

УДК 678.073.002

Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Бухкало С.И., Перевертайленко А.Ю.,
Хавин Г.Л., Арсеньева О.П.

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА

Актуальность и постановка проблемы. В создавшихся условиях постепенного сокращения запасов минеральных ресурсов с одной стороны, и при постоянном росте их потребности с другой стороны, переработка различных видов промышленных отходов производства становится все более актуальной. В Украине накопилось более 25 млрд. тонн промышленных отходов, занимающих значительные территории [1]. К ним относятся отходы добычи и обогащения полезных ископаемых, энергогенерирующих предприятий металлургической и химической промышленности. Упомянутые отходы содержат ценные химические элементы, минералы и породы, следовательно, могут быть отнесены к техногенным источникам минерального сырья или техногенным месторождениям. Одним из таких техногенных месторождений, которые практически не разрабатываются в настоящее время, являются отвалы фосфогипса – побочного продукта производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Основной особенностью свойств образовавшегося фосфогипса, в отличие от других видов гипса искусственного происхождения, является наличие в нем примесей – соединений элементов, перешедших, в основном, из фосфатного сырья, а также, образующихся продуктов в производстве ЭФК.

Фосфогипс является крупнотоннажным и весьма обременительным отходом комплексов по производству фосфорсодержащих удобрений. Количество фосфогипса, полученного при производстве ЭФК, превышает мировую добычу природного гипса. Следует отметить, что наличие примесей, таких как P_2O_5 , соединений фтора, перешедших в осадок фосфатов полуторных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , органических соединений, а также радиоактивных элементов, сильно затрудняет дальнейшее использование фосфогипса.

Хранение фосфогипса в отвалах создает ряд экономических проблем для предприятий. Так капиталовложения в создание отвалов фосфогипса на грунте с системой рециркуляции воды могут достигать около 8 % капиталовложений в производство фосфорной кислоты, а эксплуатационные затраты на содержание таких отвалов фосфогипса могут достигать 3,9 % общих эксплуатационных затрат производства [2]. Накапливание фосфогипса в отвалах и сброс во внутренние водные бассейны ухудшают экологическую ситуацию, и, по мере ужесточения экологических норм, сброс фосфогипса в окружающую среду будет ограничен, что может привести к закрытию ряда производств экстракционной фосфорной кислоты.

Цель. Таким образом, утилизация и переработка (конверсия) фосфогипса становится важнейшей задачей для предприятий отрасли производства фосфорсодержащих удобрений в настоящее время и в ближайшем будущем. Создание и внедрение эффективных технологий переработки фосфогипса поможет также решить проблему утилизации и переработки гипса, образующегося в качестве отхода в других производствах.

Методы конверсии. В современных крупнотоннажных производствах ЭФК дигидратным способом (производительностью около 1000 т/сут P_2O_5), например, в процессах Diplo и Technip, степень извлечения P_2O_5 составляет 95–98 % [3]. Однако наибо-

лее перспективными с точки зрения получения фосфогипса с минимальным содержанием примесей P_2O_5 и соединений фтора являются комбинированные способы получения ЭФК: дигидратно-полугидратный (например, процесс Central Prayon) и полугидратно-дигидратный (например, процесс Nissan). При получении ЭФК полугидратным способом, отфильтрованный фосфогипс имеет большую кислотность и содержит больше соединений фтора [2]. Производство ЭФК из кольского апатита по комбинированному (двухстадийному) процессу может оказаться менее эффективным, чем по одностадийному процессу (дигидратному или полугидратному) из-за наличия редкоземельных элементов, тормозящих скорость перекристаллизации [4].

Содержание радиоактивных элементов редкоземельных элементов, а также кадмия в фосфогипсе находится в прямой зависимости от их содержания в фосфатном сырье. Так, например, фосфаты магматического происхождения (кольский и южноафриканский апатиты) содержат редкоземельных элементов больше (табл. 1), чем фосфаты осадочного происхождения (Марокко, Флорида, Сенегал и т.д.), а кадмия – меньше. Кольский апатитовый концентрат содержит радиоактивных элементов почти в десять раз меньше, чем упомянутые фосфаты осадочного происхождения [2].

