

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Сучков Денис Вячеславович



УТИЛИЗАЦИЯ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ  
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА

Специальность 1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Литвинова Т.Е.

Санкт-Петербург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1    СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБРАЩЕНИИ С ГИПСОСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ .....</b>	<b>12</b>
1.1   Объекты размещения фосфогипса как источник негативного воздействия на окружающую среду .....	12
1.1.1   Образование фосфогипса и формирование гипсонакопителей .....	13
1.1.2   Особенности состава и свойств фосфогипса .....	23
1.1.3   Оценка негативного воздействия гипсонакопителей на компоненты окружающей среды .....	27
1.2   Направления утилизации фосфогипса: проблемы и перспективы .....	36
1.2.1   Фосфогипс в строительстве .....	39
1.2.2   Применение фосфогипса для мелиорации и рекультивации .....	41
1.2.3   Фосфогипс как источник редкоземельных элементов .....	43
1.3   Технология карбонатной конверсии фосфогипса.....	45
1.3.1   Переработка фосфогипса на карбонат кальция (фосфомел).....	45
1.3.2   Условия, влияющие на рост и формирование кристаллов $\text{CaCO}_3$ .....	49
1.4   Выводы по Главе 1 .....	53
<b>ГЛАВА 2    ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ... 55</b>	
2.1   Фосфогипс как объект исследования.....	55
2.2   Особенности превращений отвального фосфогипса .....	60
2.2.1   Процессы дегидратации отвального фосфогипса .....	60
2.2.2   Процессы гидратации отвального фосфогипса .....	65
2.3   Методика проведения теоретических и экспериментальных исследований .....	66
2.3.1   Используемое оборудование и методы исследования.....	66
2.3.2   Оценка свойств продуктов конверсии.....	70
2.3.3   Методика оценки степени превращения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в карбонатных средах по остаточному содержанию серы в фосфомеле .....	72
2.4   Выбор и обоснование начальных условий карбонатной конверсии	

фосфогипса .....	75
2.5 Выводы по Главе 2 .....	77
<b>ГЛАВА 3 ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКЦИИ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ.....</b>	<b>79</b>
3.1 Термодинамическое обоснование процесса карбонатной конверсии ....	79
3.2 Экспериментальные исследования по мониторингу существующих технических решений .....	81
3.3 Оценка влияния условий процесса на характеристики продуктов.....	84
3.3.1 Стехиометрический расчет.....	84
3.3.2 Концентрация карбонатного раствора .....	85
3.3.3 Температура конверсии .....	91
3.3.4 Отношение жидкой и твердой фаз.....	96
3.3.5 Продолжительность контакта фаз .....	101
3.4 Определение кинетических параметров конверсии.....	106
3.4.1 Кинетические особенности карбонатной конверсии фосфогипса при низких температурах.....	106
3.4.2 Кинетические особенности карбонатной конверсии фосфогипса при высоких температурах .....	108
3.5 Выводы по Главе 3 .....	115
<b>ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОГИПСА .....</b>	<b>117</b>
4.1 Описание технологического процесса карбонатной конверсии фосфогипса .....	117
4.1.1 Приготовление карбонатного раствора $M_2CO_3$ .....	117
4.1.2 Конверсия фосфогипса в карбонатных средах.....	117
4.1.3 Фильтрация пульпы, промывка и сушка фосфомела.....	118
4.1.4 Разделение $M_2CO_3$ и $M_2SO_4$ из сульфатного раствора методом кристаллизации.....	119

4.1.5	Материальный баланс .....	122
4.2	Направления использования продукции .....	125
4.2.1	Перспективы внедрения технического решения.....	125
4.2.2	Использование фосфомела для нейтрализации сточных вод .....	128
4.2.3	Использование фосфомела в целлюлозно-бумажной промышленности .....	130
4.2.4	Использование фосфомела в производстве извести.....	131
4.2.5	Металлургическая промышленность .....	135
4.2.6	Использование сульфатов аммония, натрия или калия.....	138
4.3	Карбонатная конверсия фосфогипса как способ снижения углеродного следа предприятия.....	140
4.3.1	Углеродный след предприятий минерально-сырьевого комплекса..	140
4.3.2	Правовые требования к снижению выбросов CO <sub>2</sub> .....	142
4.3.3	Мероприятия по снижению углеродного следа на предприятиях по производству минеральных удобрений .....	143
4.3.4	Использование CO <sub>2</sub> для карбонатной конверсии фосфогипса.....	145
4.4	Эколого-экономическое обоснование .....	146
4.4.1	Расчет затрат и вложений .....	147
4.4.2	Расчет платы за предотвращение размещения отходов .....	149
4.4.3	Расчет экономического эффекта природоохранного мероприятия...	150
4.4.4	Расчет предотвращенного экологического ущерба .....	153
4.5	Выводы по Главе 4.....	154
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>156</b>
	<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>158</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>159</b>
	<b>СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА .....</b>	<b>183</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения .....</b>	<b>189</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент.....</b>	<b>191</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В соответствии со Стратегией научно-технологического развития РФ (утв. Указом Президента РФ от 28.02.2024 № 145), среди больших вызовов отмечено возрастание антропогенных нагрузок. Это касается проблемы роста образования отходов в условиях ограниченной вместимости объектов их размещения (ОРО) и негативного воздействия последних на окружающую среду. Одним из источников крупнотоннажных отходов являются предприятия по переработке фосфатных руд. Их основной попутный продукт – фосфогипс (ФГ) ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). В мире образуется более 150 млн т/год ФГ, из которых почти 10 % – в РФ. Увеличение количества ФГ в РФ с учетом низкого уровня его утилизации (2-4 %) и значительного объема уже складированного отхода (~300 млн т на 2023 г.) обуславливает необходимость поиска новых путей его использования как вторичного ресурса. Это также отвечает Стратегии развития минерально-сырьевой базы РФ до 2035 г. (утв. распоряжением Правительства РФ от 22.12.2018 № 2914-р) в части вовлечения в освоение отходов горнопромышленного производства.

Присутствие продуктов неполного разложения фосфатного сырья, а также тяжелых элементов в составе ФГ является не только источником негативного воздействия на окружающую среду, но и одним из факторов, ограничивающих возможности утилизации. Остается нерешенным и вопрос извлечения ценных компонентов, содержащихся в ФГ, поэтому при выборе способа утилизации важно учитывать состав и свойства отхода. Увеличение доли утилизируемого ФГ позволит не только освободить часть площадей ОРО, но и предотвратить их негативное воздействие на окружающую среду в будущем. Таким образом, исследование посвящено решению актуальной проблемы утилизации гипсосодержащих отходов.

## **Степень разработанности темы исследования**

Проблема образования гипсосодержащих отходов и их воздействия на окружающую среду имеет долгую историю изучения. Известно, что гипсонакопители оказывают негативное влияние на все компоненты окружающей среды, включая загрязнение радионуклидами (Н.А. Кутепова) и тяжёлыми элементами (Д.С. Петров, М. Contreras), и даже влияют на изменение климатических условий региона (К. Binnemans). ФГ находит применение в строительстве (Z. Jin, Ю.Г. Мещеряков), для мелиорации, рекультивации земель (М.А. Пашкевич, Т.А. Петрова) и получения концентратов редкоземельных элементов (РЗЭ) (В.Н. Рычков, L. Brückner). Существующие направления не предлагают комплексного подхода к утилизации ФГ и уменьшения площадей гипсонакопителей. Перспективным направлением может стать карбонатная конверсия с получением фосфомела (ФМ), сульфатов щелочных металлов/аммония и утилизацией CO<sub>2</sub>-содержащих дымовых газов (М. Altiner, M.G. Lee), но только при условии формирования крупнодисперсного ФМ, пригодного к использованию на предприятиях химико-металлургической промышленности. Известные способы конверсии (В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Y. Ennaciri) не обеспечивают указанное условие, поэтому в рамках исследования отдельное внимание уделяется задаче обеспечения наиболее глубокой переработки отхода с получением продукции – фосфомела с заданными свойствами крупности.

## **Объект исследования**

Объекты размещения гипсосодержащих отходов минерально-сырьевого комплекса (МСК), являющиеся источником негативного воздействия на компоненты окружающей среды.

## **Предмет исследования**

Процессы глубокой утилизации фосфогипса с получением продукции с заданными свойствами.

**Цель работы** – снижение негативного воздействия на окружающую среду от объектов размещения гипсосодержащих отходов.

**Идея работы** – утилизация фосфогипса должна производиться путем проведения его конверсии в карбонатных средах с получением крупнодисперсного фосфомела.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Анализ системы обращения с гипсосодержащими отходами МСК в России и за рубежом, включая оценку актуальных технологий их утилизации, принятых в отечественной и зарубежной практике.

2. Анализ сведений об особенностях состава и свойств ФГ различного происхождения, а также на различных стадиях жизненного цикла отхода, включая оценку негативного воздействия гипсонакопителей на окружающую среду.

3. Исследование физико-химических закономерностей, лежащих в основе переработки ФГ на ФМ, включая лабораторную оценку состава и свойств отхода и экспериментальные исследования карбонатной конверсии ФГ.

4. Разработка технического решения по использованию ФГ в качестве сырья для получения ФМ с заданными свойствами с учетом оценки эколого-экономической эффективности способа утилизации гипсосодержащего отхода.

#### **Научная новизна работы:**

1. Переход карбонатной конверсии ФГ от диффузионного к кинетическому режиму позволяет получить крупнодисперсный фосфомел с улучшенными показателями фильтруемости и транспортируемости пульпы.

2. Определены условия глубокой утилизации фосфогипса с использованием крупнодисперсного фосфомела на предприятиях химико-металлургического профиля.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности по пунктам:

п.17. Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов.

п.24. Теория и методы геоэкологической оценки существующих и создаваемых технологий добычи и переработки полезных ископаемых природного и техногенного происхождения, инженерная защита экосистем, прогнозирование, предупреждение и ликвидация загрязнений природной среды.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Выполнена оценка состояния поверхностных вод в зоне воздействия гипсонакопителя с выявлением негативного влияния ОРО как техногенного массива на природную среду вследствие инфильтрации характерных поллютантов – компонентов ФГ, что подтверждается данными о закономерности распределения концентраций загрязнителей с удалением от ОРО с формированием техногенных гидрохимических потоков ( $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{PO}_4} \leq 346,8$ ;  $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{SO}_4} \leq 5,6$ ;  $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{Fe}_{\text{общ}}} \leq 30,6$ ).

2. Разработана методика оценки степени превращения ФГ при его конверсии в карбонатных средах по остаточному содержанию серы в осадке фосфомела.

3. Установлено, что карбонатная конверсия ФГ является самопроизвольным эндотермическим процессом; формирование кристаллов фосфомела определяется кинетическими особенностями.

4. Доказано, что при температуре до 80 °С конверсия протекает в диффузионном режиме, что приводит к получению мелкодисперсного CaCO<sub>3</sub> ( $D_{90} < 29$  мкм). Конверсия при температуре 90-100 °С происходит в

кинетическом режиме, что и обеспечивает условия получения крупнодисперсного ФМ ( $D_{90} > 45$  мкм).

5. Разработано комплексное техническое решение, позволяющее достичь: снижения количества гипсосодержащих отходов, направляемых на размещение, и сопутствующей нагрузки на окружающую среду; уменьшения углеродного следа предприятий; получения продукции, перспективной для реализации на предприятиях химико-металлургического профиля.

6. Результаты диссертационной работы приняты к использованию ООО «Компания «ГрандПроект» при разработке Проекта технической документации «Рекультивант на основе гипса» (акт о внедрении (использовании) результатов от 22.05.2023) (Приложение А).

7. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2800284 «Способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород» от 15.11.2022 г. (Приложение Б).

**Методология и методы исследований.** Комплекс используемых методов включает: системный анализ проблемы обращения с гипсосодержащими отходами по данным литературно-патентного обзора; аналитические и экспериментальные исследования с использованием приборной базы научных центров «Переработки ресурсов» и «Экосистема» Санкт-Петербургского горного университета; обработку данных и результатов с использованием средств и методов математического и компьютерного моделирования.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Эксплуатация объектов размещения гипсосодержащих отходов в регионах зоны избыточного увлажнения сопровождается негативным воздействием на окружающую среду за счет отчуждения земель и формирования техногенных гидрохимических потоков загрязнения из-за повышения миграционной способности поллютантов – компонентов фосфогипса ( $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{PO}_4} \leq 346,8$ ;  $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{SO}_4} \leq 5,6$ ;  $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{Fe}_{\text{общ}}} \leq 30,6$ ,  $K_{\text{фон}}^{\text{Ca}} \leq 5,9$ ).

2. Совместная утилизация фосфогипса и  $\text{CO}_2$ -содержащих дымовых газов с эффективностью до 98,8 % достигается путём конверсии отхода в карбонатных средах с получением крупнодисперсного фосфомела (до  $D_{90} = 45$  мкм) с улучшенными показателями фильтрации пульпы.

3. Утилизация гипсосодержащих отходов с получением крупнодисперсного фосфомела (удельный выход  $\text{CaCO}_3$  до 0,59 т/т отхода), перспективного для использования на предприятиях химико-металлургического профиля, позволяет уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду, повысить эффективность использования сырьевых ресурсов и обеспечить снижение углеродного следа предприятия путем связывания до 0,84 кг  $\text{CO}_2$  на 1 т отхода.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена значительным объемом теоретических и экспериментальных исследований с применением современных методов анализа и обработки данных. Достоверность результатов доказана их воспроизводимостью и отсутствием противоречий известным сведениям по изучаемой проблеме.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: XXVI Международный симпозиум студентов и молодых ученых им. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (апрель 2022 года, г. Томск); Международная научно-практическая конференция в рамках XVIII Большого географического фестиваля, (апрель 2022 года, г. Санкт-Петербург); XVIII International Forum-Contest of Students and Young Researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources», (май 2022 года, г. Санкт-Петербург); Международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья», (июнь 2022 года, г. Алушта); Международный научный симпозиум «Неделя горняка-2023», (февраль 2023 года, г. Москва) и др.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе сведений по теме исследования; разработке программы и методологии экспериментальных исследований; непосредственном проведении лабораторных исследований с дальнейшей обработкой результатов; подготовке публикаций по результатам исследования и их апробации в рамках научных мероприятий.

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 12 печатных работах (пункты списка литературы № 46-48, 87-92, 128, 140, 142), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент (пункт списка литературы № 68, Приложение Б).

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка иллюстративного материала, списка литературы, включающего 147 наименований, и 2 приложений. Диссертация изложена на 191 странице машинописного текста, содержит 61 рисунок и 35 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.т.н. профессору Литвиновой Т.Е., а также коллективу кафедры геоэкологии и ее заведующей д.т.н., профессору Пашкевич М.А.

## ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБРАЩЕНИИ С ГИПСОСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

### 1.1 Объекты размещения фосфогипса как источник негативного воздействия на окружающую среду

28 февраля 2024 г. Президент России подписал Указ «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» [96]. Среди наиболее значимых больших вызовов России выделено «возрастание антропогенных нагрузок на окружающую среду до масштабов, угрожающих воспроизводству природных ресурсов... и рост рисков для жизни и здоровья граждан». Это, безусловно, касается актуальной в настоящее время проблемы непрерывного роста объемов образования отходов в условиях ограниченной вместимости объектов их размещения, что подтверждается целями Национального проекта «Экология». Наличие объектов размещения техногенных отходов вблизи жилых территорий, как зачастую происходит в России, представляет собой серьезную техногенную угрозу не только экологическому состоянию окружающей среды, но также качеству жизни и здоровью населения.

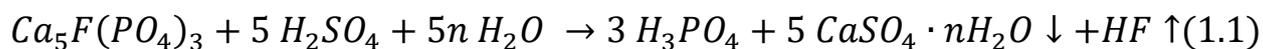
В своем Послании Федеральному Собранию от 15.01.2020 г. Президент РФ также подчеркнул, что нужно кардинально снизить объем отходов, поступающих на полигоны и в целом переходить на экономику замкнутого цикла [72]. Прекращение вывоза техногенных отходов на объекты размещения и утилизация уже складированного отхода позволят не только освободить часть площадей объекта, но и снизить негативное воздействие на окружающую среду в будущем. Кроме того, предлагаемые разработки позволят вернуть отходы в хозяйственный оборот в качестве вторичного материального ресурса. Таким образом, тема диссертационного исследования связана с приоритетным направлением развития науки, технологий и техники Российской Федерации «Рациональное природопользование» [95].

В настоящее время для организации объектов размещения отходов приходится выводить из хозяйственного оборота все новые площади земель. Масштабы накопленных промышленных отходов в России можно оценить примерно в 80 млрд. т. Кроме того, размещенные отходы являются комплексным источником загрязнения окружающей среды [141].

Вопрос необходимости утилизации многотоннажных производственных отходов представляет собой актуальную экологическую проблему России и мира, если учесть, что эксплуатация объектов размещения сопряжена с выводом земель из хозяйственного оборота и сопутствующим загрязнением. Проблема утилизации ФГ для предприятий из сектора производства минеральных удобрений является также актуальной. Присутствие в составе размещаемых отходов компонентов-загрязнителей окружающей среды сокращает способы полезного использования ФГ. Ежегодное увеличение площади, занимаемой отвалами ФГ, обуславливает колоссальную финансовую нагрузку на предприятие в виде значительной платы за размещение отходов. Тем временем, получение экологического разрешения на увеличение лимитов отходов весьма проблематично [90].

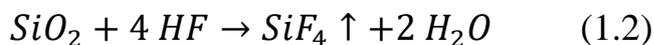
### **1.1.1 Образование фосфогипса и формирование гипсонакопителей**

Наиболее распространенный метод получения фосфора при производстве концентрированных фосфорсодержащих удобрений – сернокислотное разложение апатитового концентрата с содержанием  $P_2O_5$  более 25 %, получаемого обогащением апатито-нефелиновой руды по реакции (1.1). При этом ключевым промежуточным продуктом является экстракционная фосфорная кислота  $H_3PO_4$  (ЭФК). Типовая технологическая схема производства ЭФК представлена на рисунке 1.1 [32].

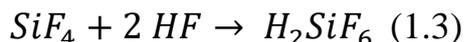




Получение ЭФК сопровождается выделением примесей кальция (выпадает в осадок в виде гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и фтора. Фтор переходит в газовую фазу как фтороводород  $\text{HF}$ , взаимодействуя с пустой породой сырья по реакции (1.2):



При промывке отходящих газов оба летучих продукта улавливаются в виде кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  по реакции (1.3):



Основными стадиями технологического процесса получения ЭФК являются:

- 1) Прием и хранение фосфатного сырья и серной кислоты;
- 2) Экстракция — разложение фосфатного сырья с кристаллизацией сульфата кальция в форме дигидрата либо полугидрата;
- 3) Фильтрация — разделение реакционной пульпы на вакуум-фильтрах с многократной противоточной промывкой осадка;
- 4) Концентрирование ЭФК;
- 5) Хранение ЭФК, кремнефтористоводородной кислоты;
- 6) Хранение фосфогипса;
- 7) Абсорбционная очистка образующихся в процессе производства и хранения ЭФК фторсодержащих газов перед выбросом в атмосферу с получением кремнефтористоводородной кислоты.

Основным компонентом осадка является дигидрат ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) либо полугидрат сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), которые из-за наличия примесных соединений фосфора называют фосфодигидратом (ФДГ) и фосфополугидратом (ФПГ) соответственно. Однако при рассмотрении вопросов транспортирования, складирования и использования оба вторичных материальных ресурса обычно именуют фосфогипсом (ФГ).

Дигидратный процесс используется на всех выпускающих ЭФК предприятиях в России, за исключением АО «Воскресенские минеральные удобрения», которое использует только полугидратный процесс.

