсии кремнефтористоводородной кислоты и фосфогипса с получением сульфата аммония // Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений: международный научно-практического семинар 24 мая 2011 г. - М.: НИУИФ, 2011. - С. 19-28.
7. Распоряжение Правительства РФ от 20.06.2017 № 1299-р «Перечень основного технологического оборудования, эксплуатируемого в случае применения наилучших доступных технологий»
8. Постановление Правительства РФ от 17 июня 2015 № 600 "Об утверждении перечня объектов и технологий, которые относятся к объектам и технологиям высокой энергетической эффективности"
9. Малявин А.С., Костылева В.М., Попов А.Ю., Кротова Е.Г. Внедрение наилучших доступных технологий как способ повышения ресурсной, экологической и энергетической эффективности производств удобрений // Химическая промышленность сегодня. - 2021. - № 5. - С. 18-21.

Дата поступления: 28 ноября 2022 г.