

УДК 661.842+668.8

Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Бухало С.И., Перевертайленко А.Ю., Арсеньева О.П.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Постановка и актуальность проблемы. Постановка проблемы заключается в оценке возможностей эффективной переработки фосфорсодержащего сырья и отходов этого производства. Прежде всего, необходимо отметить, что в Украине имеется ряд месторождений фосфатного сырья, однако, для них характерно невысокое содержание P_2O_5 . Ввиду повышения цен на концентраты хибинских апатитов, запасы, которых в значительной степени исчерпаны, в качестве альтернативного сырья в настоящее время Украина использует, в основном, импортируемые фосфаты стран Ближнего Востока. По сравнению с хибинскими апатитами, для импортируемых фосфоритов характерно более высокое содержание природных радионуклидов и неорганических соединений, таких элементов, как кадмий, свинец, мышьяк, которые представлены, в основном, в виде нерастворимых соединений.

Отрасль производства фосфорсодержащих удобрений – основного потребителя фосфорсодержащего сырья (ФСС), за последние годы значительно снизила объемы производства. Украина оказалась перед угрозой полного исчезновения в грунтах доступных форм фосфатов, которые были накоплены за годы интенсивной химизации. Так, уменьшение доз внесения фосфорных удобрений на 80 % сравнительно с 1990 г. привело к снижению средневзвешенного содержания подвижного фосфора в грунтах за последние 10 лет на 1,1–1,4 мг. Эффективность сельскохозяйственного производства зависит от своевременного внесения необходимого количества минеральных удобрений для компенсации потери с урожаем действующего вещества. В Украине площадь пашни с низким и средним содержанием подвижного фосфора составляет почти 57 % общей площади [1]. Именно за счет низкой обеспеченности грунтов в настоящее время доступным для растений фосфором, окупаемость фосфорных удобрений может быть довольно высокой, т.к. в среднем 1 кг P_2O_5 обеспечивает прирост 4–5 кг зерна или 30–40 кг корней сахарной свеклы.

Технологические схемы, используемые для получения удобрений из фосфатного сырья, базируются, главным образом, на разложении обогащенного фосфорсодержащего материала кислотой или смесью кислот. При применении наиболее широко распространенного сернокислотного метода вскрытия апатита (рис. 1) из сырья извлекается около 94 % фосфора, 10–20 % фтора и часть образующегося фосфогипса.

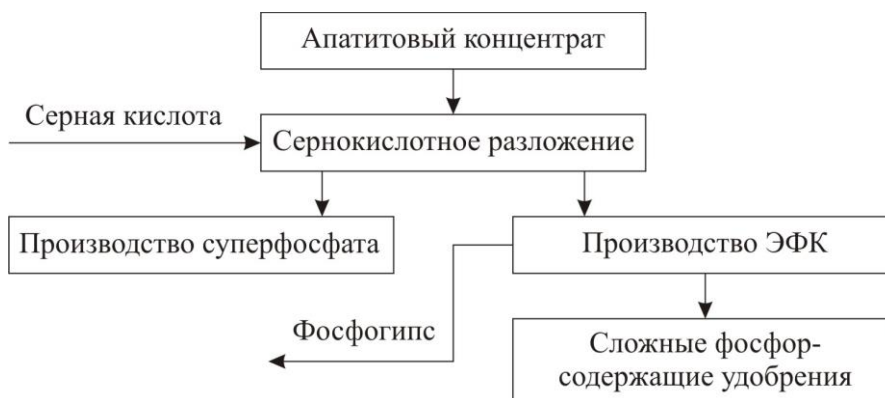


Рисунок 1 – Упрощенная функциональная схема сернокислотного разложения ФСС

Основную проблему при таком методе переработки апатитов и фосфоритов на минеральные удобрения с точки зрения экологической безопасности представляет утилизация фосфогипса, стронция и др.

Проблема использования фосфогипса (ФФГ), теоретические и практические вопросы утилизации его как отходов производства нарастают от года к году – концентрированные и сложные удобрения, содержащие P_2O_5 в водорастворимой форме, производятся на основе экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), а при производстве 1 т ЭФК, получаемой сернокислотным разложением фосфатного сырья получается 4,3–5,8 т ФФГ.