Дигидратный процесс позволяет получать ЭФК с содержанием  $P_2O_5$  на уровне 24–28 %, характеризуется сравнительно высоким технологическим выходом  $P_2O_5$  в ЭФК (по сравнению с полугидратным способом) и реализуется при относительно низких температурах — 75–85 °С. Одним из недостатков способа является более высокий объем образования ФДГ (4,2–6,5 т/т  $P_2O_5$ ).

Сернокислотным способом в мире перерабатывается более 70 % фосфатного сырья. Данная технология входит в перечень наилучших доступных технологий (НДТ) в соответствии с [32].

Также в данном сборнике относительно образования и использования ФГ указано, что при производстве ЭФК сернокислотным способом на 1 т  $P_2O_5$  в зависимости от типа используемого фосфатного сырья образуется 4,2–6,5 т ФГ (в пересчете на сухой ФДГ). Удельный выход ФГ колеблется в зависимости от соотношения в нем кальцийсодержащих минералов к  $P_2O_5$ . Следует отметить, что апатитовые концентраты, прежде всего производства АО «Апатит» характеризуются наименьшей величиной соотношения и, соответственно, удельного выхода ФГ [32].

Таким образом, при типичных объемах мировой кислотной переработки фосфатного сырья с получением (ЭФК)  $\approx 35$ -37 млн т/год  $P_2O_5$ , величина образующегося ФГ составляет более 150 млн т [142].

Схема транспортирования ФГ предопределяет способ организации его хранения. Транспортировка фосфогипса осуществляется двумя способами:

- механический – ФГ удаляется с помощью системы ленточных конвейеров и автосамосвалов (рисунок 1.2);

- гидравлический – ФГ репульпируется водой, далее пульпа перекачивается в гидротехническое сооружение (шламонакопители, гипсонакопители и пр.), а осветленная жидкость используется для повторного транспортирования.



Рисунок 1.2 – Сухое складирование полугидратного ФГ на АО «Апатит»  
(череповецкий химический кластер Группы «ФосАгро»)

Отдельно выделяют комбинированный способ хранения, согласно которому пульпа ФГ гидравлическим способом поступает в одну из секций гидротехнического сооружения. После заполнения очередной секции осуществляется переход на следующую секцию, из которой ранее накопленный и обезвоженный ФГ был механическим способом перенесен на объект сухого складирования.

Выбор наиболее надежных и экономичных способов транспортирования и хранения ФГ осуществляется с учетом конкретных условий каждого предприятия.

Ежегодный объем мировой добычи природного гипса составляет 100-120 млн тонн (5-6 млн т/год – в России). С учетом совокупности таких факторов, как усложнение горно-геологических условий добычи природного гипса и увеличение объемов образования гипса техногенного, фосфогипс можно рассматривать как ценный вторичный ресурс и значимую сырьевую базу, сопоставимую с природным запасом. Однако доля полезного использования ФГ в мире чрезвычайно мала (не более 2% от образования) [87]. Это характерно для производств Марокко, Туниса,

Польши, Южно-Африканской республики, Украины, Белоруссии, Узбекистана, [124, 130]. Только в Японии отмечен максимальный уровень утилизации гипсосодержащих отходов, что обусловлено небольшим объёмом их образования, который почти полностью компенсируется потреблением гипсосодержащих продуктов [29].

Существенно обременяют микроэкономику переработки ФГ подготовительные стадии (нейтрализация кислотности, удаление примесей промывкой дорогостоящей чистой водой), в результате чего образуются разбавленные растворы, имеющие ограничения как в использовании на технологические цели, так и нейтрализации.

По технико-экономическим и конъюнктурным условиям невелика степень использования других гипсосодержащих отходов – техногенных вторичных ресурсов: борогипса – технологически неизбежного продукта при разложении боратов серной кислотой; фторогипса – попутного продукта разложения плавикового шпата серной кислотой; сульфогипса – продукта очистки дымовых газов тепловых электростанций от оксидов серы; титаногипса – продукта обработки ильменитов серной кислотой.

Объёмы образования этих продуктов в мире также исчисляются десятками миллионов тонн и потенциальные направления их использования также аналогичны ФГ.

В гипсонакопителях каждого из предприятий в России, работающих (или работавших ранее) по сернокислотной технологии ЭФК, скопилось по 10-12 млн т ФГ, количество которого у действующих производств продолжает увеличиваться ежегодно на 0,8 млн т [92]. Всего можно выделить 12 предприятий-отходообразователей ФГ в РФ, расположенных в 9 регионах и 6 федеральных округах (рисунок 1.3, таблица 1.1).



Рисунок 1.3 – Локализация объектов-отходообразователей ФГ в РФ

Большая часть предприятий приходится на территорию Европейской части России. Из них только на АО «Мелеузовские минеральные удобрения» и АО «Невинномысский Азот» производство ЭФК было прекращено и прироста образования ФГ не наблюдается, однако проблема утилизации существующих отвалов остается актуальной. При этом по данным Государственного реестра объектов размещения отходов (ГРОРО), на территории страны функционирует как минимум 6 ОРО, предназначенных исключительно для размещения ФГ, общей площадью 762,4 га и суммарной проектной вместимостью 256,57 млн т (таблица 1.2).

Таблица 1.1 – Объекты-отходообразователи фосфогипса в РФ

Федеральный округ	Субъект РФ	Населенный пункт	Наименование организации	Организация	Процесс – источник образования ФГ
Северо-Западный	Ленинградская область	Волхов	Волховский филиал АО «Апатит»	ПАО «ФосАгро»	Производство ЭФК
		Кингисепп	ООО «ПГ «Фосфорит»	АО МХК «ЕвроХим»	Производство ЭФК
	Вологодская область	Череповец	Череповецкий химический кластер АО «Апатит»	ПАО «ФосАгро»	Производство ЭФК
Центральный	Московская область	Воскресенск	Филиал «Воскресенские минеральные удобрения»	АО «ОХК УралХим»	Производство ЭФК
Приволжский	Саратовская область	Балаково	Балаковский филиал АО «Апатит»	ПАО «ФосАгро»	Производство ЭФК
	Республика Башкортостан	Мелеуз	АО «Мелеузовские минеральные удобрения»	-	Необходима утилизация складированного ФГ
Уральский	Свердловская область	Ревда	АО «Среднеуральский медеплавильный завод»	-	Производство ЭФК
		Красноуральск	АО «Святогор»	-	Производство ЭФК
Южный	Республика Крым	Армянск	ООО «Титановые инвестиции» - Армянский филиал	-	Производство ЭФК
	Краснодарский край	Белореченск	ООО «Еврохим – Белореченские Минудобрения»	АО МХК «ЕвроХим»	Производство ЭФК
Северо-Кавказский	Ставропольский край	Невинномыск	АО «Невинномыский Азот»	АО МХК «ЕвроХим»	Необходима утилизация складированного ФГ
		Лермонтов	ОАО «Гидрометаллургический завод»	-	Производство ЭФК

Таблица 1.2 – Сведения о некоторых ОРО, на которых производится складирование ФГ

Регион	Наименование предприятия	№ и наименование ОРО в соответствии с Государственным реестром	Площадь, га	Проектная вместимость, млн т
Вологодская область	Череповецкий химический кластер АО «Апатит»	35-00029-Х-00592-250914 «Объединенный шламонакопитель фосфогипса»	500,0	120,0
Саратовская область	Балаковский филиал АО «Апатит»	64-00066-Х-00592-250914 «Полигон вторичных материалов и отходов (Отвал фосфогипса)»	159,0	121,50
Республика Крым	ООО «Титановые инвестиции» - Армянский филиал	91-00006-Х-01028-181215 «Фосфогипсохранилище-1»	16,3	3,95
		91-00007-Х-01028-181215 «Фосфогипсохранилище-2»	58,0	7,75
		91-00008-Х-01028-181215 «Отвал сухого фосфогипса»	0,6	0,12
Краснодарский край	ООО «Еврохим – Белореченские Минудобрения»	23-00009-Х-00758-281114 «Накопитель фосфогипса секция №4»	28,5	3,25

При этом по данным Государственного реестра объектов размещения отходов (ГРОРО), на территории страны функционирует как минимум 6 ОРО, предназначенных исключительно для размещения ФГ, общей площадью 762,4 га и суммарной проектной вместимостью 256,57 млн т (таблица 1.2).

В частности, на Северо-Западе РФ действуют несколько крупных промышленных предприятий, являющихся источниками образования ФГ:

- ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.);
- Волховский филиал АО «Апатит» (г. Волхов, Ленинградская обл.);
- Череповецкий химический кластер АО «Апатит» (г. Череповец, Вологодская обл.).

На территории СЗФО находятся три гипсонакопителя с массой уже размещенного отхода до 150 млн т, причем ежегодно в накопители дополнительно поступает более 4 млн т ФГ [51]. Несмотря на то, что в ходе проектирования и строительства накопителей предполагалось достичь изоляции хранилищ отходов от окружающей среды, в условиях Северо-Запада РФ (который является избыточно влажной климатической зоной) полная изоляция отвалов невозможна [89]. Вопрос утилизации таких многотоннажных техногенных отходов как ФГ в совокупности с необходимостью обязательного экологического мониторинга существующих объектов размещения является одной из важнейших экологических проблем СЗФО, требующих срочного решения [69].

Градообразующее предприятие АО «ВМУ» (филиал АО «ОХК «УРАЛХИМ» в г. Воскресенске) выпускает более 690 тыс. тонн продукции в год. Весь образующийся ФГ размещается на полигоне № 2 «Лопатинский» («Белая гора»). На сегодняшний день в Воскресенском городском округе накоплено порядка 60 млн т ФГ и ежегодно к ним добавляется еще по 700 тыс. т.

Более удачной является ситуация Южного и Северо-Кавказского федеральных округов. Основной объем фосфогипса, образующегося на предприятиях южных регионов, чрезвычайно востребован в качестве

мелиоранта местными почвами, которым необходимо гипсование. Тем не менее, остается актуальной проблема утилизации отходов ФГ. Так, на территории ООО «ЕвроХим-Белореченские минеральные удобрения» (г. Белореченск Краснодарского края) размещено более 30 млн тонн ФГ. В условиях СКФО в Ставропольском крае также актуальна проблема утилизации отходов ФГ, которые образовались в результате деятельности АО «Невинномысский Азот» (входит в состав АО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим»).

### **1.1.2 Особенности состава и свойств фосфогипса**

ФГ является крупнотоннажным промышленным отходом, практически не используемым в качестве вторичного сырьевого ресурса, несмотря на особенности его химического состава. При постоянстве технологического процесса и используемого фосфатного сырья состав ФГ также является постоянным. Основным фосфатным сырьем, используемым в Российской Федерации для производства ЭФК, являются хибинский и ковдорский апатитовый концентрат с высоким содержанием  $P_2O_5$  и низким содержанием минеральных примесей природного происхождения (может использоваться также фосфорит Каратау в чистом виде или в смеси с апатитом). В процессе производства ЭФК как дигидратным, так и полугидратным способами примеси распределяются между ЭФК и ФГ, и содержатся в последнем в виде малорастворимых солей. Основное вещество ФГ (сульфат кальция) относится к широко распространенным природным минералам (гипс) и также является малорастворимым соединением.

Поскольку в промышленности чаще всего применяется дигидратный способ производства ЭФК, основной компонент ФГ чаще всего представлен  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Обзор исследований состава и свойств образцов ФГ различного происхождения подтверждает, что содержание  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в отходе составляет от 80,6 до 95,6 масс.%. Согласно [16], данный показатель соответствует аналогичному для гипсового сырья I-го сорта.

Здесь и далее сведения о содержании компонентов получены при сравнении составов ФГ как российского [52, 60, 122], так и зарубежного (Узбекистан, Марокко [53], Казахстан [56], Украина [71], Китай [23], Испания [108], Польша [117], Канада, Египет [112]) происхождения (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Особенности химического состава ФГ по данным литературного анализа

Компонент	Содержание, масс.%		
	Диапазон		Среднее значение
	от	до	
<b>Кристаллогидрат сульфата кальция</b>			
CaSO <sub>4</sub>	80,60	95,60	91,55
H <sub>2</sub> O	16,05	20,19	18,79
<b>Продукты неполного разложения фосфатного сырья</b>			
CaO	25,00	37,12	31,06
SO <sub>3</sub>	36,50	46,76	42,49
SiO <sub>2</sub>	0,21	6,31	3,26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	0,33	3,76	2,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	4,15	2,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,93	0,54
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,42	0,28
Фториды	0,19	1,39	0,79
SrO	0,0003	0,0005	0,0004
<b>Оксиды тяжелых элементов</b>			
PbO	0,009	0,047	0,028
ZnO	0,001	0,04	0,021
CdO	0,01	0,017	0,014
CuO	0,003	0,003	0,003
<b>Редкоземельные элементы (лантаноиды, иттрий, скандий)</b>			
РЗЭ	0,40	0,60	0,50

Состав ФГ за счет его техногенного происхождения имеет ряд отличий по сравнению с гипсосодержащим сырьем природного происхождения. Так, в основной состав ФГ входят различные примеси, в большинстве представляющие собой продукты неполного разложения фосфатного сырья. Это диоксид кремния SiO<sub>2</sub> (0,213-6,310 масс.%), оксиды фосфора (V) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>общ

(0,328-3,760 масс.%), железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,13-4,15 масс.%), алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,15-0,93 масс.%) и натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,13-0,42 масс.%), а также фториды (0,19-1,39 масс.%) [46].

В водной среде, направляемой вместе с ФГ в отвал, содержатся неразложившиеся апатиты, серная, кремнефтористоводородная и фосфорная кислоты. Таким образом, свежий ФГ является кислым и имеет pH 3-4 из-за остаточного содержания фосфорной и серной кислот – последствий процесса переработки фосфатного сырья.

Немаловажно также учитывать присутствие в составе отхода оксидов тяжелых элементов (ТЭ), что также подтверждено результатами литературного анализа. ФГ содержит, в частности, токсичные соединения.

Повышенное содержание ТЭ является одним из факторов, ограничивающим возможности полезного использования ФГ – например, в сельском хозяйстве или в производстве строительных материалов. Однако важно отметить наличие в ФГ и ценных компонентов. Отход обогащен оксидом кальция  $\text{CaO}$  (25,0-37,12 %), причем с течением времени содержание  $\text{CaO}$  в отвальном ФГ снижается (32 масс.% у лежалого ФГ против 36 % у свежескладированного) [71]. Кроме того, ФГ содержит соединения железа, титана, магния, алюминия и марганца [139].

Наконец, важным аспектом является содержание в ФГ редкоземельных элементов (РЗЭ) в количестве порядка 0,4-0,6 масс.% (таблица 1.4) [44, 103].

Преимущественно РЗЭ в составе ФГ представлены лантаноидами, также встречаются иттрий и скандий. Указанные элементы могут быть представлены в форме сульфатов, карбонатов, фторидов и фосфатов [127]. Собственно кристаллогидраты ФГ могут содержать примеси редкоземельных элементов ( $\text{SrO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и др.) [37]. Данные примеси имеют размеры, близкие к размерам элементарной ячейки кристаллогидрата ФГ и, встраиваясь в его структуру, они выступают в виде точечных дефектов кристаллической решетки [93].

Таблица 1.4 – Содержание РЗЭ в ФГ и апатитовом сырье

Компонент	Содержание, ppm	
	Апатит	Фосфогипс
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390,0	113,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2720,0	1565,5
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4355,0	1926,0
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	580,0	206,0
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1430,0	721,0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190,0	103,0
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,0	20,5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180,0	62,0
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	51,5
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,0	31,0
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,0
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	8,5
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,0
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,0
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,0

Использование ФГ в качестве вторичного материального ресурса без предварительного извлечения указанных веществ ведет к их утрате и снижению эффективности использования техногенного сырья. Однако, следует отметить, что переработка ФГ может быть осложнена за счет возможного присутствия в сырье тория Th (в виде ThO<sub>2</sub>) и радиоактивных продуктов распада уран-ториевого ряда. Данный фактор требует дополнительных мер по контролю уровня ионизирующего излучения как ФГ, так и продуктов его переработки.

В связи с тем, что ФГ содержит большое количество примесей элементов, некоторые из которых относятся к I и II классам опасности, при его использовании для любых целей должна быть проведена оценка состава и свойств отхода. Немалую роль в этом играет его происхождение. Так, некоторые из месторождений фосфатных руд, которые являются сырьем для производства ЭФК (и как следствие, источником образования ФГ), отличаются повышенным содержанием радионуклидов уран-ториевого ряда, которые впоследствии концентрируются в отходе. Следует отметить, что для месторождений фосфоритов европейско-азиатской зоны повышенная

радиоактивность нехарактерна. Апатитовое сырье, из которого получают ФГ, в европейско-азиатской зоне считается самым радиоактивно чистым: Сырье, добываемое в Сиилинъярви (Финляндия), Ковдоре и Хибинах (РФ) характеризуется значением удельной активности радионуклидов 50-160 Бк/кг по  $^{137}\text{Cs}$  [118]. При этом лимит радиоактивности для ФГ, принятый в мире по образцу США, составляет 370 Бк/кг [116]. Тем не менее, уровень радиационной безопасности остается одним из важнейших факторов, регламентирующих возможность применения отходов в различных отраслях, в первую очередь, в строительстве. В общем виде особенности состава ФГ с позиции перспектив его полезного использования отражены на рисунке 1.4.

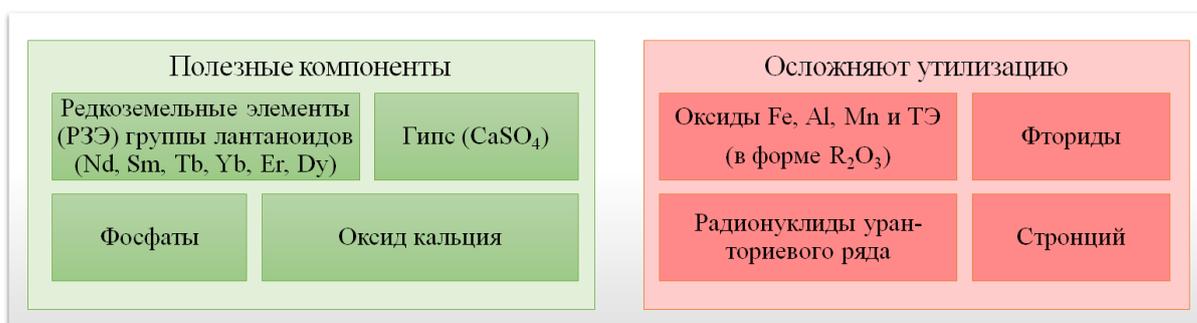


Рисунок 1.4 – Особенности химического состава ФГ с точки зрения перспектив утилизации

### 1.1.3 Оценка негативного воздействия гипсонакопителей на компоненты окружающей среды

В зависимости от мощности производства фосфорсодержащих удобрений, а также принятой технологии вскрытия апатитового концентрата, объем образования ФГ на предприятии может достигать десятков миллионов тонн. В состав ФГ входят такие загрязнители, как фосфаты, сульфаты, фториды, хлориды, соединения РЗЭ, которые при растворении способны проникать в грунтовую толщу территории размещения отвала, загрязняя почвенно-растительный слой и грунтовые воды. Несмотря на коркообразование на поверхности отвала фосфогипса, что частично

предохраняет отвал от ветровой и водной эрозии, негативное воздействие за счет пыления и загрязнения атмосферного воздуха также присутствует [10].