Таблица 1 – Химический состав некоторых видов фосфатного сырья

Состав	Месторождение фосфатного сырья			
	Хибинский апа-тит (концентрат)	Южноафриканский апатит (концентрат)	Марокканский фосфат, Хурибга	Флоридский фосфат
	Основные вещества, % масс.			
P_2O_5	39	36,8	33,7	34,7
CaO	51–52	52	50,6	49,8
SiO_2	1,1	2,6	1,9	3,7
F	3–3,3	2,2–2,5	3,5–4	3,7–3,9
CO_2	0,2	3,5	4,5	3,1
Al_2O_3	0,4	0,2	0,4	1,1
Fe_2O_3	0,3	0,3	0,2	1,1
MgO	0,1	1,1	0,3	0,3
Na_2O	0,4	0,1	0,7	0,5
Органические в-ва	0,1	0,1	0,3	0,56
SrO	2,9	0,3	0,1	–
	Примесные элементы мг/кг			
Редкоземельные эл.	6200	4800	900	600
U_3O_8	11	134	185	101
As	10	13	13	11
Cd	1,2	1,3	15	9
Cr	19	1	200	60
Hg	33	0,1	0,1	0,02
Zn	20	6	до 400	70
Cu	37	102	40	13

Из основных способов повышения экономических показателей технологических комплексов конверсии фосфогипса можно выделить внедрение технологии получения

товарной продукции, а также сырья для других производств. В настоящее время наиболее перспективным направлением конверсии фосфогипса является его комплексная переработка, включающая в себя получение концентратов редкоземельных металлов – лантаноидов, область применения, которых охватывает такие отрасли промышленности: нефтехимическая, металлургическая, машиностроительная, приборостроительная и т.д.

Как было отмечено выше, фосфогипс, образовавшийся при производстве ЭФК из хибинского апатита, содержит наибольшее количество соединений редкоземельных элементов. Учитывая то, что до начала 1990-х гг. хибинский апатит был основным сырьем для нескольких крупных предприятий Украины, производивших фосфорсодержащие удобрения ЭФК, можно отметить, что Украина содержит большое количество соединений редкоземельных элементов в отвалах фосфогипса. Сложившаяся ситуация должна стимулировать разработку и внедрение комплексных методов конверсии фосфогипса. Следует учитывать и тот факт, что процессы извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса [5], в виде концентратов, способствуют в ряде технологий получению чистого фосфогипса (дигидрата и/или полугидрата), что значительно облегчает его дальнейшую конверсию.

По уровню энергозатрат процессы конверсии фосфогипса можно разделить на три основные группы.

1. Низкоэнергозатратные.
2. Энергозатратные с потреблением низкопотенциальных энергоносителей.
3. Энергозатратные с потреблением высокопотенциальных энергоносителей (топливоеккие).

К процессам первой группы относится, прежде всего, применение фосфогипса в сельском хозяйстве. Здесь, в крайнем случае, энергозатраты связаны со снижением уровня радиоактивности фосфогипса или его очисткой.

К энергозатратным с потреблением низкопотенциальных энергоносителей относятся, например, процессы производства автоклавных гипсовых вяжущих (*a* - полугидрат).

К энергозатратным с потреблением высокопотенциальных энергоносителей (сжигаемого топлива) относятся процессы производства обжиговых вяжущих (*b* - полугидрата) и некоторые технологии комплексной переработки фосфогипса: получение цементного клинкера и серной кислоты, сульфата аммония, мела и концентрата редкоземельных элементов, серной кислоты и агломерата для дорожного строительства, серной кислоты и извести, а также другие.

Большая часть процессов конверсии фосфогипса связана с подводом высокопотенциального тепла – тепла сгорания топлива, что делает их энергозатратными. Этот фактор является одним из основных, который сдерживает применение таких комплексных методов конверсии фосфогипса, как получение серной кислоты и клинкера, извести и других процессов, связанных с термическим разложением фосфогипса в присутствии необходимых добавок при высоких температурах (900–1500 °С).

В настоящее время именно технологии конверсии фосфогипса, относящиеся к третьей группе по энергозатратности, могут кардинально решить проблему его более или менее полного использования. Однако здесь имеет место существенная проблема – высокая энергозатратность. Повышение энергоэффективности подобных процессов может быть осуществлено, например, следующими способами:

- выбор эффективных конструкций реакторов разложения фосфогипса;
- использование альтернативных видов топлива, более доступного и дешевого;
- синтез оптимальных тепловых систем, в которых происходит рекуперация

тепла высокотемпературных дымовых газов после реактора разложения.