Основной способ использования образовавшегося ФФГ как на постсоветском пространстве, так и за рубежом – удаление его с места производства различными методами и складирование в отвалах с целью дальнейшего использования. Капитальные и эксплуатационные затраты на содержание отвалов ФФГ составляют соответственно 30 и 10 % стоимости производства ЭФК. Следует также отметить, что в Украине введена 4-х уровневая классификация опасности отходов и фосфогипс отнесён к 4-му классу опасности. Норматив платы за размещение отходов 4-го класса опасности установлен на уровне 0,3 гривны за 1 тонну отхода [2].

Цель исследования. Цель статьи – выбор способов конверсии ФФГ, для вновь сооружаемых предприятий и реконструкции существующих, которые учитывают не только конкретные условия региона, возможности промышленной площадки и технологические особенности переработки сырья, но и возможность создания безотходных энерго- и экономически эффективных комплексов по переработке фосфатного сырья, и ФФГ в частности, в целевые продукты (рис. 2).

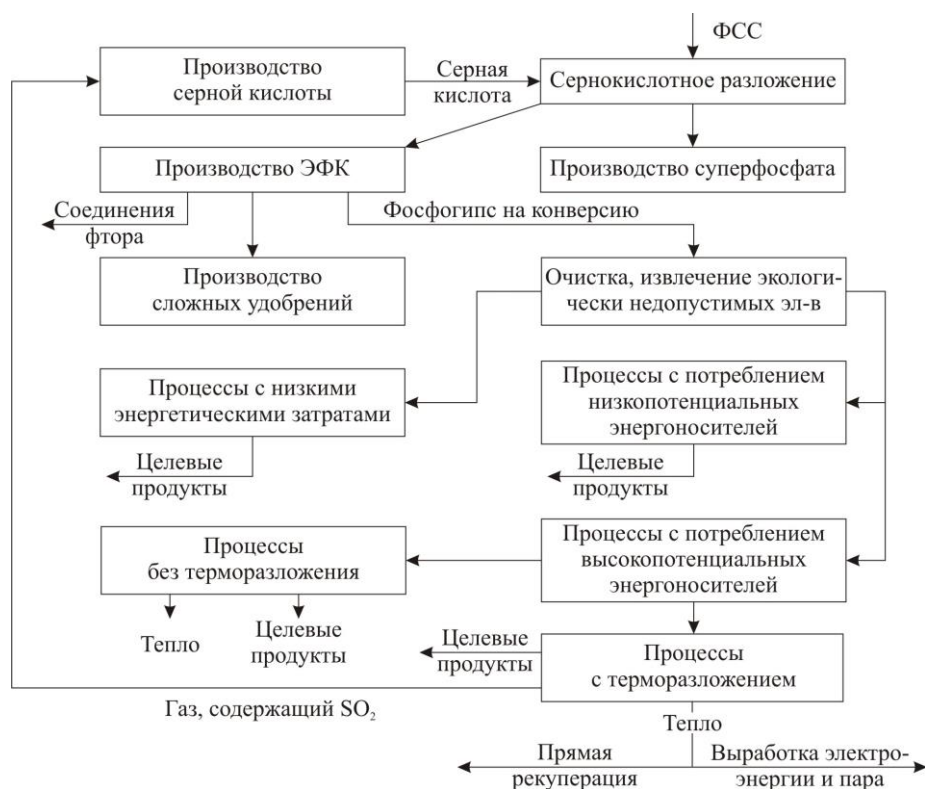


Рисунок 2 – Функциональная схема комплексной переработки ФСС

Наибольший эффект по повышению энергоэффективности технологических систем процессов конверсии фосфогипса может быть достигнут при оптимальной тепловой интеграции таких технологических систем в производственный комплекс фосфоросодержащих удобрений. Такая интеграция предполагает использование широкого спектра теплоэнергетического оборудования: котлов-утилизаторов, турбин, теплообменников «высокотемпературные газы/воздух», теплообменников для нагрева твердых частиц в псевдооживленном слое, теплообменников «пар/вода» и т.д. Большое значение для успешной реализации подобной интеграции имеет правильный выбор эффективного и надёжного теплоэнергетического оборудования. Таким образом, совершенствование процессов производства экстракционной кислоты в сочетании с тепловой интеграцией технологических систем конверсии фосфогипса в производственные комплексы фосфоросодержащих удобрений позволяют превратить фосфогипс из обременительного отхода производства в продукцию или, по крайней мере, сырьё для производства продукции. Стратегия выбора технологии конверсии фосфогипса должна основываться на требованиях рынка.