В настоящее время в РФ имеются значительные запасы ФГ, которые продолжают увеличиваться. Большая часть ФГ выступает в качестве отходов сектора производства минеральных удобрений и составляет около 75% от исходного сырья [54]. Низкий уровень вторичного использования ФГ в совокупности с недостатком внимания исследователей к данной проблеме с течением лет привели к образованию большого числа гипсонакопителей со значительными объемами размещенного отхода. Многие из них являются объектами накопленного вреда окружающей среде, поскольку отвалы ФГ представляют собой источник комплексного негативного воздействия на атмосферный воздух, почву, подземные и поверхностные водные объекты вследствие избыточной насыщенности отхода токсичными веществами (Sr, F, Cd, Pb, Ni и др.) [43, 110]. В почвах миграция поллютантов-компонентов отхода наблюдается на расстоянии до 2 км от отвалов ФГ [144]. При отсутствии предварительной нейтрализации складированного отхода в окружающие среды также выделяется фтор – в атмосферный воздух – до 10 г F на 1 т ФГ. За счет выщелачивания атмосферными осадками из тела гипсонакопителей вымывается еще порядка 10% фтора [42].

Отмечены случаи загрязнения почв, природных вод и растительной продукции тяжелыми металлами, радиоактивными элементами и фтором при воздействии ФГ в Бразилии [106, 138], Японии [145], Греции [131], Иордании [102], США [115], Испании [119, 132], Казахстане [146], Турции [111], Южной Корее [125].

За счет хранения ФГ в отвалах открытым способом, поллютанты мигрируют в окружающую среду под воздействием процессов выветривания и смыва атмосферными осадками. Для предотвращения загрязнения грунтовых вод организация ОРО должна сопровождаться подготовкой площадки с формированием противофильтрационных экранов (рисунок 1.5), однако для большинства гипсонакопителей, введенных в эксплуатацию еще в XX в.,

данное требование не соблюдено. Длительное складирование ФГ постепенно приводит к массовому загрязнению природных систем вследствие инфильтрации поллютантов [13].

Ко всему прочему, перемещение ФГ в объекты размещения отходов сопряжено с существенными капитальными и эксплуатационными затратами. Все это обуславливает необходимость поиска путей утилизации уже складированного ФГ, равно как и снижения постоянно растущих объемов образования отхода.

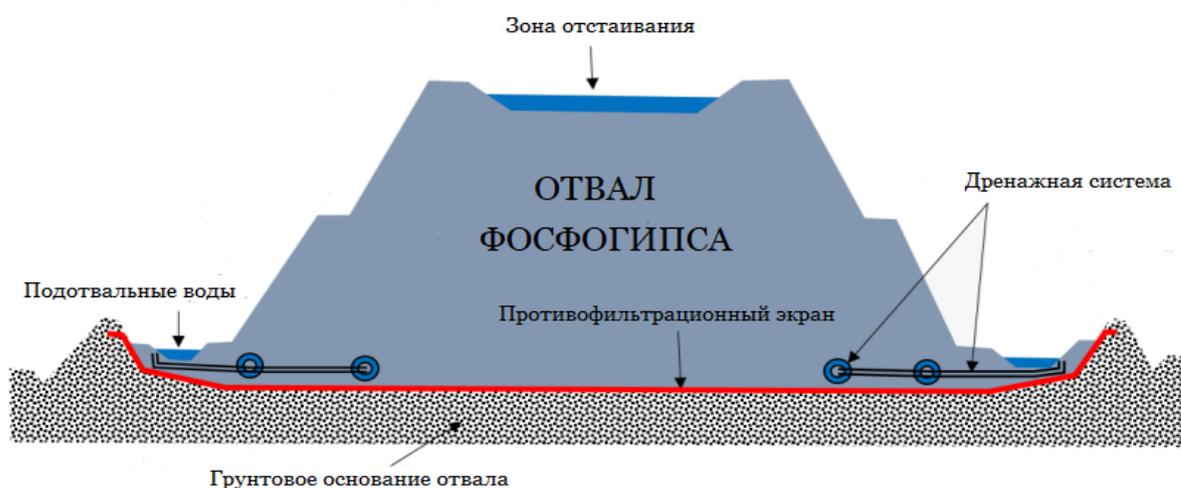


Рисунок 1.5 – Структура гипсонакопителя

В качестве объектов, оказывающих негативное воздействие на компоненты окружающей среды, были рассмотрены гипсонакопители на территории СЗФО как региона, где сосредоточены основные предприятия-отходообразователи и запасы ФГ в России: ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.); Волховский филиал АО «Апатит» (г. Волхов, Ленинградская обл.); Череповецкий химический кластер АО «Апатит» (г. Череповец, Вологодская обл.).

Работа химических комплексов указанных предприятий сопровождается производством ЭФК, применяемой для дальнейшего осуществления технологического цикла производства минеральных фосфорсодержащих удобрений. В результате процесса экстракции фосфорной кислоты из фосфатного сырья серной кислотой образуются отходы ФГ в

форме дигидрата или полугидрата сульфата кальция, транспортируемые в гипсонакопители. В связи с качественным составом используемого апатитового сырья, а также технологией производства ЭФК, состав ФГ представлен двухводным или полуводным гипсом с примесями фосфатов, сульфатов, фторидов, хлоридов и соединений РЗЭ.

В ближайшей перспективе по рыночным и экономическим причинам основным способом обращения с ФГ останется размещение отхода в инженерно-технических сооружениях, выполненных в соответствие с действующими требованиями. Тем временем, ОРО являются источниками комплексного негативного воздействия на окружающую среду.

ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.) – один из ведущих производителей фосфорных удобрений, кормовых обесфторенных фосфатов, а также серной и фосфорной кислот в СЗФО. ООО «ПГ «Фосфорит» входит в состав Управляющей организации АО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим».

Промышленная площадка ООО «ПГ Фосфорит» площадью 799,5 га расположена в северо-западном районе Ленинградской области, в 8 км от жилого массива г. Кингисепп и в 120 км от г. Санкт-Петербург. Фосфогипс, являясь попутным продуктом производства ЭФК дигидратным способом, направляется для размещения в отвал. Площадь территории, занимаемая ОРО, составляет более 45 га. Количество уже размещенного ФГ составляет более 105 млн т при объеме ежегодного образования 1,92 млн т/год [128]. Территория расположения ООО «ПГ «Фосфорит» относится к зоне избыточно увлажнения, что объясняется достаточно небольшим приходом тепла и четко выраженной циклонической деятельностью, свойственная всем сезонам года (рисунок 1.6).

Отвал окружают бывшие отработанные карьеры по добыче фосфорита, затопленные водой. Примерная площадь затопленных карьеров составляет 46 га. Также участок окружают водоемы, образованные в результате ранее производимой хозяйственной деятельности и сезонно подтапливаемые

понижения рельефа. Таким образом, гидрографическая сеть рассматриваемого района представлена системой водных объектов - прудов, которые являются обводненными карьерами, водоемов искусственного происхождения, образованными в результате добычи полезных ископаемых. Данные водные объекты – обводненные карьеры – функционально являются водоприемниками, собирающим воды с прилегающих территорий. Основу водного питания карьеров составляют грунтовые воды, атмосферные осадки и поверхностный сток с водосборной площади.

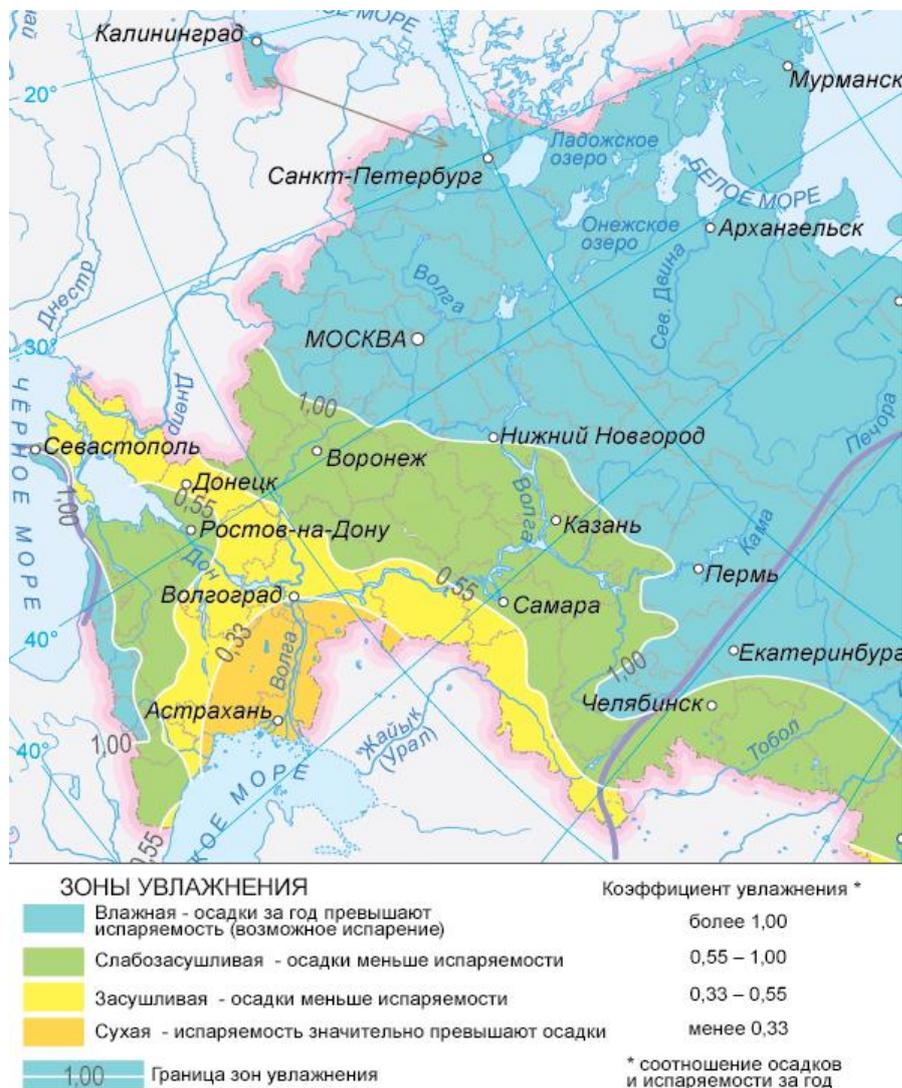


Рисунок 1.6 – Зоны увлажнения РФ

Максимальная наполненность водоемов водой наблюдается в весенний период. Прямой гидрографической связи с естественными водными объектами нет.

В целях оценки негативного воздействия отвала на природную среду была отобрана серия проб подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.). Карта-схема местности расположения отвала с местами отбора проб представлена на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Карта-схема отбора проб поверхностных вод в зоне гипсонакопителя ООО «ПГ «Фосфорит»

Географические координаты мест отбора проб:

№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
59°23'47,1" с.ш.	59°23'40,9" с.ш.	59°23'34,5"	59°22'58,5" с.ш.
28°26'7,1" в.д.	28°25'57,2" в.д.	28°25'56,7" в.д. с.ш.	28°25'20,9" в.д.

Перечень используемого оборудования и методов исследования представлен в разделе 2.3.1. Результаты анализа подотвальных сточных вод и вод системы затопленных карьеров представлены в таблице 1.5. Так как исследуемые водные объекты нельзя отнести к водоемам рыбохозяйственного значения, проведено сравнение полученных результатов химического анализа

подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров с предельно допустимыми концентрациями для объектов хозяйственно-питьевого и культурного-бытового водопользования (ПДК<sub>х.п.</sub>) [83]. Результаты сравнения анализируемых показателей с ПДК<sub>х.п.</sub> или фоновыми значениями представлены в таблице 1.6 и на рисунке 1.8.

Таблица 1.5 – Результаты определения состава подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров

Показатель	Ед. изм.	Номер пробы				ПДК <sub>х.п.</sub>
		1	2	3	4	
Расстояние до отвала	м	25	160	280	1200	
pH	ед.	2,70 ± 0,01	6,30 ± 0,01	6,40 ± 0,01	7,0 ± 0,01	6,5-8,5
$PO_4^{3-}$	мг/дм <sup>3</sup>	1 214,0 ± 12,4	1 136,0 ± 11,36	1085,0 ± 10,85	492,0 ± 4,92	3,5
$SO_4^{2-}$		2 822,0 ± 28,22	818,0 ± 8,18	775,0 ± 7,75	532,0 ± 5,32	500
$Ca^{2+}$		275,0 ± 82,5	80,0 ± 24,0	66,0 ± 19,8	46,70 ± 14,01	-
$Fe_{общ}$		9,20 ± 2,76	< 5,6	< 5,4	< 5,4	0,3
$Na^+$		509,0 ± 152,7	225,0 ± 67,5	214,0 ± 64,2	130,0 ± 39,0	200
$Sr^{2+}$		3,30 ± 0,99	0,70 ± 0,21	0,70 ± 0,21	-	7

Таблица 1.6 – Коэффициенты контрастности  $K$ , рассчитанные для проб подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров

Показатель	Ед. изм.	Номер пробы			
		1	2	3	4
$PO_4^{3-}$	ед. ПДК <sub>х.п.</sub>	346,9	324,6	310,0	140,6
$Fe_{общ}$		30,7	18,7	18,0	18,0
$SO_4^{2-}$		5,6	1,6	1,6	1,1
$Na^+$		2,5	1,1	1,1	0,7
$Sr^{2+}$		0,5	0,1	0,1	0,0
$Ca^{2+}$	ед. фона	5,9	1,4	1,7	1,0

Для всех проб, кроме № 4 (наиболее удаленной от отвала), характерна сильно- или слабокислая реакция со значениями pH, выходящими за пределы ПДК<sub>х.п.</sub>. Полученные результаты могут говорить о повышенном содержании в пробах подотвальных вод компонентов кислотной природы, что характерно для продуктов выщелачивания ФГ с его величиной pH 3-4 ед. из-за

остаточного содержания фосфорной и серной кислот. Рассчитанные коэффициенты контрастности для характерных загрязнителей – компонентов ФГ свидетельствуют о превышении ПДК<sub>х.п.</sub> для всех поллютантов (K<sub>ПДК<sub>х.п.</sub></sub><sup>PO<sub>4</sub></sup> ≤ 346,8; K<sub>ПДК<sub>х.п.</sub></sub><sup>SO<sub>4</sub></sup> ≤ 5,6; K<sub>ПДК<sub>х.п.</sub></sub><sup>Fe<sub>общ</sub></sup> ≤ 30,6), кроме Sr (по причине его изначально низкого содержания в отходе), а также о превышении содержания Са по отношению к фоновому значению (K<sub>фон</sub><sup>Ca</sup> ≤ 5,9).

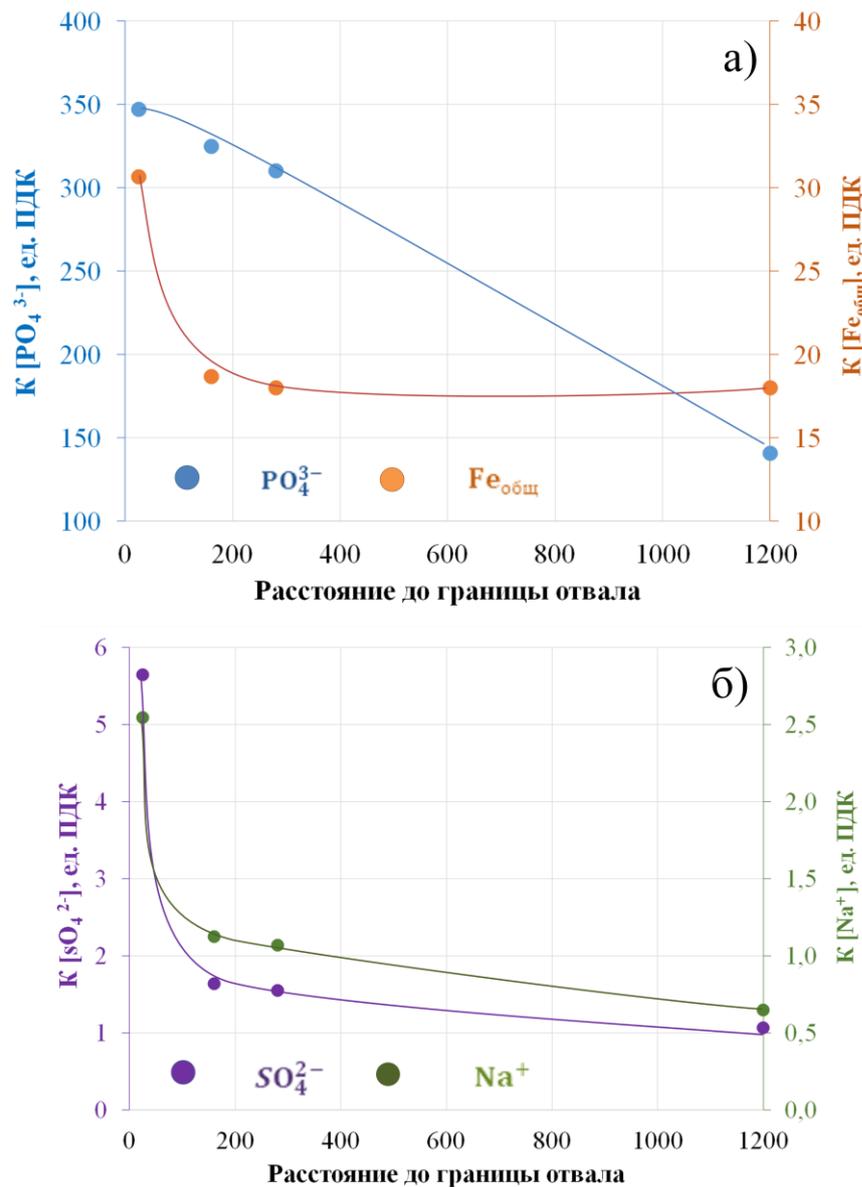


Рисунок 1.8 – Изменение концентрации поллютантов с удалением от гипсонакопителя  
а) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и Fe<sub>общ</sub>; б) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Na<sup>+</sup>

В качестве фоновой концентрации Са принята концентрация в пробе, отобранной в наиболее удаленной точке от ОРО. Подтверждено, что при складировании ФГ наблюдается проникновение ливневого стока через тело отвала в почвенный покров и системы отведения подотвальных вод и затопленных карьеров, что является причиной загрязнения поверхностных вод в зоне гипсонакопителя.

По результатам измерения рН проб и анализа содержания химических компонентов в анализируемых пробах подтверждается факт вымывания примесей из ФГ в значительных количествах и, соответственно, факт негативного влияния отвала ФГ как техногенного массива на природную среду и формирование техногенных высококонтрастных гидрохимических потоков загрязнения.

Аналогичные процессы наблюдаются и на других гипсонакопителях региона. Согласно обследованиям Волховского филиала АО «Апатит», «изолированный» гипсонакопитель предприятия является источником ежегодного поступления порядка 100-500 т фосфатов в р. Волхов. О массообмене отвала с окружающей средой свидетельствуют результаты оценки концентрации фосфатов в свежем ФДГ (0,50 % в пересчете на  $P_2O_5$ ) и в пробах отвального фосфогипса (0,19 % в пересчете на  $P_2O_5$ ). Из-за неполной изоляции ОРО от окружающей среды, с учетом объемов образования ФГ влажностью 25 % более 4 млн т/год, до 2000 т/год растворенных фосфатов и других поллютантов (фториды, стронций, РЗЭ) поступает в грунтовые воды, а затем – в р. Шексну, р. Волхов, Ладожское озеро и р. Неву [51].

Таким образом, эксплуатация гипсонакопителей сопряжена с изъятием территорий различных целевых назначений, депонированием поллютантов в почвенно-растительном покрове, загрязнением подземных и поверхностных вод, загрязнением атмосферного воздуха вследствие пылеуноса. В частности, гипсонакопители являются одной из серьезных экологических проблем СЗФО, требующих срочного решения. В этой связи в целях снижения негативного воздействия отвалов ФГ на компоненты окружающей среды, а

также снижения колоссальной финансовой нагрузки на предприятия за размещение отходов, необходимо вести поиск способов утилизации ФГ для снижения объемов его образования и размещения.