При термическом разложении фосфогипса с добавками [6] в процессе получения серной кислоты и клинкера были рассмотрены различные конструкции реакторов разложения (печей разложения). Наиболее эффективной является конструкция реактора, в котором процесс осуществляется в циркулирующем кипящем слое, где благодаря большим значениям относительной скорости газов достигалась более высокая производительность по сравнению с реакторами другой конструкции (процесс Lurgi GmbH-Babcock BSH, ФРГ). В качестве топлива в этих процессах был использован природный газ. Как альтернатива природному газу может быть использовано пылеугольное топливо, особенно доступное и актуальное в настоящее время на Украине, учитывая сложившийся уровень цен на природный газ для предприятий. Пылеугольное топливо применяется в качестве топлива для печей [7] на ОАО «Ивано-Франковск-цемент» и ОАО «Подольский цемент».

Тепловая система, наиболее полно утилизирующая тепло горячих отходящих газов после реактора разложения фосфогипса является одним из важнейших факторов, от которых зависит уровень энергопотребления производств конверсии фосфогипса. Снижение уровня энергопотребления тем больше, чем больше тепла отдается горячими потоками нагреваемым технологическим потокам или, иными словами, чем выше степень рекуперации тепла горячих газов холодными материальными потоками. Основными направлениями по формированию тепловых систем рекуперации является создание систем с прямой рекуперацией тепла горячих газов нагреваемыми материальными потоками и создание систем, в которых тепловой потенциал горячих газов используется для получения пара и выработки электрической энергии.

Первое направление – прямая рекуперация тепла – реализуется в виде теплообменной системы, то есть совокупности теплообменных аппаратов. Наиболее простой системой прямой рекуперации является нагрев дутьевого воздуха в водоподогревателях и воды в экономайзерах для технологических нужд. В модернизированном процессе получения серной кислоты и клинкера из фосфогипса OSW-Krupp (Австрия, Германия) были применены противоточные преднагреватели фосфогипса горячими газами [6]. В процессе Lurgi-Babcock, упоминавшемся выше, реализована система прямой рекуперации каскадно-противоточного типа (рис. 1).

Горячие газы после разложения подогревают высушенную сырьевую смесь (фосфогипс, глина или летучая зола бурого угля, песок, восстановитель) во вращающейся печи, проходя по трубам, смесь же движется в межтрубном пространстве, то есть осуществляется не прямой нагрев. Отходящие из печи горячие газы используют для сушки фосфогипса. Прокаленная сырьевая смесь может также нагреваться в преднагревателе, где используется тепло горячих газов из печи спекания, в которой образуется клинкер. Подобная система прямой рекуперации позволяет снизить расход тепла на 30 %.

Второе направление – получение пара и выработка электроэнергии за счет использования тепла горячих газов. Например, выработка пара и электроэнергии была осуществлена в процессе, разработанном Флоридским институтом исследования фосфатов (FIPR) и компанией «Davy Mc Kee Ltd» (США). Было отмечено, что может быть осуществлена поставка электроэнергии за пределы производства. Конверсия фосфогипса проводилась с целью получения чистого фосфогипса и агломерата, который является экологически безопасным и может использоваться для фундаментов сооружений и в дорожном строительстве [6].

В таких процессах вводится дополнительное теплоэнергетическое оборудование: котлы-утилизаторы, паровые турбины, а также когенерационные установки, что

позволяет значительно повысить коэффициент использования топлива в процессах конверсии фосфогипса, связанных с его термическим разложением.

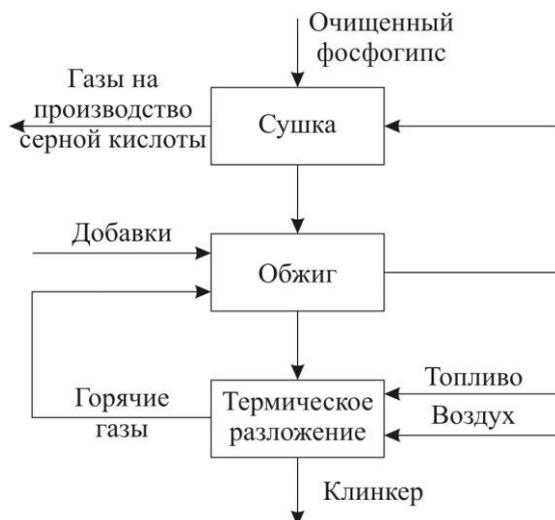


Рисунок 1 – Система прямой рекуперации для процесса Lurgi-Babcock

Интеграция технологической системы конверсии фосфогипса в состав производственного комплекса по производству фосфорсодержащих удобрений предполагает функционирование этой системы вместе с другими технологическими системами производственного комплекса. Тепловая интеграция системы конверсии в тепловые системы комплекса позволяет дополнительно повысить коэффициент использования топлива. Тепло может быть использовано в технологической системе водоподготовки (подогрев воды перед обессоливанием и после обессоливания перед деаэрацией и т.д.), а также для теплоснабжения производственных, административных и прочих помещений. В случае образования избытка тепла, возможен его экспорт для нужд коммунальной энергетики близлежащего жилого сектора.