К процессам с низкими энергетическими затратами относится применение фосфогипса в сельском хозяйстве, где энергозатраты могут иметь место, в основном, при транспортировке. Ко второй группе относятся процессы с использованием низкопотенциальных энергоносителей (100–300 °С), например, процессы производства гипсовых вяжущих в виде α-полугидрата, в качестве низкопотенциального энергоносителя используется водяной пар с температурой 120–160 °С для процесса дегидрата-

ции фосфогипса. К третьей группе относятся процессы с использованием высокопотенциальных энергоносителей (более 300 °С), в частности, производства вяжущих в виде β-полугидрата (обжиговых вяжущих) и некоторые комплексные технологии переработки фосфогипса: получение цементного клинкера и серной кислоты, получение сульфата аммония, мела и концентрата редкоземельных элементов, серной кислоты и агломерата для дорожного строительства, то есть процессы с потреблением высокопотенциальных энергоносителей [3, 4].

Проведенный анализ процессов производства вяжущих в виде β-полугидрата (Knauf, Rhone-Poulenc, Nissan, CERPHOS и др.) позволяет составить обобщенную функциональную схему (рис. 3).

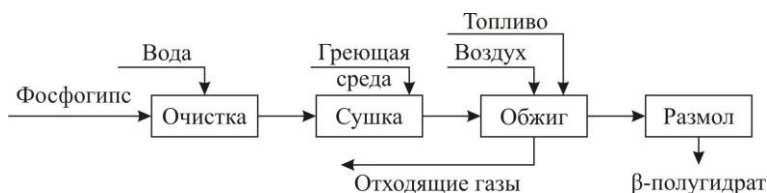


Рисунок 3 – Обобщенная функциональная схема производства вяжущих в виде β-полугидрата

Повышение энергоэффективности технологий конверсии фосфогипса может быть также связано с рекуперацией тепла отходящих горячих газов в самих процессах (рис. 4). Тепло отходящих горячих газов может быть использовано для получения пара и электроэнергии, как это предложено в технологии производства из фосфогипса серной кислоты, и агломерата для дорожного строительства, разработанной Флоридским институтом исследования фосфатов и компанией (США).

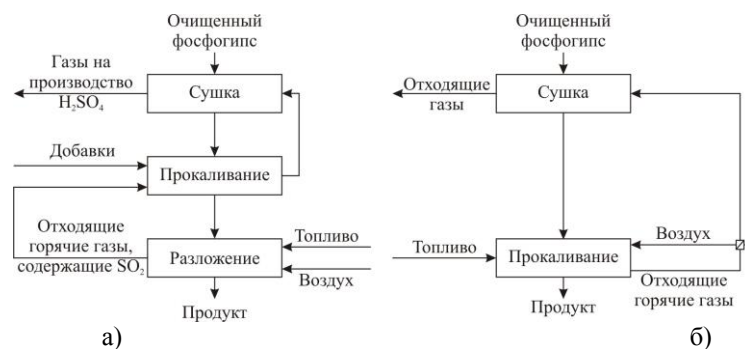


Рисунок 4 – Рекуперация тепла горячих газов:

а) в производстве цементного клинкера и серной кислоты, процесс Lurgi G.m.b.H – Babcock–BSH;