## **1.2 Направления утилизации фосфогипса: проблемы и перспективы**

Все известные способы утилизации ФГ можно разделить на несколько групп по степени глубины переработки техногенного сырья (рисунок 1.9)

1) Без какой-либо обработки или с минимальным уровнем предварительной обработки ФГ используют в сельском хозяйстве и в дорожном строительстве.

2) ФГ как сырьё или технологическую добавку в существующем производственном цикле используют в производстве бумаги и красок, гипсовых вяжущих и изделий на их основе, в цементной промышленности. Высокая влажность ФГ усложняет его транспортирование и подготовку и приводит к значительным расходам топлива на сушку. Наличие в ФГ водорастворимых примесей усложняет переработку отходов по сравнению с природным гипсосодержащим сырьем.

3) Переработка ФГ с целью извлечения из него ценных компонентов, например, соединений РЗЭ. Массовая доля оксидов РЗЭ в ФГ сопоставима с данным показателем некоторых российских месторождений, рудные запасы которых также отличаются содержанием РЗЭ (таблица 1.7).

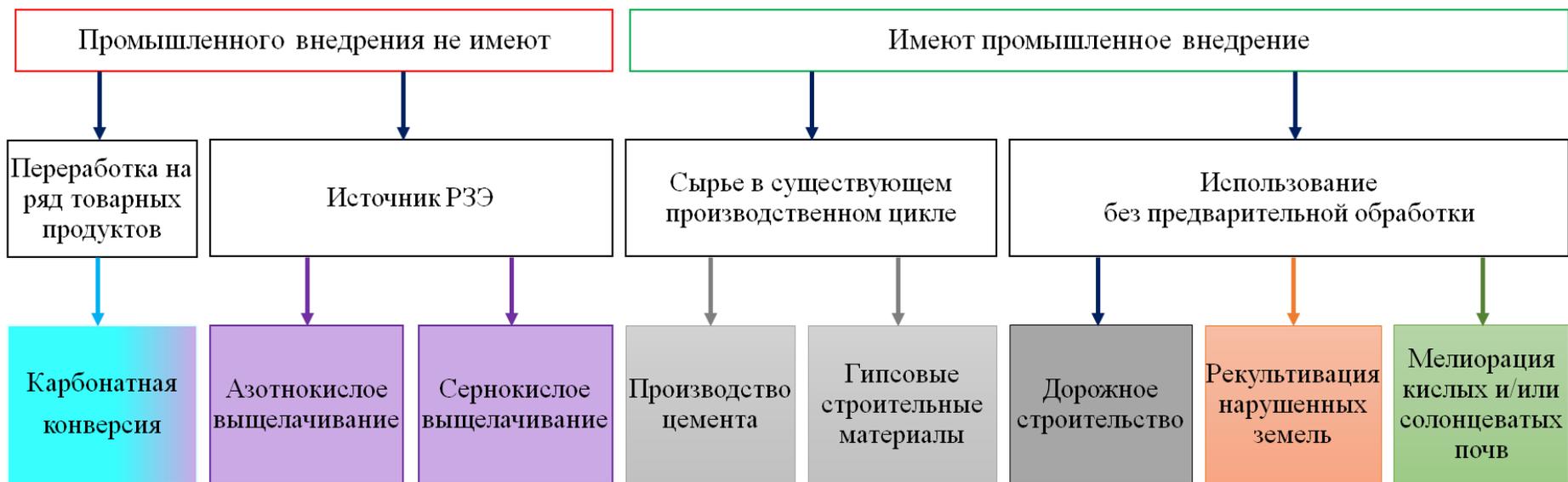


Рисунок 1.9 – Направления использования фосфогипса

Таблица 1.7 – Балансовые месторождения, содержащие РЗЭ [59]

Месторождение	Направление использования руды	Содержание РЗЭ в руде, %
Зашихинское	Производство тантала, ниобия	1
Катугинское		0,2-0,4
Ловозерское	Производства титана, циркония	1,1
Лукояновское		0,5-1
Туганское		0,3-0,5
Ковдор	Производство ЭФК и фосфатных удобрений	0,3-0,4
Селигдар		0,3
Олений ручей		0,3-0,4
Партомчорр		0,3-0,4
Фосфогипс		0,1-0,8

Варианты переработки ФГ для получения соединений РЗЭ не столь сложны и исключают многостадийное обогащение сырья. Однако использование основных технологий извлечения РЗЭ (кислотное выщелачивание) не предусматривает существенного уменьшения объема отхода, поскольку остаток от переработки должен быть утилизирован по тем же направлениям, что и необработанный ФГ. К существенному уменьшению количества отвального ФГ может привести его переработка на ряд других товарных продуктов.

4) Переработка ФГ на ряд товарных продуктов. Определенный интерес представляют способы конверсии ФГ с получением сульфата натрия (аммония, калия) и карбоната кальция (фосфомела). Технологическая схема конверсии ФГ достаточно проста и может включать, в частности, обработку отхода карбонатными растворами, а также утилизацию производственных газов, содержащих  $\text{CO}_2$ . При этом с целью увеличения глубины переработки данные способы могут включать в себя извлечение таких ценных компонентов, как РЗЭ и/или соли стронция [62].

### 1.2.1 Фосфогипс в строительстве

За счет схожести химического состава ФГ с гипсосодержащим сырьем природного происхождения отход находит широкое применение в строительной индустрии, которая в настоящее время заинтересована в поиске новых источников сырья, в том числе – из вторичных материальных ресурсов. ФГ может быть использован как материал для дорожного строительства, для производства гипсовых вяжущих и изделий из них, а также добавок для производства цемента [70].

Одним из направлений утилизации ФГ является использование его для строительства и ремонта дорожных одежд. Тем не менее, лишь свежий фосфогипс пригоден для данных целей. Его можно укладывать в дорожное покрытие не позднее 5 часов с момента образования. Следовательно, строительство дорог не решает проблему утилизации размещенного отхода.

Содержание в ФГ 80-98 % гидрата сульфата кальция позволяет отнести его к гипсовому сырью. На основе фосфогипсовых вяжущих могут быть получены различные строительные материалы, в том числе: сухие строительные смеси – для шпаклевок, облицовочной плитки и т.п.; конструкции (панели, плиты) для устройства перегородок; плиты (облицовочные или акустические) для внутренней отделки; материалы и конструкции с повышенным модулем размягчения (для влажных помещений) и многие другие.

Исходные значения дисперсности свежего ФГ (площадь удельной поверхности 3500-3800 см<sup>2</sup>/г) позволяет исключить помол из технологического процесса. Однако присутствие в отходе до 40 % влаги затрудняет транспортировку за счет потребности в предварительной сушке. Присутствие в ФГ водорастворимых поллютантов, в том числе Р и F-содержащих, делает утилизацию данного отхода менее рентабельной по сравнению с использованием природного гипса, поскольку подготовка отхода должна включать стадии предварительной очистки. Следует отметить, что прочность гипсовых известково-песчаных материалов на основе старого

отвального («лежалого») ФГ снижается с увеличением доли отхода, что объясняется ростом коэффициента водопоглощения из-за высокой пористости образующегося фосфодигидрата [25].

Исследования демонстрируют, что в отсутствие стадии предварительной очистки ФГ его обжиг приводит к снижению вяжущих свойств за счет образования безводного  $\text{CaSO}_4$  под действием P и F-содержащих соединений. Если содержание ангидрита в ФГ превысит 30 %, это приведет к резкому падению прочности фосфогипсового вяжущего. Примеси свободного фосфора,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ряда водорастворимых поллютантов в отходе тормозят твердение вяжущего. Кроме того, при обжиге выделяются F-содержащие газы, которые за счет высокой кислотности вызывают сильнейшую коррозию оборудования [121].

Поскольку основной состав ФГ представлен ди- или полугидратом сульфата кальция, отход может быть использован в качестве вяжущего и источника сульфат-ионов при производстве геополимерного бетона. Геополимер на основе ФГ можно использовать для создания декоративных и архитектурных элементов, таких как бетонные блоки, брусчатка и плиты бетонные тротуарные [136]. Несмотря на пониженные механические свойства, при внесении ФГ в количестве до 70 % (в качестве заполнителя) или до 40 % (в качестве вяжущего) прочность на сжатие бетона при этом сохраняется в диапазоне 18-40 МПа [143]. Для улучшения эксплуатационных характеристик бетонных изделий в смеси с использованием фосфогипсового вяжущего можно вносить соответствующие морозостойкие и гидроизоляционные добавки. Подобные составы оптимальны для производства тротуарных плит и бордюрных камней [15]. Положительным аспектом при использовании ФГ в составе бетона также является хорошая способность к иммобилизации опасных веществ, включая соединения фосфора, тяжелых металлов и радиоактивных элементов, снижая их угрозу для окружающей среды [47].

ФГ используется в виде добавки в цементный клинкер при его помоле в шаровых мельницах, что необходимо для регулирования сроков схватывания

портландцемента [120]. Однако негативные моменты использования ФГ в технологии производства портландцемента схожи с ограничивающими факторами применения ФГ в составе гипсовых вяжущих. Значительное количество водорастворимых фосфор- и фторсодержащих примесей, содержащихся в ФГ, уменьшает степень схватывания и затвердевания цемента; способствует нежелательному газовыделению внутри технологического оборудования, что также говорит о необходимости предварительной очистки ФГ от нежелательных примесей.

За счет вышеуказанных ограничивающих факторов при использовании ФГ в составе строительных материалов возникает необходимость внедрения дополнительных операций по подготовке отхода. Можно отметить необходимость внедрения в стадию подготовки сырья этапов нейтрализации, обогащения и сушки ФГ [84]. Вследствие этого повышаются затраты на производство строительной продукции на основе ФГ и снижается ее конкурентоспособность по сравнению с аналогами, основанными на природном гипсовом сырье. Таким образом, данные направления полезного использования ФГ в настоящее время не реализованы в полной мере и не позволяют утилизировать значительные объемы образующегося отхода.

### **1.2.2 Применение фосфогипса для мелиорации и рекультивации**

В сельском хозяйстве ФГ используют для мелиорации солонцовых почв (рассоление почвы), в смеси с известью ФГ применяют для мелиорации кислых почв и рекультивация загрязненных нефтепродуктами почв. Применение ФГ для устранения засоленности почв и повышения их плодородия является эффективным способом утилизации многотоннажного отхода [140].

Например, ФГ находит применение в качестве реагента для гипсования солонцовых почв в чистом виде и для проведения мелиоративных и рекультивационных работ [19]. Чаще всего ФГ используется в качестве мелиоранта для солонцов, но также может быть использован для улучшения

кислых почв при смешивании с известью (за счет наличия Са-содержащих соединений). Внесение  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в солонцовую почву приводит к вытеснению из поглощающего комплекса почв ионов натрия и замене их ионами кальция. Кроме того, ФГ рассматривается как компонент удобрений и смесей для компостирования [36].

Использование ФГ в сельском хозяйстве может способствовать одновременному улучшению физико-химических свойств почвы и ее обогащению минеральными веществами. Несмотря на это, существенным недостатком способов использования ФГ в качестве компонента смесей для улучшения почв является необходимость расчета рационального состава смеси для минимизации негативного воздействия отхода на рост и развитие растений, исходя из содержания в нем поллютантов – таких, как ТЭ [129, 134].

Согласно исследованиям, использование отхода увеличивает содержание подвижных форм фосфора в истощенных почвах [36]. Внесение ФГ улучшает водно-воздушный режим почвы, снижая ее плотность и увеличивая аэрацию [99]. В глубоких слоях почвы наблюдается улучшение водоснабжения растений за счет повышения скорости впитывания воды более чем на 30 % [6].

Внесение 4-5 т/га ФГ эквивалентно 500-600 кг/га суперфосфата по приросту почвенных запасов фосфора. При этом в пахотном слое улучшается качественный и количественный состав гумуса, а действие мелиоранта отмечается пролонгированностью [6]. Под его воздействием шестикратно возрастает количество представителей почвообразующей почвенной мезофауны [11].

Хотя недостатком ФГ считается наличие в его составе тяжелых элементов и радионуклидов, установлено, что при его внесении в почву образуются малорастворимые соединения с ТЭ [12], при этом содержание данных поллютантов в почве остается в пределах значений ПДК [100].

Допустимые значения внесения ФГ в составе почвогрунта установлены: для земель особо охраняемых природных территорий ( $\leq 2,0$  % от массы

почвы), для земель сельскохозяйственного назначения и населенных пунктов ( $\leq 6,8 \%$ ), для земель лесного и водного фонда, промышленности и транспорта ( $\leq 9,6 \%$ ) [36].

### 1.2.3 Фосфогипс как источник редкоземельных элементов

Наибольшая доля запасов редких земель РФ приходится на фосфорно-апатитовые руды (60 %), при том, что массовая доля оксидов РЗЭ в апатит-нефелиновом сырье невелика и составляет всего около 0,4 % [44].

Известные способы извлечения РЗЭ из фосфогипса включают преимущественно стадию селективного выщелачивания ценных компонентов с применением растворов серной или азотной кислот или их смеси и отличаются способами переработки полученных растворов [8, 135].

К примеру, известен ряд способов, предлагающих обработку ФГ раствором 22-30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В раствор при этом переходят не только РЗЭ, но также натрий и фосфор. После отделения нерастворимого осадка (гипса) выполняется кристаллизация концентрата РЗЭ с выходом в пределах 50-70 % [61, 63]. К недостаткам данных технических решений можно отнести временные затраты на кристаллизацию лантаноидов, а также потребность процесса в больших объемах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Использование гипсового осадка также ограничено, поскольку тот содержит остаточные количества серной и фосфорной кислот; требуется контроль его параметров, таких как содержание фосфора, рН и остаточная влажность, на соответствие строительным нормам.

Азотнокислые способы позволяют получать более широкий спектр продукции, однако организация переработки при этом требует дополнительных мощностей и затрат на получение азотной кислоты.

Помимо указанных методов выщелачивания, в последние годы было проведено несколько исследований, основанных на использовании органических растворителей в качестве выщелачивающих агентов. Несмотря на преимущества данных процессов, такие как снижение потребности в кислотах и повышение селективности восстановления РЗЭ, данные

технологии в настоящее время не могут быть реализованы в больших масштабах [105].

Рассматриваемые схемы переработки ФГ нацелены на выделение РЗЭ и позволяют получать из отхода один, реже два продукта. Кроме того, ни один из предложенных способов не предусматривает существенного уменьшения количества отходов. Поэтому в настоящее время требуется иной уровень технологий, которые предполагали бы комплексную переработку отхода с минимизацией потерь полезных компонентов и существенным снижением количества складированного ФГ.

Кроме кислотного выщелачивания известны способы извлечения РЗЭ из ФГ, которые включают его предварительную карбонизацию с получением  $\text{CaCO}_3$  или фосфомела. Данные технологии в основном предполагают дальнейшее прокаливание осадка с получением оксида кальция  $\text{CaO}$ . Затем оксид может быть подвергнут выщелачиванию раствором хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Именно на данном этапе предполагается получение концентрата РЗЭ (рисунок 1.10) [57, 82].

Однако подобные способы, направленные на извлечение РЗЭ из фосфомела, получаемого при карбонатной конверсии ФГ, предполагают полное растворение карбоната кальция, что представляется малорациональным ввиду значительного количества этого продукта, а также многостадийности процесса [82]. Между тем, фосфомел сам по себе обладает ощутимой товарной ценностью.

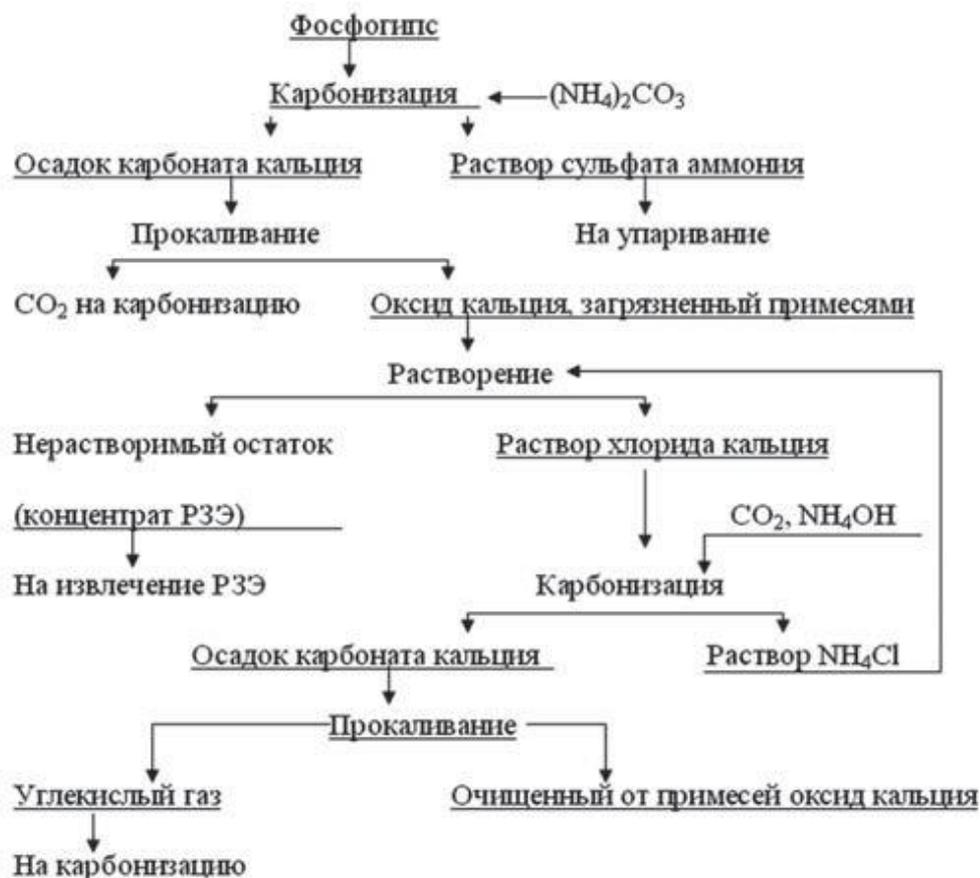


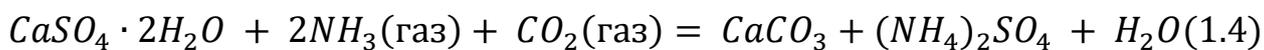
Рисунок 1.10 – Технологическая схема комплексной переработки ФГ для получения концентрата РЗЭ с предварительной карбонизацией

### 1.3 Технология карбонатной конверсии фосфогипса

#### 1.3.1 Переработка фосфогипса на карбонат кальция (фосфомел)

Проведенный патентно-литературный обзор информации по перспективным направлениям полезной утилизации ФГ демонстрирует ряд областей, в которых отход находит свое применение. Однако рассмотренные направления не позволяют достичь эффективной переработки отхода с учетом особенностей его химического состава. В частности, остается нерешенным вопрос извлечения ценных компонентов, содержащихся в ФГ. Таким образом, остается актуальным вопрос поиска способа, подразумевающего комплексную переработку ФГ с целью его полезного использования.

Технология переработки ФГ на сульфат аммония и карбонат кальция по реакции (1.4) известна с начала прошлого столетия под названием Мерзебургский процесс (Германия, середина XIX в.).



Данный способ лежит в основе большинства известных технических решений по утилизации ФГ методом карбонизации. Идея использовать  $SO_4^{2-}$ , содержащийся в природном и техническом гипсе, для получения сульфата аммония зародилась давно, практически сразу после решения проблемы получения синтетического аммиака.

Вследствие намного меньшей растворимости  $CaCO_3$  в сравнении с растворимостью  $CaSO_4$  (примерно в 140 раз), реакция в водной среде при  $T = 20-60\text{ }^\circ\text{C}$  и  $pH = 7-9$  завершается практически полностью.