Возможности тепловой интеграции технологических схем конверсии фосфогипса с прямой рекуперацией в производственный комплекс довольно ограничены. Единственным потенциально возможным звеном тепловой интеграции здесь могут быть экономайзеры, где тепло горячих газов используется для нагрева воды. В процессах же выработки пара и электроэнергии можно отметить следующее: пар дает больше возможностей, как для тепловой интеграции, так и для экспорта теплоносителя в жилищно-коммунальный сектор. Второе направление формирования тепловых систем для конверсии фосфогипса имеет несколько преимуществ [8, 9]: потребность пара для технологических нужд, как правило, выше; топливная ценность его выше, чем сетевой воды; конденсат пара также может использоваться как теплоноситель. Здесь также следует отметить, что тепловая интеграция в ряде случаев предусматривает создание замкнутых контуров с циркулирующей водой в качестве промежуточного теплоносителя и часть выработанной электроэнергии может быть использована для циркуляционных насосов подобных контуров.

Выводы. Таким образом, разработка технологических процессов комплексной конверсии фосфогипса должна предусматривать как можно большую степень использования перерабатываемого фосфогипса. А это, в свою очередь, предусматривает получение нескольких целевых продуктов для реализации на рынке, особенно концентратов

редкоземельных элементов, а также глубокую рекуперацию тепла горячих газов после сгорания топлива и интеграцию тепловой системы конверсии фосфогипса с технологическими системами и инфраструктурой производственного комплекса, на котором реализуется технология конверсии фосфогипса.

Литература

1. Голецкий Л.С., Науменко У.З., Пилипчик А.Д. Техногенні родовища – нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні. // Екологія довкілля та забезпечення життєдіяльності. – 2002, – № 5–6, – С. 77–81.
2. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8. General Product Information on Phosphoric Acid. European Fertilized Manufacturers Association. – 2000, 44 pp.
3. Technip process for production of wet phosphoric acid. Technip Public Relations Dept. Public, July. – 2006, France, 4 pp.
4. Воскресенская С.К., Классен П.В. Исследования в области производства экстракционной фосфорной кислоты. Производство и применение фосфорсодержащих минеральных удобрений и полупродуктов для их получения. Труды НИУИФа, вып. 245, М.: 1984, – С. 26–60.
5. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Хавин Г.Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008, – № 2, – С. 73–83.
6. Ахметов А.С., Ярош Е.Б. Технические и экономические характеристики переработки фосфогипса в серную кислоту и вяжущие. Л., 1992.
7. Карп И.Н., Сухин Е.И. Количественная оценка влияния внедрения энергосберегающих технологий на экономию природного газа в промышленности и энергетике. // Экологические технологии и ресурсосбережение, – 2007, – № 4, – С. 24–44.
8. Колобков П.С. Использование тепловых вторичных ресурсов в теплоснабжении. Харьков. «Основа», 1991. 224 с.
9. Товажнянский Л.Л., Анипко О.Б., Маляренко В.А., Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Капустенко П.А. Основы энерготехнологии промышленности. Харьков, НТУ «ХПИ», – 2002. 436 с.

УДК 678.073.002

Товажнянський Л.Л., Капустенко П.О., Бухкало С.І., Перевертайленко О.Ю.,
Хавін Г.Л., Арсеньєва О.П.

ДО ПИТАННЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ КОНВЕРСІЇ ФОСФОГІПСУ

Розглянуто можливості організації технологічних процесів комплексної конверсії фосфогіпсу. Визначено основні напрямки отримання цільових продуктів конверсії для реалізації, особливо рідкісноземельних елементів. Показана можливість глибокої рекуперації тепла гарячих газів після згоряння палива та інтеграції теплової системи конверсії фосфогіпсу з технологічними системами та інфраструктурою виробничого комплексу. Теплова інтеграція системи конверсії дозволяє підвищити енергоефективність комплексних технологій конверсії фосфогіпсу.

стаття надійшла до редакції 11.11.2008 р.