б) в производстве вяжущих в виде β-полугидрата,

Z – теплообменник для подогрева воздуха теплом отходящих газов

Возможность повышения энергоэффективности отдельных производств комплекса можно изучить на примере стандартной схемы получения ЭФК. Главный путь совершенствования и интенсификации процесса на этой стадии – оптимизация условий разложения фосфатов и кристаллизации сульфата кальция в реакционном объеме. Это требует совершенствования технологического процесса и улучшения аппаратного оформления основного оборудования. Однако, рост цен на энергоносители и усиление экологических требований к производству, заставляют обратить внимание и на вспомогательное оборудование, такое как теплообменные аппараты, использующиеся в технологической цепочке в качестве подогревателей и охладителей продуктовых и вспомогательных потоков. Существующая в настоящее время тенденция замены кожухотрубчатых теплообменных аппаратов на более эффективные компактные (пластинчатые и спиральные) показала, что такая замена приводит к существенной экономии средств в процессе эксплуатации, а также обладает преимуществами в обслуживании [5]. Кроме того, компактность пластинчатых теплообменников позволяет при их установке существенно экономить производственные площади и облегчить доступ к основному оборудованию.

Известные решения по использованию фосфогипса, как сырья химической промышленности, предлагают получать из него один, реже два продукта. Вторичные отходы, образующиеся при этом, имеют ограниченный спрос и практически не находят применения. Это имеет место, например, в предложениях по получению из него сульфата аммония или серной кислоты, выщелачиванию кислотами с дальнейшим получением соединений редкоземельных элементов.

Технологія комплексної переробки фосфогіпса, пропонувана нами (рис. 2) включає в себе попередню очищення фосфогіпса та вилучення з нього екологічно неприпустимих елементів до процесів з різними енергетичними витратами перед отриманням з нього цільових продуктів:

- гіпс для хімічної меліорації ґрунту;
- гіпсові зв'язувачі в формі α -полугідрату;
- гіпсові зв'язувачі в формі β -полугідрату;
- сірчана кислота;
- цемент або інший матеріал (агломерат для фундаментів, основань доріг тощо);
- сульфат натрію;
- сульфат амонію;
- карбонат кальцію;
- окисли або солі рідкоземельних елементів (РЗЕ);
- вуглекислий стронцій тощо.

В сумі рідкоземельних елементів, виділених з фосфогіпса, містяться цінні рідкоземельні елементи: тербій, іттербій, ербій, диспрозій. Традиційні області використання нез'єднаних сумішей рідкоземельних елементів металургія, нафтехімія, виробництво спеціального скла та кераміки, машинобудування та інші галузі.

Основною задачею створення комплексів з переробки різних видів фосфорсодержачого сировини є розробка асортименту вироблюваної конкурентоспроможної продукції. Слід мати на увазі, що основним крупнотоннажним традиційним споживачем фосфорсодержачих продуктів може бути не тільки сільське господарство. Основними шляхами зниження собівартості продукції можна назвати наступні інноваційні фактори:

- впровадження енергозберігаючих науково обґрунтованих технологій;
- впровадження сучасного теплоенергетичного обладнання та автоматизація технологічних процесів;
- використання відходів як сировини.

Таким чином, враховуючи вищеописане можна зробити висновок про те, що найбільш правильним підходом до визначення ефективності та рентабельності виробництва – це комплексний підхід. При цьому капітальні витрати та експлуатаційні витрати, зокрема, при сірчаної переробки фосфатної сировини слід розраховувати для єдиного промислового комплексу виробництва фосфорної кислоти та добрив на її основі, кремнефтористоводородної кислоти та фтористих солей на її основі, фосфогіпса та продуктів його переробки, а також інших необхідних продуктів для різних галузей промисловості. Слід зауважити, що асортимент вироблюваної продукції виробничими комплексами може бути значно розширено з урахуванням сучасних потреб багатьох галузей промисловості.

При цьому для визначення рентабельності виробництва фосфорсодержачих добрив з загальних експлуатаційних витрат слід списувати (за діючими оптовими цінами) вартість продуктів, отриманих з відходів цього виробництва, а для визначення ефективності – з загальних приведених витрат – приведені витрати на виробництво аналогічних продуктів з традиційних видів сировини.

Концепції підвищення енергоефективності вищеописаних технологій можуть бути пов'язані з наступними основними особливостями проведення конверсії.