Преимуществом технических решений, направленных на получение  $CaCO_3$  из ФГ, являются высокие показатели химической активности карбоната кальция, получаемого в ходе гидрохимического синтеза [81]. Напрямую он может эффективно использоваться вместо известняка в технологических процессах получения глинозема, химпродуктов и портландцемента.  $CaCO_3$  очень востребован в металлургии, он используется в качестве флюса для перевода тугоплавких природных силикатов в более легкоплавкие шлаки.

Известен способ получения сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$  и фосфомела (ФМ) из ФГ в растворе карбоната аммония  $(NH_4)_2CO_3$  при дополнительной подаче  $CO_2$ . [137]. Однако поскольку способ не подразумевает промывки, получающийся ФМ содержит значительное количество  $(NH_4)_2SO_4$ , что ухудшает его товарные свойства.

Важность стадии промывки получаемого ФМ отмечается в способе переработки ФГ, предполагающем использование  $CaCO_3$  в качестве источника для получения фосфорного удобрения. Способ включает конверсию ФГ в растворе карбоната натрия  $Na_2CO_3$  при соотношении, масс. %:

ФГ 24,0-25,0 и раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  75,0-76,0. Получаемый ФМ отделяют от раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [65].

Также возможно получение ФМ в ходе конверсии ФГ с использованием КОН с последующей карбонизацией гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рисунок 1.11). При реализации данной технологии в качестве второго полезного продукта возможно получение товарного сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [46].

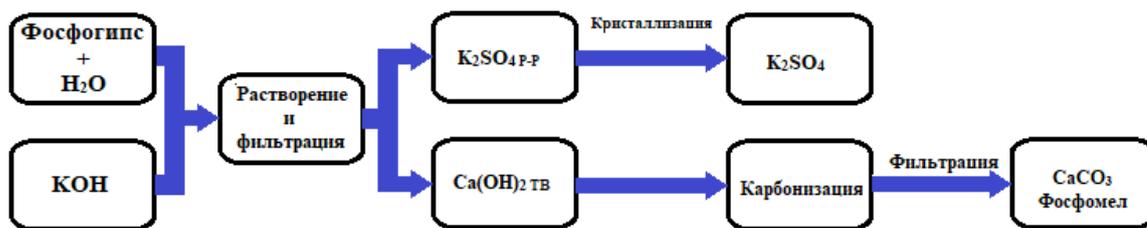


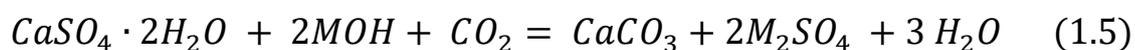
Рисунок 1.11 – Технологическая схема комплексной переработки ФГ для получения  $\text{CaCO}_3$  с использованием гидроксида калия и карбонизации

Таким образом, были рассмотрены основные способы комплексной переработки ФГ на карбонат кальция с получением различной добавочной полезной продукции. В общем виде они могут быть сведены к двум основным группам реакций: жидкостная и газожидкостная конверсии.

В первом случае предполагается проведение конверсии ФГ с использованием растворов  $\text{M}_2\text{CO}_3$ , где  $\text{M}^+$  – ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  (здесь и далее). Во втором случае газожидкостная конверсия – с использованием  $\text{CO}_2$  – может быть осуществлена несколькими способами:

- в качестве предварительного этапа карбонизации раствора МОН для получения  $\text{M}_2\text{CO}_3$

- при одновременной газожидкостной конверсии – насыщении аммиачной/натриевой/калиевой суспензии ФГ углекислотой по реакции общего вида (1.5):



- при использовании  $\text{CO}_2$  для дополнительной карбонизации при осуществлении способа по реакции общего вида (1.6) (рисунок 1.12):

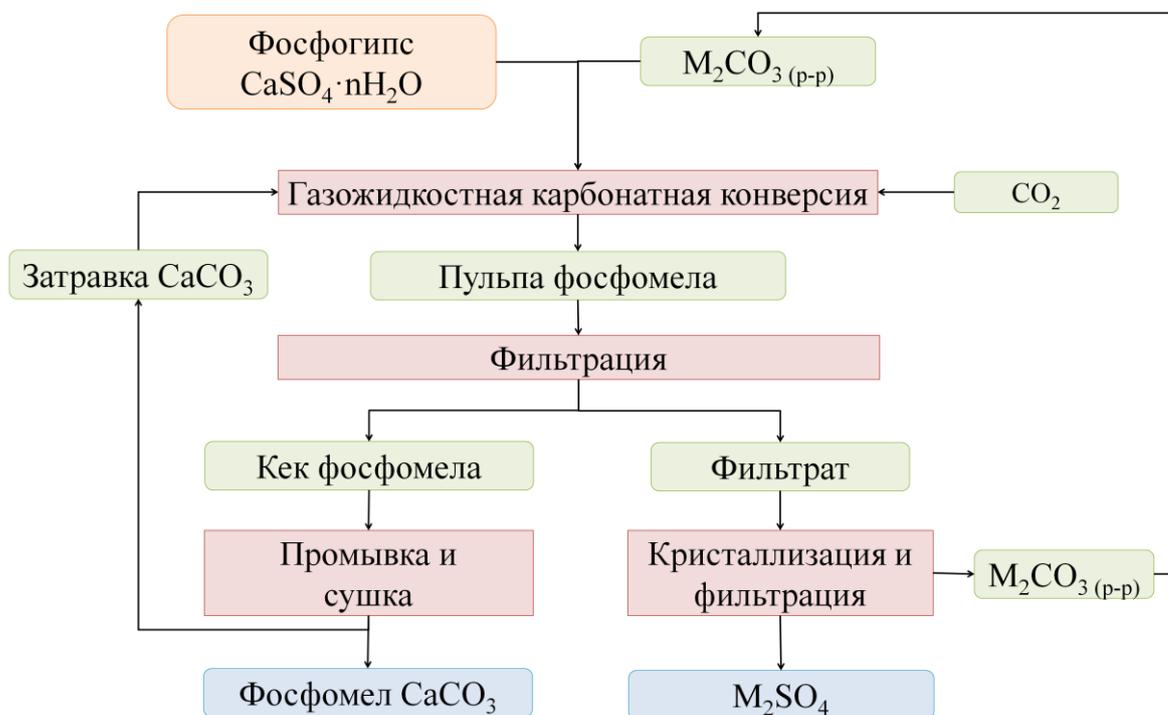
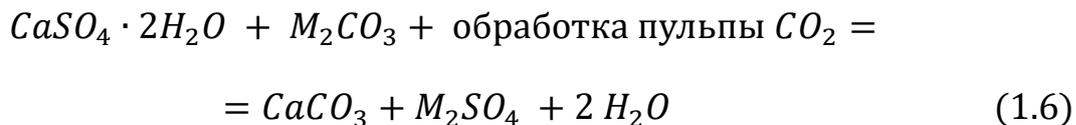


Рисунок 1.12 – Принципиальная схема газожидкостной карбонатной конверсии ФГ

Указанный способ в условиях производственного цикла также может сопровождаться утилизацией промышленных газов, образующихся при производстве минеральных удобрений и содержащих  $\text{CO}_2$  [30]. Это будет способствовать уменьшению углеродного следа технологических процессов [85, 113]. С целью увеличения глубины переработки технология карбонатной конверсии ФГ может быть дополнена извлечением РЗЭ, которые переходят в ФМ вместе с соединениями кальция, железа, алюминия, стронция и других примесей [2, 62]. Все это подтверждает актуальность данного решения и его перспективность для минерально-сырьевого комплекса.

ФМ ( $\text{CaCO}_3$ ) образуется в результате процесса переосаждения. Современная промышленность заинтересована в подобном продукте, который, в отличие от карбоната кальция природного происхождения,

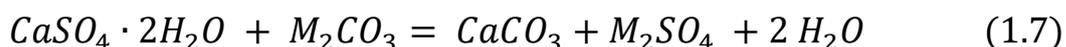
обладает рядом ценных преимуществ. Крупность известняка даже при самых совершенных схемах помола, составляет порядка 5000 мкм. Крупность ФМ же значительно ниже и соответствует в среднем частицам размером 2-6 мкм. Его использование позволяет сократить количество ступеней подготовки сырья [23]. Однако по этим же причинам применимость ФМ в настоящее время ограничена.

Главным недостатком существующих технологических решений по переработке ФГ на ФМ является мелкодисперсность получаемых кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . Это приводит к осложнениям при транспортировке пульпы; затрудняется разделение твердой и жидкой фаз, повышается износ оборудования, требующего более частого обслуживания. Поэтому в рамках исследования отдельное внимание уделяется задаче получения продукции с заданными свойствами, а именно – регулирование крупности частиц пульпы мелкодисперсного ФМ [30].

### 1.3.2 Условия, влияющие на рост и формирование кристаллов $\text{CaCO}_3$

Мелкодисперсный  $\text{CaCO}_3$ , получаемый в промышленности, в основном является результатом именно гидрохимического синтеза. Данная группа способов включает карбонизацию (добавление  $\text{CO}_2$  к  $\text{Ca}^{2+}$ -содержащей суспензии), метод осаждения (смешивании ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе), а также технологию высокогравитационного реакционного осаждения [38].

Предполагается использование растворов  $\text{M}_2\text{CO}_3$ , где  $\text{M}^+$  – ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  (здесь и далее) по реакции общего вида (1.7):



По результатам исследований процесса кристаллизации карбоната кальция был установлен следующий механизм образования частиц:

1. Диффузия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  к зоне реакции;
2. Взаимодействие указанных ионов с образованием молекул  $\text{CaCO}_3$ . Увеличение количества молекул карбоната кальция при этом приводит к росту показателя пересыщения раствора по кристаллизуемому веществу;
3. По мере увеличения пересыщения происходит зародышеобразование (нуклеация) и рост кристаллов карбоната кальция критического размера;
4. Происходит самопроизвольная массовая кристаллизация  $\text{CaCO}_3$ , которая параллельно сопровождается агломерацией образующихся частиц;
5. Агломераты образуют кристаллиты, или зерна – тела минимального объёма микронного или субмикронного размера, за пределами поверхности которых наблюдается изменена или нарушена ориентация кристаллической решетки, либо находится газообразная, жидкая фаза или вакуум;
6. Происходит механическое разрушение агрегированных частиц; начинается процесс вторичной нуклеации;
7. Созревание кристаллов карбоната кальция завершается с растворением мелких частиц и ростом крупных [39].

Чтобы определить, происходит ли получение  $\text{CaCO}_3$  в рамках конверсии ФГ в метастабильной зоне или зоне зародышеобразования (нуклеации), необходимо оценить условия, при которых происходят данные процессы.

Метастабильная зона относится к той области фазовой диаграммы состояния  $\text{CaCO}_3$ , где раствор перенасыщен по отношению к  $\text{CaCO}_3$ , но еще не достиг порога спонтанного зародышеобразования. В этой области раствор термодинамически неустойчив, и любое небольшое нарушение или введение центров зародышеобразования может спровоцировать образование зародышей  $\text{CaCO}_3$ . Процессы, происходящие в метастабильной зоне, обычно включают начальные стадии нуклеации и образования небольших зародышей, которые перерастают в более крупные частицы.

Область зародышеобразования охватывает зону, в которой происходит нуклеация, приводящая к образованию новых фаз или частиц. Нуклеация — это процесс, в ходе которого образуются и растут небольшие кластеры атомов

или молекул, превращаясь в стабильные ядра. В контексте  $\text{CaCO}_3$  зародышеобразование включает агрегацию ионов кальция и карбоната с образованием крошечных кристаллических зародышей, которые в конечном итоге превращаются в более крупные частицы  $\text{CaCO}_3$ . Таким образом, любое возмущение или введение центров нуклеации в момент, когда раствор находится в метастабильной области формирования  $\text{CaCO}_3$ , может индуцировать зародышеобразование и привести к образованию более крупных частиц  $\text{CaCO}_3$ .

Для увеличения крупности осаждённых кристаллов используются различные методы. Наиболее распространенный из них – это внесение специальных добавок, таких как полиакриламиды, полиметилметакрилаты, полиуретаны и др. Одним из эффективных способов также является использование ультразвуковых волн, которые способствуют слиянию и росту кристаллов за счет создания механических вибраций в растворе. Кроме того, могут использоваться магнитные или электростатические поля.

Метод внесения затравок для увеличения размера кристаллов  $\text{CaCO}_3$  включает добавление частиц карбоната достаточной крупности в раствор. Затравки являются нуклеационными центрами, на которых начинается образование кристаллов.

Выбор определенного метода зависит от многих факторов, таких как тип продукта, химический состав раствора, условия производства и другие, но при использовании любого метода важно регулировать условия, способствующие росту кристаллов. Контроль рабочих условий реакции как таковой также может влиять на образование и рост кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . В отличие от приведенных выше методов регулирование параметров реакции гидрохимического синтеза не требует использования дополнительных реагентов или оборудования.

Можно выделить следующие основные параметры реакции конверсии ФГ, имеющие значение с позиции регулирования роста кристаллов ФМ: концентрация компонентов (с учетом степени пересыщения используемых

растворов); отношение жидкой и твердой фаз; температура и продолжительность реакции.

Обычно для получения  $\text{CaCO}_3$  гидрохимическим способом используется раствор с высокой концентрацией ионов кальция – в количестве, достаточном для получения карбоната. Использование растворов с низкой концентрацией ионов  $\text{Ca}^{2+}$  сопровождается низким показателем степени пересыщения раствора по данному компоненту. Избыток  $\text{Ca}^{2+}$  сопровождается образованием в большей степени мелкодисперсных кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , в то время как избыток  $\text{CO}_3^{2-}$  способствует образованию более крупных частиц. В совокупности это может быть связано с ростом растворимости  $\text{CaCO}_3$  в условиях избытка отрицательно заряженных ионов, и, как следствие, снижением степени пересыщения раствора и, соответственно, скорости первичного зародышеобразования и роста кристаллов [107].

Повышение температуры сопровождается ускорением процесса образования частиц карбоната, поскольку возрастает скорость взаимодействия ионов. Данный фактор приводит к ускорению наступления пересыщения раствора, и, как следствие, ускорению как нуклеации, так и роста кристаллов  $\text{CaCO}_3$ . Однако в рамках карбонатной конверсии ФГ важно отметить, что при проведении конверсии при температуре выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  происходит испарение воды, концентрация  $\text{M}_2\text{SO}_4$  достигает точки насыщения с выпадением из раствора кристаллизационного и многоводного сульфата, что приводит к цементации всего реакционного объема. Проведение конверсии при температуре ниже  $70\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию мелкодисперсного  $\text{CaCO}_3$ , что в дальнейшем препятствует процессу фильтрации и промывки и приводит к существенному увеличению энергетических затрат и потере  $\text{M}_2\text{SO}_4$  как вторичного товарного продукта. Активное перемешивание реакционной среды при гидрохимическом получении  $\text{CaCO}_3$  способствует ускорению конвективной диффузии ионов кальция и карбоната. В дальнейшем это приводит к увеличению скорости достижения пересыщения раствора, а также образования и роста кристаллов [38].

Лабораторными исследованиями также подтверждено, что активное перемешивание реакционной среды при гидрохимическом получении  $\text{CaCO}_3$  способствует ускорению конвективной диффузии ионов кальция и карбоната. В дальнейшем это приводит к увеличению скорости достижения пересыщения раствора, а также нуклеации и роста кристаллов  $\text{CaCO}_3$  [39].

#### 1.4 Выводы по Главе 1

1. В ходе работы проведен анализ вещественного состава ФГ различного происхождения, в том числе свежего и отвального. Подтверждено, что состав ФГ за счет его техногенного происхождения имеет ряд отличий по сравнению с гипсосодержащим сырьем природного происхождения. Отход содержит продукты неполного разложения фосфатного сырья, оксиды ТЭ и соединения, включающие ценные компоненты (РЗЭ).

2. Рассмотрено влияние отвалов ФГ на компоненты окружающей среды. Большинство из них являются объектами накопленного вреда и представляют собой источник комплексного негативного воздействия на атмосферный воздух, почву, подземные и поверхностные водные объекты.

3. Выполнен критический анализ способов полезной утилизации ФГ. Несмотря на то, что ряд направлений утилизации ФГ в настоящее время имеют опыт промышленного внедрения, недостатком указанных направлений является отсутствие комплексного подхода к переработке потенциального источника ценных компонентов, а имеющиеся технологии производства носят либо локальный характер и не пригодны для масштабирования, либо представляются экономически не рентабельными. В частности, в дорожном строительстве пригоден лишь свежий ФГ, а это не решает проблему утилизации старых гипсонакопителей. Применению ФГ в сельском хозяйстве препятствуют сложности с регистрацией отхода в качестве удобрения, мелиоранта или рекультиванта. Из-за наличия в отходе ряда нежелательных примесей, в частности, оксидов тяжелых элементов, его использование в данном направлении ограничено. Что касается вариантов переработки ФГ для

получения соединений РЗЭ, зачастую они включают многостадийное обогащение техногенного сырья, а также потерю потенциальных дополнительных продуктов. Использование же ФГ без предварительного извлечения ценных химических веществ ведет к утрате последних. Переработка отвалов только с целью получения соединений РЗЭ не приведёт к значительному улучшению экологической ситуации из-за недостаточного объема переработки лежалого фосфогипса. Основные направления утилизации ФГ позволяют использовать не более 15 % от общей массы существующих и вновь формируемых отвалов. Этим обусловлена необходимость поиска новых способов утилизации, а также повышение эффективности существующих способов с целью расширения спектра применения получаемой продукции и глубины переработки отхода.

4. Доказано, что наиболее эффективным направлением, которое позволит одновременно достичь снижения объемов складированного отхода и обеспечить его комплексную переработку с извлечением ценных компонентов, является конверсия фосфогипса в карбонатных средах. Указанный способ в условиях производственного цикла также может сопровождаться утилизацией промышленных дымовых газов, содержащих  $\text{CO}_2$ , что способствует уменьшению углеродного следа предприятия.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Фосфогипс как объект исследования

В природе сульфат кальция находится в виде устойчивых форм – гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ангидрита  $\text{CaSO}_4$ , а также неустойчивой формы – полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Дигидрат сульфата кальция существует только в одной форме (гипс); ее термодинамические характеристики [5, 7] представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Термодинамические свойства двуводного сульфата кальция

Справочные данные		Модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		гипс
Термические константы	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-2024,80
	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	194,1
Коэффициенты уравнения Келли	$a$	91,38
	$b$	0,32
	$c \cdot 10^3$	0,00
	$c' \cdot 10^{-5}$	0,00

$\text{CaSO}_4$  может существовать в нескольких формах:  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворимые ( $\alpha$ -soluble и  $\beta$ -soluble) формы; ангидрит (anhydrite) и «природный нерастворимый» (natural insoluble). Их тепловой эффект и энтропия образования различаются не сильно, а существенные отличия присущи только теплоёмкости (таблица 2.2) [5, 7].

Полугидрат сульфата кальция может существовать в трёх модификациях: Plaster of Paris, бассанит ( $\alpha$ -bassanite) и микрокристаллический ( $\beta$ -microcryst.). Все три модификации имеют близкие значения теплоты и энтропии образования, но несколько отличаются по теплоёмкости (таблица 2.3) [5, 7].

Таблица 2.2 – Термодинамические свойства безводного сульфата кальция

Справочные данные		Модификации CaSO <sub>4</sub>						
		natural insoluble	anhydrite		α-soluble		β-soluble	
Термические константы	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-1437,62	-1447,25		-1425,54		-1421,14	
	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	106,69	20,92		108,99		107,61	
Температурный интервал, К		298÷1473	298÷1473	333÷473	298÷400	400÷717,82	298÷400	400÷717,82
Коэффициенты уравнения Келли	<i>a</i>	115,89	28082,91	764,40	18,24	74,14	30,13	74,14
	<i>b</i>	0,04	-116,44	-2,39	0,40	0,09	0,32	0,09
	<i>c</i> ·10 <sup>3</sup>	0,00	136,05	2,02	-0,41	0,00	-0,29	0,00
	<i>c'</i> ·10 <sup>-5</sup>	-25,10	-4946,17	-288,26	-0,67	0,00	-1,09	0,00

Таблица 2.3 – Термодинамические свойства полуводного сульфата кальция

Справочные данные		Модификации CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O		
		Plaster of Paris	α-bassanite	β-microcryst.
Термические константы	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-1576,74	1577,075	-1574,983
	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	130,50	130,54	134,306
Температурный интервал, К		298÷800	298÷550	298÷550
Коэффициенты уравнения Келли	<i>a</i>	69,33	13,22	38,158
	<i>b</i>	0,16	0,51	0,31
	<i>c</i> ·10 <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00
	<i>c'</i> ·10 <sup>-5</sup>	0,00	0,00	0,00

Известно, что форма существования гипса в отвале ФГ достаточно серьёзно влияет на применимость кислотных способов переработки и затрудняет использование лежалого ФГ.

Форма, в которой ФГ поступает на отвал, связана со способом сернокислотной переработки апатитового сырья. При реализации дигидратной схемы на отвал направляют фосфодигидрат (ФДГ) CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; при использовании полугидратного способа на отвал гипсовая составляющая представлена фосфополугидратом (ФПГ) CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O.

В таблице 2.4 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа химического состава проб ФГ, отобранного на различных этапах обращения с отходом на Фосфорном комплексе череповецкого химического кластера АО «Апатит» (рисунок 2.1). РФА-спектры образцов представлены на рисунке 2.2. Визуально весь отобранный ФГ представлял собой беловато-серую массу с шелковистым блеском, кусковатую, частично структурированную. Используемое для анализа оборудование и методы представлены в разделе 2.3.

Таблица 2.4 – Состав ФГ череповецкого химического кластера АО «Апатит»

Оксид	Концентрация, масс. %		
	ФДГ	ФПГ	ДПГ
CaO	56,187	58,095	57,134
SO <sub>3</sub>	35,982	30,378	32,417
SrO	5,661	8,436	7,079
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,695	1,014	1,186
CeO <sub>2</sub>	0,544	0,664	0,728
TiO <sub>2</sub>	0,348	0,330	0,495
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,304	0,454	0,517
K <sub>2</sub> O	-	-	0,108
<b>∑РЗЭ, в т.ч.:</b>	<b>0,280</b>	<b>0,629</b>	<b>0,336</b>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,310	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,164	0,227	0,230
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,079	-	0,106
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,037	0,092	-
<b>∑</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

В таблице представлены:

1) ФДГ – проба ФГ, попутного продукт производства ЭФК дигидратным способом, основной компонент которого представлен CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; Удаление ФДГ на предприятии производится гидротранспортом. Проба ФДГ массой 5 кг была отобрана на ленточном конвейере, ведущем от карусельного фильтра ФГ к репульпатору.

2) ФПГ – проба ФГ, попутного продукт производства ЭФК полугидратным способом, основной компонент которого представлен CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Удаление ФПГ производится сухим способом (автотранспортом). Проба ФПГ массой 5 кг была отобрана на узле отгрузки.



Рисунок 2.1 – Отбор проб фосфогипса: а) цех производства ЭФК; б) ленточный конвейер ФДГ; в) узел отгрузки ФПГ; г) проба ФДГ

3) ДПГ – проба смеси ФДГ и ФПГ, направляемых в общий гипсонакопитель. Удаление ДПГ на предприятии производится гидротранспортом. Проба ДПГ массой 5 кг была отобрана на ленточном конвейере, ведущему от карусельного фильтра ФГ к репульпатору.

С учетом сведений о составе и свойствах ФГ различного происхождения в качестве объекта исследования выступают модельные образцы на основе химически чистого  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Использование данных модельных образцов, а не непосредственно проб ФГ, обусловлено необходимостью исключить влияние примесей, содержащихся в отходе, и более глубоко изучить закономерности протекания процесса карбонатной конверсии в зависимости от варьируемых параметров, таких как температура, концентрация реагентов, время реакции и др. Это дает возможность определить режимы процесса для направленного получения карбоната кальция с заданными свойствами.

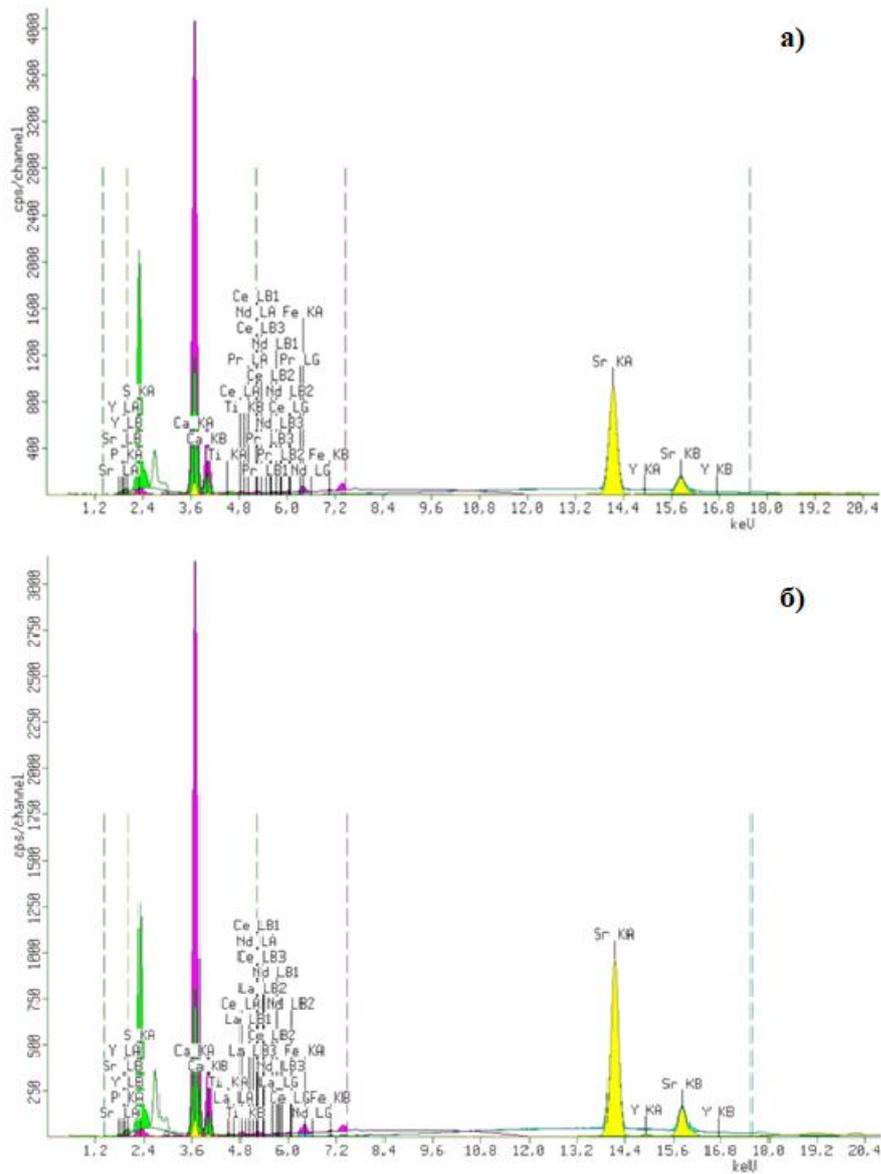


Рисунок 2.2 – РФА-спектры образцов ФГ: а) ФДГ; б) ФПГ

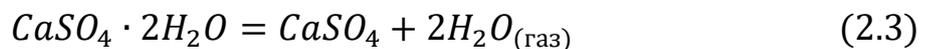
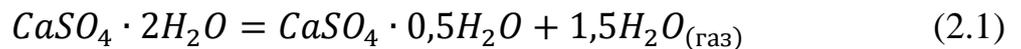
Важно отметить, что, несмотря на различия в составе ФГ и модельных образцов, их основным общим компонентом является  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это позволяет предположить, что разработанные на основе модельных систем подходы к карбонатной конверсии могут быть успешно адаптированы и применены для переработки реального ФГ. Более того, использование модельных образцов дает возможность более глубокого и детального изучения основных закономерностей процесса, что в конечном итоге повысит эффективность технологии утилизации ФГ путем его карбонатной конверсии.

## 2.2 Особенности превращений отвального фосфогипса

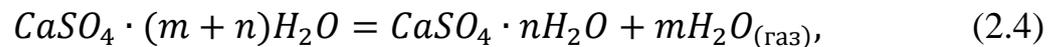
В теле отвала вероятными превращениями ФГ могут быть процессы химико-минеральных преобразований гидратации и дегидратации.

### 2.2.1 Процессы дегидратации отвального фосфогипса

При дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  могут протекать следующие превращения (2.1-2.3):



Для расчёта изменения теплового эффекта, энтропии, температурных коэффициентов теплоёмкости процесса дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (уравнение (2.4)) использован закон Гесса (формула (2.5)):



$$\Delta_r X = mX_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}} + X_{\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{CaSO}_4 \cdot (m+n)\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.5)$$

где  $X$  – это термодинамические константы  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ , а также температурные коэффициенты теплоёмкости  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $c'$  для продуктов реакции и исходных веществ.

Для расчёта температурных зависимостей изменения теплового эффекта (энтальпии)  $\Delta_r H_T^0$ , кДж/моль и энтропии  $\Delta_r S_T^0$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  использованы формулы (2.6), (2.7) Кирхгофа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T_k} \Delta_r C_P(T) dT \quad (2.6)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P(T)}{T} dT \quad (2.7)$$

и формула (2.8) Майера-Келли для расчёта теплоемкости  $\Delta_r C_P(T)$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ :

$$\Delta_r C_P(T) = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2} \quad (2.8)$$

Учтено изменение температурных коэффициентов теплоёмкости при изменении температурного интервала. Расчёт выполнен для всех возможных форм существования полуводного и безводного сульфата кальция.

Изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G_T^o$ , Дж/моль рассчитано по формуле (2.9):

$$\Delta_r G_T^o = \Delta_r H_T^o - T \cdot \Delta_r S_T^o \quad (2.9)$$

Константы равновесия реакций  $K_T$  вычислены по формуле (2.10):

$$K_T = e^{-\frac{\Delta_r G_T^o}{RT}}, \quad (2.10)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Влияние влажности воздуха на степень превращения  $\alpha$ , % было вычислено с применением уравнения изотермы и закона действующих масс по формуле (2.11):

$$\alpha, \% = 100 \cdot \frac{m\sqrt{K}}{m}, \quad (2.11)$$

где  $m$  – коэффициент реакции по продукту  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$  в уравнении (2.4), который может принимать значения 0,5 / 1,5 / 2 в зависимости от процесса дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot (m+n)\text{H}_2\text{O}$ .

**Дегидратация  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** На рисунке 2.3 показана зависимость энергии Гиббса от температуры для случая дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Положительные значения энергии Гиббса при  $T = 0 \div 100$  °C свидетельствуют, что процесс не является самопроизвольным ( $\Delta_r G_{298}^o = 24,81$  кДж/моль) и протекает с эндотермическим эффектом ( $\Delta_r H_{298}^o = 83,17$  кДж/моль).

Согласно закону действующих масс (формула (2.12)):

$$K = p_{H_2O}^{1,5}, \quad (2.12)$$

где  $p_{H_2O}$  – парциальное давление водяного пара, Па.

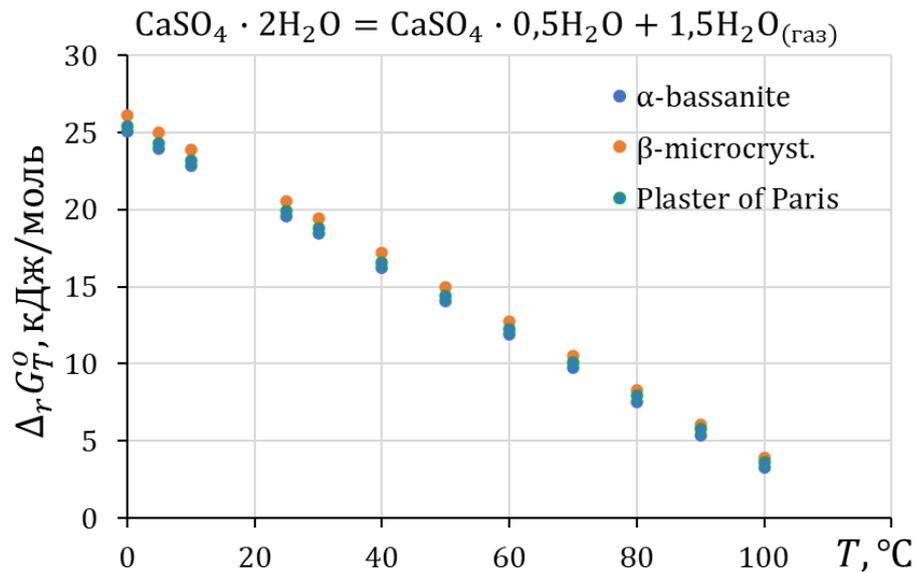


Рисунок 2.3 – Зависимость энергии Гиббса от температуры при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Для реакции дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получена зависимость давления дегидратации (давления паров воды) от температуры (рисунок 2.4).

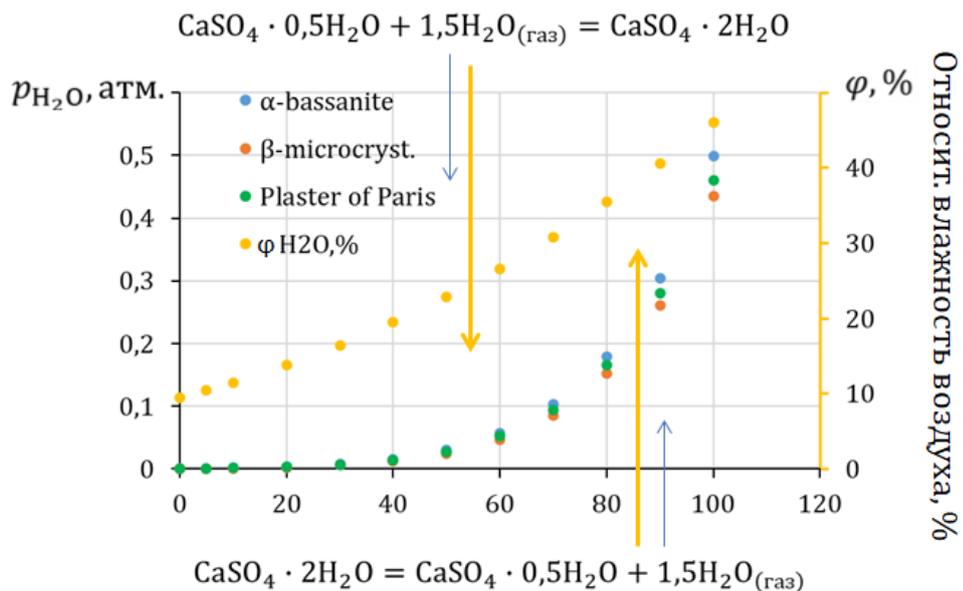


Рисунок 2.4 – Зависимость давления паров воды от температуры при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Процесс дегидратации может протекать при крайне низкой влажности воздуха (не более 40 %) и температуре не менее 80 °С. При данных условиях около 60 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может перейти в полугидратную форму (рисунок 2.5).

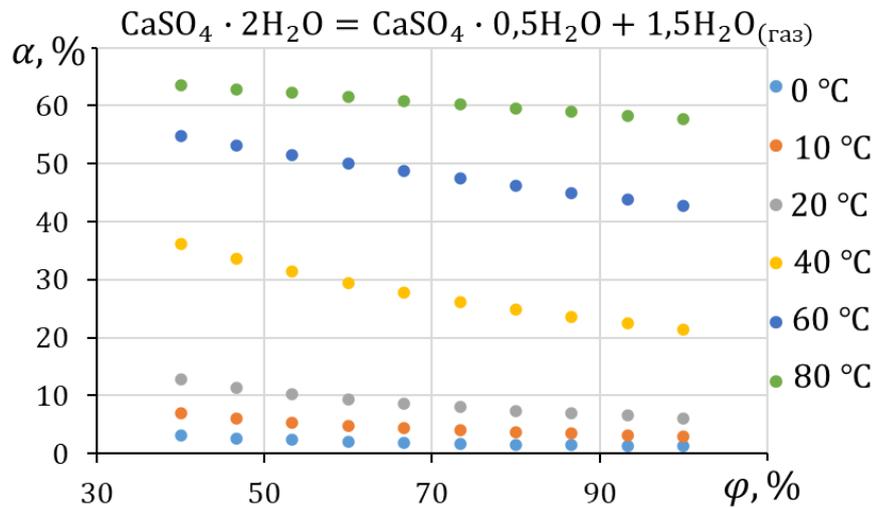


Рисунок 2.5 – Влияние температуры и влажности воздуха на степень превращения при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Процесс дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до безводной формы также не является самопроизвольным ( $\Delta_r G_{298}^0 = 18,40$  кДж/моль) и протекает с эндотермическим эффектом ( $\Delta_r H_{298}^0 = 107,90$  кДж/моль) (рисунок 2.6), а степень превращения определяется влажностью среды.

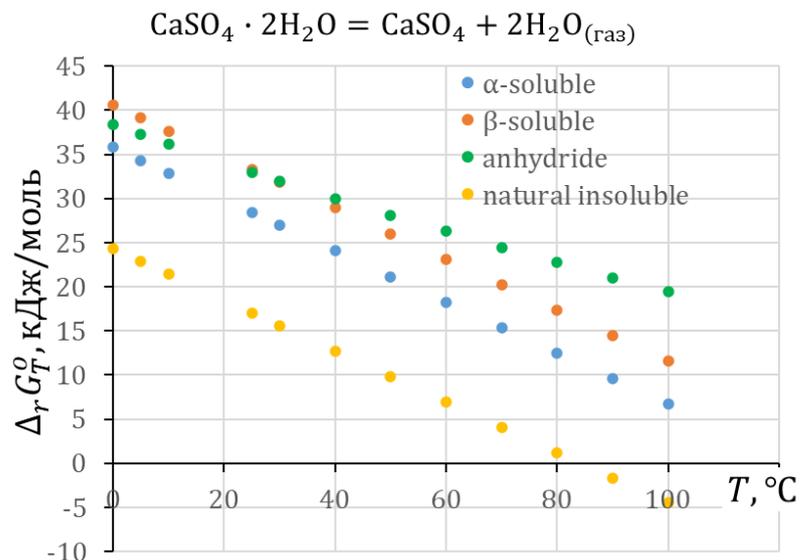


Рисунок 2.6 – Зависимость энергии Гиббса от температуры при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4$

Самопроизвольное образование «natural insoluble» формы возможно только при температуре  $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что маловероятно для условий существования сульфата кальция в отвалах ФГ. Расчёт выполнен с учётом получения растворимых и нерастворимых модификаций  $\text{CaSO}_4$ .

**Дегидратация  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .** При дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  также могут образоваться растворимая и нерастворимая формы  $\text{CaSO}_4$ . Расчёт возможности протекания реакций показан на рисунок 2.7.