1. Підвищення ефективності процесів самої технології.
2. Інтеграція окремих технологічних процесів в виробничий комплекс, бажано, малоотходний.
3. Організація правильного вибору ефективного та надійного теплоенергетичного та, зокрема, теплообмінного обладнання.

Прикладом реалізації першої концепції може служити процес отримання сірчаної кислоти та цементного клинкера, подібна схема рекуперації тепла може бути застосована та в виробництві обжигових зв'язувачів, де тепло відходячих газів може бути використано для підігріву повітря, поступаючого на стадію обжигу (рис. 2).

Інтеграція технологічної системи конверсії фосфогіпса в склад виробничого комплексу фосфорсодержачих добрив передбачає функціонування цієї системи разом з іншими хіміко-технологічними системами виробничого комплексу. Ефективно використовувати енергетичні ресурси в таких комплексах дозволяють спеціальні методи інтеграції теплових процесів. Якщо кількість енергії, виробленої технологічною системою перевищує потреби самої системи, то енергія може бути експортована в іншу систему та, навпаки, якщо є потреба,

она может быть импортирована из другой системы комплекса. Примером реализации подобной концепции может служить технология производства из фосфогипса серной кислоты и агломерата.

Последовательности чередующихся нагревов и охлаждений на всех этапах производства, от первичной переработки сырья до получения конечного продукта, требует широкого использования теплообменников и интеграции потоков. В этой связи выбор эффективного теплообменного оборудования для нагрева, охлаждения и рекуперации имеет первостепенное значение для экономичной работы всего производства в целом.

Выводы. Таким образом, в результате проведенной работы можно сделать выводы, что реализация энергосберегающих мероприятий конверсии фосфогипса в сочетании с тепловой интеграцией технологических систем производственных комплексов фосфорсодержащих удобрений дают возможность превратить фосфогипс из обременительного отхода производства в продукцию или, по крайней мере, сырьё для производства продукции. Стратегия выбора технологии конверсии фосфогипса должна основываться на требованиях рынка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского сообщества в рамках проекта ЕСОРНОS, контракт № INCO-СТ-2005-013359.

Литература

1. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання у сільському господарстві. За ред. Зареченого В.Г. Суми, «Університетська книга», 2004, 189 с.
2. Постановления Кабинета Министров Украины № 303 от 1 марта 1999г. и № 626 от 21 июля 2005 г .
3. Исследование процесса конверсии фосфогипса в сульфат аммония /В.Н. Ламп, Т.Ф. Абашкина, Н.М. Бризицкая и др. // Реф. информация НИУИФа "Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты". Вып. 247. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – С. 8–11.
4. Kuberska J. Rozklad fosfogipsu weglanem sodowym // Chemia stosowana.– 1986.– 30.– № 1.– S. 113–116.
5. Пластинчатые теплообменники в промышленности /Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко, Г.Л. Хавин, О.П. Арсеньева. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2004.– 232 с.

УДК 661.842+668.8

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

АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРОВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Розглянуто можливість ефективної комплексної переробки фосфоровмісної сировини. Реалізація енергозберігаючих заходів конверсії фосфогіпсу у сукупності з тепловою інтеграцією технологічних систем виробничих комплексів фосфоровмісних добрив дозволяє перетворити фосфогіпс із обтяжливого відходу виробництва в продукцію або, у крайньому випадку, у сировину для виробництва продукції. Відзначено, що здобуття концентратів рідкісноземельних елементів може бути привабливим з економічної точки зору.

Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A., Bukhhalo S.I., Perevertaylenko A.Yu., Arsenyeva O.P.

ANALYSIS OF PHOSPHOROUS CONTAINING RAW COPLEX TREATMENT EFFECTIVENESS

The possibility of effective complex treatment of phosphorous containing raw is discussed. The realization of energy saving approaches in phosphogypsum conversion together with heat process integration for fertilizer producing sites lets to converse phosphogypsum from waste to saleable products or at least to raw materials for their production. It is mentioned that extraction of rare-earth elements from phosphogypsum may be profitable.