В силу того, что термодинамические характеристики различных форм существования  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  близки, а температурный интервал невелик, расчёт выполнен для модификации Plaster of Paris, занимающей по термодинамическим характеристикам промежуточное положение между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

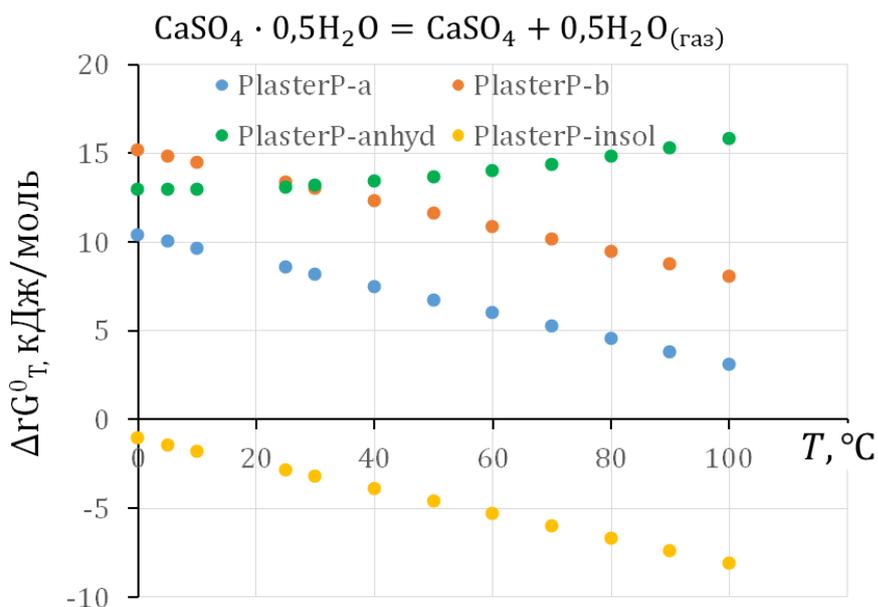
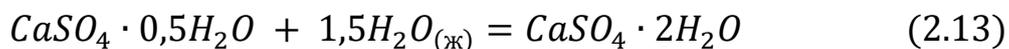


Рисунок 2.7 – Зависимость энергии Гиббса от температуры при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4$

Дегидратация любой формы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  сопровождается образованием нерастворимой формы  $\text{CaSO}_4$  (natural insoluble); образование же ангидрита наименее вероятно, также, как и растворимых форм. Процесс является самопроизвольным ( $\Delta_r G_{298}^0 = -6,71\text{ кДж/моль}$ ), степень превращения около 100 %) и сопровождается небольшим эндотермическим эффектом ( $\Delta_r H_{298}^0 = 21,73\text{ кДж/моль}$ ).

### 2.2.2 Процессы гидратации отвального фосфогипса

Процесс гидратации (перехода ФПГ в ФДГ) основан на механизме схватывания и твердения гипсовых вяжущих веществ и происходит по реакции (2.13):



Переход полугидрата сульфата кальция в дигидрат – сложный физико-химический процесс, вызванный адсорбцией воды частицами полугидрата, их растворением и ростом центров кристаллизации дигидрата. Так как растворимость полугидрата в воде (около 8 г/л в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ ) выше растворимости дигидрата (около 2 г/л), в растворе возникают условия для образования и выпадения из раствора кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Рост и агрегация кристаллов ФДГ приводят к схватыванию и твердению смеси.

Следует отметить, что в реальных условиях отвала фосфополугидрата наблюдается пониженная влажность (содержание влаги в отходе около 25-30 %), поэтому трансформация  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  протекает как путем растворения, так и в процессе топохимического гидратообразования. В ограниченном пространстве кристаллизации происходит формирование более прочного материала – фосфодигидрата [28].

Таким образом, результаты моделирования превращений ФГ в отвале свидетельствуют, что, независимо от того, в какой форме ФГ поступает на отвал – ФДГ или ФПГ, – именно  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  будет составлять большую часть отвального ФГ, что подтверждается данными о климатических параметрах (влажность воздуха и температура) регионов, где расположены ОРО ФГ (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Климатические параметры регионов, где расположены ОРО ФГ

Регион	[4]			[86]					
	Относительная влажность воздуха, %			Температура воздуха, °С					
	min	max	ср.зн.	min	max	ср.зн.	min	max	ср.зн.
Ленинградская область	63,55	86,70	77,21	71,00	86,00	78,50	-11,00	23,20	6,10
Вологодская область	65,07	87,79	79,27	76,00	85,00	80,50	-16,00	23,70	3,85
Московская область	67,23	87,07	78,51	71,00	84,00	77,50	-14,00	23,80	4,90
Свердловская область	54,60	78,49	69,74	65,00	76,00	70,50	-18,00	24,70	3,35
Республика Башкортостан	58,60	82,33	73,89	64,00	77,00	70,50	-21,00	27,60	3,30
Республика Крым	65,98	85,70	76,50	63,00	84,00	73,50	-3,00	29,50	13,25
Саратовская область	53,03	83,76	69,25	65,00	85,00	75,00	-14,00	27,90	6,95
Краснодарский край	61,25	82,67	71,29	63,00	81,00	72,00	-3,00	31,30	14,15
Ставропольский край	57,43	84,15	72,30	65,00	83,00	74,00	-7,00	30,30	11,65
<b>Среднее по РФ</b>	<b>53,03</b>	<b>87,79</b>	<b>74,22</b>	<b>63,00</b>	<b>86,00</b>	<b>74,67</b>	<b>57,43</b>	<b>84,15</b>	<b>70,79</b>

Это подтверждает допустимость использования только дигидрата сульфата кальция в качестве объекта исследования с позиции дальнейшей утилизации не только свежего, но и отвального ФГ.

## 2.3 Методика проведения теоретических и экспериментальных исследований

### 2.3.1 Используемое оборудование и методы исследования

**Анализ проб подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров.** С помощью рН-метра InoLab рН 740 WTW (Германия) измерено значение рН каждого из образцов. Для проб, разведенных в соотношении 1:200 (для проб № 1) и 1:100 (для проб № 2-4), выполнен анионно-химический анализ на ионном хроматографе LC- 20 Shimadzu (Япония). Для проб, разведенных в соотношении 1:50 и 1:100, выполнен катионно-химический

анализ на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 Shimadzu (Япония).

Анализ содержания  $\text{NO}_3^-$  в пробах выполнен с помощью анализатора жидкостей «Эксперт-001» (Россия) в связи с невозможностью определения концентраций этого компонента на хроматографе из-за их перекрытия с высокими концентрациями  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Кроме того, при разбавлении проб был зафиксирован выход анализируемых значений за пределы обнаружения хроматографического оборудования.

**Карбонатная конверсия фосфогипса.** Для исследования образования и кристаллизации ФМ выбран перечень исходных условий конверсии и свойств продуктов, оценка которых в ходе экспериментов позволит разработать конкретную схему конверсии ФГ (таблица 2.6). Для достижения задачи регулирования крупности частиц  $\text{CaCO}_3$  в ходе его получения путем конверсии  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в карбонатных средах предусмотрены следующие этапы экспериментальных исследований с использованием приборно-лабораторной базы Санкт-Петербургского горного университета (Научные центры «Переработки ресурсов» и «Экосистема») (таблица 2.7, рисунок 2.8).

Таблица 2.6 – Исходные условия конверсии и контролируемые свойства продуктов

Исходные условия конверсии	Контролируемые свойства продуктов
1) Концентрация КР [г/дм <sup>3</sup> ]; 2) Отношение Ж:Т по массе; 3) Температура [°С]; 4) Продолжительность контакта фаз [мин]; 5) Скорость перемешивания [об/мин]	1) Выход осадка [% от массы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]; 2) Влажность осадка [%]; 3) Выход фильтрата (сульфатного раствора, СР) [% от объема КР]; 4) рН СР [ед. рН]; 5) Скорость фильтрации пульпы [ $\frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$ ], [с <sup>-1</sup> ]; 6) Размер частиц осадка [мкм]; 7) Степень превращения [%].

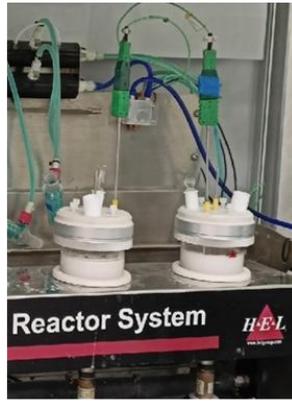
Таблица 2.7 – Используемое оборудование и его назначение

Оборудование	Этапы исследования
Мультиреакторная система H.E.L. Parallel Reactor (Великобритания)	Приготовление карбонатной суспензии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с использованием карбонатного раствора $\text{M}_2\text{CO}_3$ (далее – КР)
Монореактор H.E.L. (Великобритания)	
Насос вакуумный НВМ 2х2 (Россия)	Фильтрация карбонатной суспензии (с установлением скорости фильтрации)
Инфракрасный термогравиметрический анализатор влажности МОС-120Н Shimadzu (Япония)	Определение влажности осадка
Сушильный шкаф Binder ED 400 (Германия)	Сушка осадка при температуре 105 °С
Лазерный анализатор размеров частиц Микросайзер 201С (Россия)	Определение размеров частиц осадка
Рентгеновский порошковый дифрактометр XRD-7000 Shimadzu (Япония)	Определение рентгенофазового состава осадка
Рентенофлуоресцентный спектрометр Epsilon 3 (Нидерланды)	Определение химического состава осадка
Стационарный рН-метр HANNA HI 2210-02 (Германия)	Определение рН СР
Микроскоп сканирующий электронный Vega 3 LMH (Чехия)	Фиксация морфологической структуры кристаллов $\text{CaCO}_3$
Установка для напыления углеродного проводящего покрытия Q150R E (Чехия)	

Выбранные в рамках предварительных экспериментальных исследований базовые диапазоны основных факторов (п. 3.2), влияющих на конверсию, при проведении основных экспериментов (п. 3.3) разделены с равным шагом для возможности фиксации изменений контролируемых параметров продукции. При этом для тех условий конверсии, которые в рамках данной серии экспериментов не являются регулирующими, устанавливается единое, усредненное значение, чтобы исключить их влияние на процесс.



Конверсия ФГ в  
монореакторе Н.Е.Л.



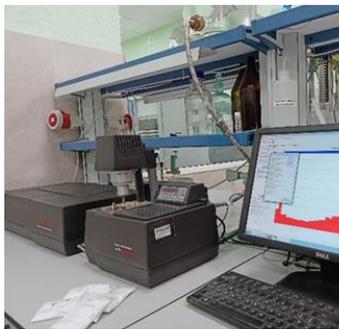
Конверсия ФГ в  
параллельных  
реакторах Н.Е.Л.



Вакуумная  
фильтрация  
осадка ( $\text{CaCO}_3$ )



Осадок после  
фильтрации и  
промывки



Лазерная  
дифрактометрия  
осадка



Рентгено-  
флуоресцентный  
анализ осадка



Сканирующий  
электронный  
микроскоп



Рентгено-  
фазовый анализ  
осадка

Рисунок 2.8 – Лабораторно-экспериментальная база

Для повышения достоверности результатов каждое измерение выполнено в нескольких повторностях. По результатам измерений рассчитано среднее значение, которое принято в качестве окончательного результата. Для устранения влияния аномальных, выбросовых значений, выходящих за границы допустимого диапазона погрешности измерений, такие данные были исключены из рассмотрения при вычислении итогового среднего значения. Таким образом, представленные результаты отражают статистически обработанные, достоверные экспериментальные данные.

### 2.3.2 Оценка свойств продуктов конверсии

1) **Выход продукта  $Q_{\text{ФМ}}$  [%]**, а именно – выход ФМ на единицу массы исходного сырья (ФГ) рассчитан по формуле (2.14):

$$Q_{\text{ФМ}} = \frac{m_{\text{ФМ}}}{m_{\text{ФГ}}} * 100\%, \quad (2.14)$$

где  $m_{\text{ФМ}}$  – масса полученного осадка (в воздушно-сухом состоянии), г;

$m_{\text{ФГ}}$  – масса исходного сырья (в воздушно-сухом состоянии), г.

2) **Влажность осадка  $W_{\text{ФМ}}$  [%]** определена с использованием инфракрасного термогравиметрического анализатора влажности МОС-120Н Shimadzu (Япония). Пульпы подразделяют по содержанию влаги на несколько типов: жидкие, мокрые, влажные, воздушно-сухие, сухие и прокаленные. Жидкие пульпы отличаются высоким ( $\geq 40$  %) содержанием влаги и обладают текучестью. Мокрые пульпы менее влажные, чем жидкие (влажность 40-20 %), и их текучесть зависит от структуры осадка: при жесткой структуре текучесть не наблюдается, а при наличии относительно мягких и легкодеформируемых частиц пульпа будет обладать некоторой степенью текучести. Влажные продукты содержат до 15-20 % влаги, не текучи; в них присутствуют различные формы связи влаги, за исключением несвязанной внешней [9]. Полученные значения влажности также позволяют судить об эффективности процесса фильтрации пульпы.

3) **Скорость фильтрации пульпы  $w_F$  [ $\frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$ ] или  $w_v$  [ $\text{с}^{-1}$ ]** как важный технологический показатель проанализирована для оценки эффективности фильтрации, поскольку высоких показателей фильтруемости возможно достичь за счет регулирования условий осаждения. Скорость фильтрации  $w_v$  [ $\text{с}^{-1}$ ] оценена путем фиксации времени, затрачиваемого на пропускание через известный объем осадка ФМ, оставшийся после отделения сульфатного раствора, заданного объема промывных вод (при постоянном давлении вакуумного насоса), по формуле (2.15):

$$w_v = \frac{V_{np}}{\tau \cdot V_{oc}}, \quad (2.15)$$

где  $V_{np}$  – объем промывных вод, м<sup>3</sup>;

$\tau$  – продолжительность фильтрации, с;

$V_{oc}$  – объем осадка на фильтре, м<sup>3</sup>, рассчитываемый по формуле (2.16):

$$V_{oc} = F \cdot h_{oc}, \quad (2.16)$$

где  $F$  – площадь фильтрации, м<sup>2</sup>;

$h_{oc}$  – толщина слоя осадка на фильтре, м.

Показатель скорости фильтрации, будучи напрямую связанным с крупностью частиц (при прочих равных условиях), позволяет охарактеризовать пульпу как труднофильтруемую ( $\leq 1,5 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$ ) или легкофильтруемую ( $> 1,5 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$ ) [9]. Для оценки фильтруемости пульпы скорость фильтрации была также выражена в  $\frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$  как  $w_F$  по формуле (2.17):

$$w_F = w_v \cdot 3600 \cdot h_{oc} \quad (2.17)$$

**4) Размер частиц  $D$  [мкм]** – один из главных контролируемых показателей осадка. Изменение распределения частиц осадка по размерам (его гранулометрического состава) позволяет сделать вывод о наличии или отсутствии влияния изменяемых условий конверсии на кристаллизацию  $\text{CaCO}_3$ . Анализ гранулометрического состава был выполнен методом лазерной дифрактометрии с использованием лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201С (Россия). Результат измерений представлен в виде гранулометрических кривых или диаграмм распределения размеров частиц. По полученным данным были установлены также следующие параметры крупности осадка:

- **$D50$  [мкм]** – диаметр, определяющий границу, ниже которой находится 50 % частиц;
- **$D90$  [мкм]** – диаметр, определяющий границу, ниже которой находится 90 % частиц.

**5) Степень превращения или эффективность конверсии  $E$  [%]** является основным показателем, позволяющим сделать вывод о полноте протекания химической реакции, лежащей в основе процесса карбонатной конверсии. В рамках диссертационного исследования разработана методика оценки степени превращения  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в карбонатных средах по остаточному содержанию серы в ФМ, более подробно представленная в п. 2.3.3.

Также выполнена оценка свойств фильтрата – сульфатного раствора (далее – СР):

**1)** Значение водородного показателя **pH СР [ед. pH]** установлено потенциометрическим методом с использованием стационарного pH-метра HANNA HI 2210-02 (Германия) с целью оценить условия среды, в которой протекает процесс конверсии.

**2) Выход полупродукта  $Q_{\text{СР}}$  [%]** (сульфатный раствор, содержащий  $\text{M}_2\text{SO}_4$  и  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ) на единицу объема исходного сырья (карбонатный раствор  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ) рассчитан по формуле (2.18):

$$Q_{\text{СР}} = \frac{V_{\text{СР}}}{V_{\text{КР}}} * 100\%, \quad (2.18)$$

где  $V_{\text{СР}}$  – объем полученного сульфатного раствора, мл;

$V_{\text{КР}}$  – исходный объем карбонатного раствора, мл.

### **2.3.3 Методика оценки степени превращения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в карбонатных средах по остаточному содержанию серы в фосфомеле**

Для оценки степени превращения  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в карбонатных средах разработана методика ее определения по остаточному содержанию серы в ФМ. При оценке состава ФМ принято, что основная масса осадка состоит из продукта реакции – карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и остатков не полностью прореагировавшего исходного вещества  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сера как элемент, содержащийся только в исходном реагенте, принята за маркерное вещество, позволяющее сделать вывод о степени превращения. Таким образом,

увеличение степени превращения (эффективности конверсии) будет сопровождаться снижением доли остаточного содержания исходного реагента в ФМ и соответствующим снижением концентрации серы в осадке.

Выполнен расчет содержания элементов (%) в чистом веществе каждого компонента ФМ (таблица 2.8) и содержания серы (%) в их смеси при разном соотношении  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (таблица 2.9).

Таблица 2.8 – Содержание элементов в компонентах ФМ

Компонент ФМ		$\text{CaCO}_3$				$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Элемент		Ca	C	O	Сумма	Ca	S	O	H	Сумма
Атомная масса $A_i$	г/моль	40,08	12,01	16,00		40,08	32,07	16,00	1,01	
Кол-во атомов $n_i$	ед.	1,00	1,00	3,00		1,00	1,00	6,00	4,00	
Молярная масса $M$	г/моль	40,08	12,01	48,00	100,09	40,08	32,07	95,99	4,03	172,17
Содержание элемента $C_i$	%	40,04	12,00	47,96	100,00	23,28	<b>18,62</b>	55,76	2,34	100,00

Таблица 2.9 – Расчет масс.% серы в ФМ при разном отношении компонентов

Компонент ФМ	Масса вещества $m$	Молярное отношение	Масса серы в смеси $m_S$	Масс.% серы в смеси %S	Масс.% $\text{CaCO}_3$ в смеси (степень превращения $E$ )
	г	моль	г	%	%
$\text{CaCO}_3$	100	1,0	0	0	100,00
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0	0,0			
$\text{CaCO}_3$	100,09	1,0	16,033	8,61	53,76
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	86,08	0,5			
$\text{CaCO}_3$	100,09	1,0	32,065	11,78	36,76
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17	1,0			
$\text{CaCO}_3$	50,04	0,5	32,065	14,43	22,52
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17	1,0			
$\text{CaCO}_3$	0,0	0,0	32,065	18,62	0,00
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,17	1,0			

Линейная зависимость степени превращения гипса от остаточного содержания серы в осадке карбонатной конверсии  $C_S^{\Phi M}$  (%) построенная на основании расчетных данных о содержании (масс.%)  $\text{CaCO}_3$  и элементной серы в ФМ, описывается уравнением аппроксимации (2.19) с достоверностью 100 %, представленным на рисунке 2.9. Истинная степень превращения в рамках экспериментальных исследований вычислена методом интерполяции.

$$E = -5,3694 \cdot C_S^{\Phi M} + 100 \quad (2.19)$$

В рамках экспериментальных исследований содержание серы в осадке установлено с помощью метода РФА [68] при использовании в качестве образца сравнения химически чистого гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с известным содержанием серы (18,62 %). Истинное значение остаточного содержания серы в ФМ  $C_S^{\Phi M}$ , % определено путем фиксации и сравнения выходных сигналов анализатора РФА по следующей пропорции (2.20):

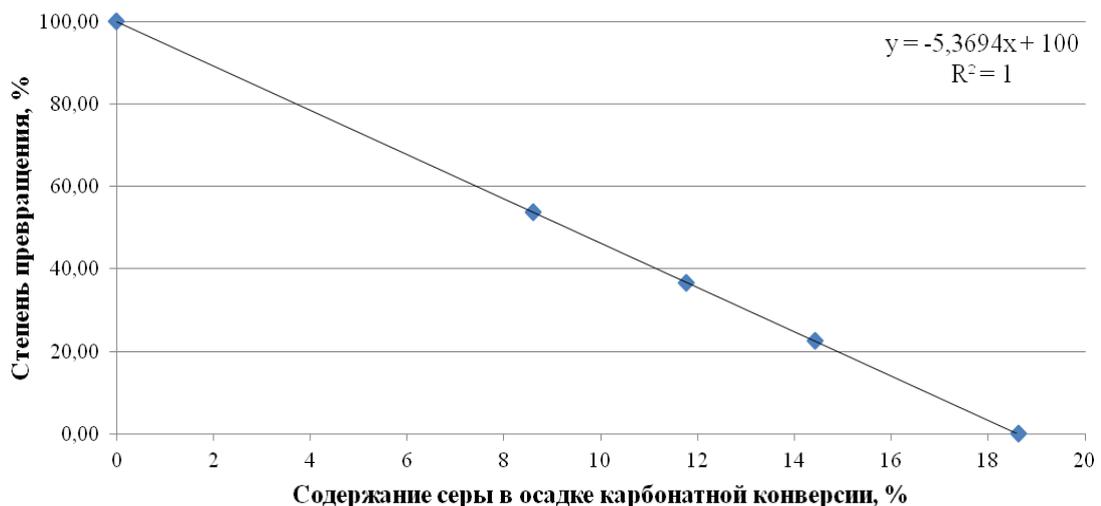


Рисунок 2.9 – Зависимость степени превращения ФГ от содержания серы в осадке карбонатной конверсии

$$C_S^{\Phi M} = \frac{C_S^{\text{гипс}} \cdot y^{\Phi M}}{x^{\text{гипс}}}, \quad (2.20)$$

где  $C_S^{\text{гипс}}$  – содержание серы в химически чистом гипсе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

$y^{\Phi M}$  – интенсивность аналитического сигнала для исследуемого образца фосфомела, cps (импульсы/с);

$x^{\text{гипс}}$  – интенсивность аналитического сигнала для образца сравнения, cps.

## 2.4 Выбор и обоснование начальных условий карбонатной конверсии фосфогипса

Для выбора и обоснования начальных условий проведения карбонатной конверсии ФГ был выполнен патентный анализ отечественных технических решений. Были рассмотрены различные способы комплексной переработки ФГ, в рамках которых возможно получение  $\text{CaCO}_3$  (таблица 2.10). Если исходное техническое решение направлено на разработку иного продукта, например, фосфатного удобрения, рассматривалась отдельная стадия, включающая получение фосфомела как конечного продукта. Отдельное внимание уделено аппаратурному оформлению, а также условиям конверсии по следующим параметрам: температура и продолжительность конверсии, состав и концентрация карбонатного раствора, соотношение масс карбонатного раствора и фосфогипса (Ж:Т).

Таблица 2.10 – Условия существующих решений карбонатной конверсии ФГ

№ п/п	1 [62]	2 [65]	3 [64]	4 [67]	5 [1]	6 [66]
№ эксперимента	1	2	3	Рассмотрены теоретически		
Ион карбонатного раствора	$\text{Na}^+$		$\text{K}^+$		$\text{NH}_4^+$	
Концентрация КР, г/дм <sup>3</sup>	212÷ 265	260,0÷ 266,7	250÷ 300	276,4÷ 414,6	250÷ 300	320
Температура, °С	60-80	75-80	90-95	100-110	40	40-55
Продолжительность контакта фаз, мин	30-45	н/д	60-120	240-300	360	360
Отношение Ж:Т (по массе)	2,0÷2,5	3÷3,17	4,5÷5,2	10	2,66	1,937

На основании проведенного патентного анализа оценены особенности существующих технических решений карбонатной конверсии. Рассмотрены решения, основанные на использовании карбонатных растворов содержащих ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ , отличающихся по заданным диапазонам концентрации КР (для рассмотренных решений концентрация приведена к единым единицам измерения – г/дм<sup>3</sup>), температуры и продолжительности конверсии, а также по параметру отношения Ж:Т.

Некоторые из рассмотренных решений были отклонены в связи с затруднениями при их реализации в лабораторных условиях. В частности, аппаратное оформление некоторых решений подразумевает использование дополнительного оборудования, например, измельчение фосфогипса в шаровой мельнице непосредственно в процессе конверсии. В других случаях, конверсия ФГ требует очень длительного времени (до 6 часов) и/или использования дополнительных реагентов (азотная кислота, поверхностно-активные вещества и т.д.). Ряд других решений отклонен из-за неудовлетворительных показателей эффективности конверсии по  $\text{CaCO}_3$ .

Для проведения предварительных экспериментов выбрано 3 основных технических решения, наиболее удовлетворяющих целям исследования (таблица 2.10, пп. 1-3). Эксперименты по конверсии  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выполнены с использованием растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при условиях, которые соответствуют средним значениям соответствующих параметров (таблица 2.11).

Таблица 2.11 – Обоснование начальных условий конверсии

№ эксперимента		1	2	3
Ион карбонатного раствора (КР)		$\text{Na}^+$		$\text{K}^+$
Параметр	Ед. изм.			
Концентрация КР	г/дм <sup>3</sup>	238,5	263,35	275
Температура	°С	70	77,5	92,5
Продолжительность	мин	37,5	37,5	90
Ж : Т	ед.	2,25	3,085	4,85
Скорость перемешивания	об/мин	600		
Плотность КР	г/см <sup>3</sup>	1,22	1,24	1,22
Реакционный объем КР	см <sup>3</sup>	300,0		
Масса КР	г	366,0	372,0	366,2
Масса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	г	162,7	120,6	75,5

В расчетах использованы значения плотности растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , рассчитанные методом интерполяции и экстраполяции по линейным зависимостям, построенным по справочным данным [26, 74]. Зависимости плотности растворов ( $\text{г/дм}^3$ ) от их концентрации ( $\text{г/дм}^3$ ) линейно аппроксимированы уравнениями с достоверностью более 99 % (рисунок 2.10).

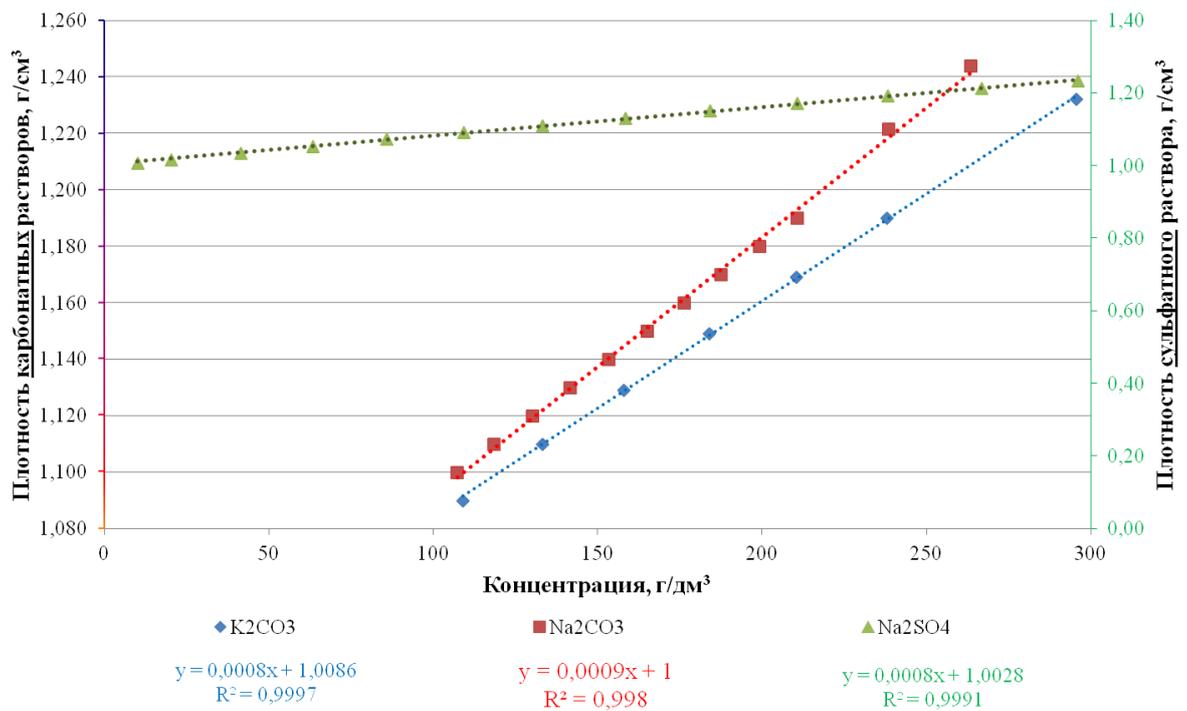


Рисунок 2.10 – Изменение плотности растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с ростом концентрации

## 2.5 Выводы по Главе 2

1. С учетом сведений о составе и свойствах фосфогипса различного происхождения в качестве объекта исследования приняты модельные образцы на основе химически чистого  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Их использование обусловлено необходимостью исключить влияние примесей, содержащихся в отходе, и более глубоко изучить закономерности протекания процесса карбонатной конверсии в зависимости от варьируемых параметров, таких как температура, концентрация реагентов, время реакции и др.

2. Использование только  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве объекта исследования обосновано с позиции дальнейшей утилизации не только свежего, но и

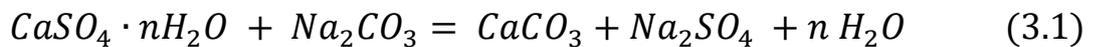
отвального фосфогипса. Результаты исследования его превращений в отвале свидетельствуют, что, независимо от того, в какой форме ФГ поступает на отвал (дигидратной или полугидратной), именно  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  будет составлять большую часть отвального ФГ, что подтверждается данными о климатических параметрах (влажность воздуха и температура) регионов, где расположены ОРО ФГ.

3. Разработана методика оценки степени превращения фосфогипса при его конверсии в карбонатных средах по остаточному содержанию серы в осадке фосфомела, основанная на том, что рост эффективности конверсии будет сопровождаться снижением доли остаточного содержания исходного реагента ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в ФМ и соответствующим снижением концентрации серы в осадке.

### ГЛАВА 3 ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКЦИИ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

#### 3.1 Термодинамическое обоснование процесса карбонатной конверсии

Термодинамический анализ выполнен для различных форм существования ФГ при его конверсии с использованием карбонатного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (реакция (3.1)). Для расчёта изменения теплового эффекта, энтропии, температурных коэффициентов теплоёмкости использован закон Гесса (формула (3.2)):



$$\Delta_r X = nX_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{CaCO}_3} + X_{\text{SO}_4^{2-}} - X_{\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.2)$$

Для расчёта температурных зависимостей изменения теплового эффекта (энтальпии)  $\Delta_r H_T^0$ , кДж/моль и энтропии  $\Delta_r S_T^0$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  использованы формулы (2.6), (2.7) Кирхгофа; для расчёта теплоёмкости  $\Delta_r C_p(T)$  – формула Майера-Келли (2.8). Учтено изменение температурных коэффициентов теплоёмкости при изменении температурного интервала. Изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G_T^0$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$  рассчитано по формуле (2.9). Константы равновесия реакций  $K_T$  вычислены по формуле (2.10).

Термодинамические свойства различных форм ФГ представлены в таблицах 2.1-2.3.  $\text{CaCO}_3$  существует в виде трех аллотропных безводных кристаллических модификаций: кальцит, арагонит и ватерит. Их термодинамические свойства представлены в таблице 3.1 [5, 7]. Для дальнейших расчетов принято усредненное значение показателей для всех модификаций.

Таблица 3.1 – Термодинамические свойства карбоната кальция

Справочные данные		Модификации CaCO <sub>3</sub>		
		арагонит	ватерит	кальцит
Термические константы	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-1207,00	-1202,48	-1206,83
	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	-1127,42	-1125,08	-1128,37
Температурный интервал, К		298÷1200	298÷300	298÷1603
Коэффициенты уравнения Келли	$a$	98,50	0,00	99,54
	$b$	0,04	0,00	0,03
	$c \cdot 10^3$	-0,01	0,00	0,00
	$c' \cdot 10^{-5}$	-23,68	0,00	-21,48

Рассчитанные термодинамические показатели приведены в таблице 3.2, зависимость изменения энергии Гиббса от температуры представлена на рисунке 3.1.

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики конверсии ФГ

Форма ФГ	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r H_{298}^0$
	кДж/моль	
CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	-18,610	14,72
CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O	-23,885	-3,47
CaSO <sub>4</sub>	-19,787	-2,14

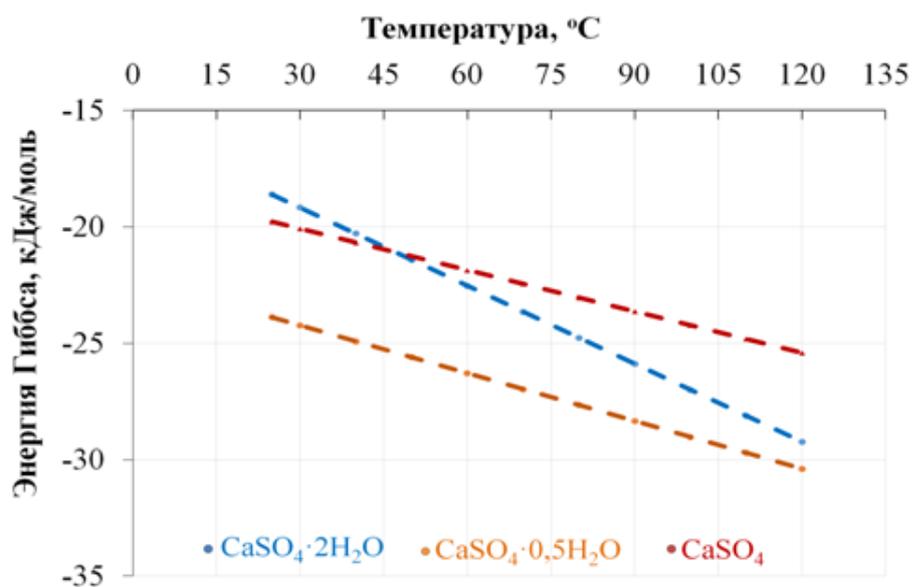


Рисунок 3.1 – Изменение энергии Гиббса конверсии ФГ с ростом температуры

С термодинамической точки зрения, получение  $\text{CaCO}_3$  из ФГ в присутствии карбонат-иона при любых формах существования сульфата кальция является самопроизвольным процессом ( $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ ). Он протекает при использовании  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – эндотермически ( $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ ); при использовании  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4$  – со слабым тепловыделением ( $\Delta_r H_{298}^0 < 0$ ), не оказывающим существенного влияния на процесс.

### 3.2 Экспериментальные исследования по мониторингу существующих технических решений

Экспериментальные исследования по мониторингу существующих технических решений получения  $\text{CaCO}_3$  из ФГ выполнены с целью подтверждения и/или установления характеристик получаемого ФМ, а также для установления начальных условий карбонатной конверсии ФГ для проведения дальнейших экспериментальных исследований [48, 88].

В результате рентгенофазового анализа осадка, полученного в рамках экспериментов с применением начальных условий (таблица 3.3), подтверждено, что конверсия проведена успешно – осадок представлен соединением  $\text{CaCO}_3$  (фосфомел). Результаты представлены в таблицах 3.3 и 3.4, а также на рисунке 3.2.

Таблица 3.3 – Обоснование начальных условий. Результаты конверсии

№ эксперимента			1	2	3
Ион карбонатного раствора			Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>
Параметр	Усл. обозн.	Ед. изм.			
Влажность	<i>W</i>	%	28,74	39,71	37,23
Масса осадка (воздушно-сухая)	<i>m</i> <sub>ФМ</sub>	г	123,99	77,17	49,09
Объем сульфатного раствора	<i>V</i> <sub>СР</sub>	см <sup>3</sup>	245,0	258,0	260,0
Выход фильтрата от объема КР	<i>Q</i> <sub>СР</sub>	%	81,67	86,00	86,67
Выход осадка от массы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Q</i> <sub>ФМ</sub>	%	76,22	64,00	65,01
Остаточное содержание серы в осадке	<i>C</i> <sub>S</sub>	%	1,235	0,691	0,407
Степень превращения $\text{CaCO}_3$	<i>E</i>	%	93,37	96,29	97,82
Крупность осадка	<i>D</i> <sub>50</sub>	мкм	5,97	4,49	5,53
	<i>D</i> <sub>90</sub>	мкм	25,20	19,50	17,60

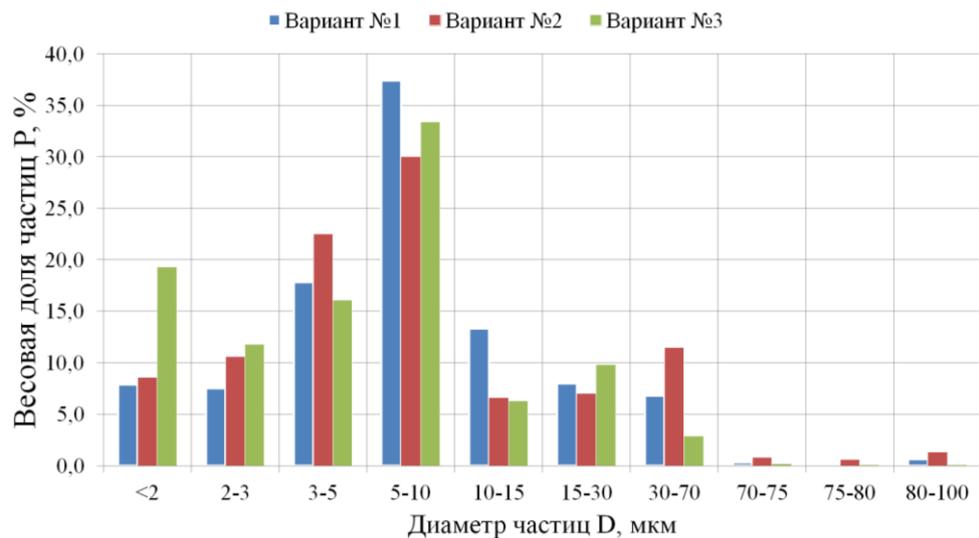


Рисунок 3.2 – Крупность осадка  $\text{CaCO}_3$ , получаемого по условиям существующих технических решений карбонатной конверсии

Выход фильтрата от исходного объема карбонатного раствора (КР) и выход осадка от массы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуется достаточно высокими показателями – не менее **81 %** и **64 %** соответственно. Однако в дальнейшем необходимо проведение дополнительных исследований как фильтрата, так и осадка, с целью уточнить материальный баланс конверсии.

Следует отметить, что остаточное содержание серы в осадке связано с неполным разложением  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его частичным переходом в осадок, что напрямую зависит от отношения Ж:Т и концентрации КР. Тем не менее, данный показатель не превышает **1,3 %**, что говорит о достаточно высокой чистоте получаемого  $\text{CaCO}_3$  ( $E \geq 93,37 \%$ ).

Пульпа после конверсии, направляемая на фильтрацию, является влажной, для нее характерна текучесть; осадок после фильтрации представляет собой мокрую пульпу (влажность 40-20 %) и текучестью не обладает.

Исследование осадка путем лазерной дифракции показало, что крупность ФМ составляет от **0,2** до **100 мкм** (рисунок 3.2). При этом 90 % осадка составляют частицы размером не более **25,2 мкм** ( $D_{90} \leq 25,2 \text{ мкм}$ ), 50 % – размером не более **5,97 мкм** ( $D_{50} \leq 5,97 \text{ мкм}$ ) (таблица 3.3). Результаты электронной микроскопии также демонстрируют, что истинный

размер частиц осадка не более 5 мкм даже при наличии агрегатов более 200 мкм (рисунок 3.3). Все это подтверждает ранее упомянутую проблему мелкодисперсности получаемого данным способом  $\text{CaCO}_3$ .

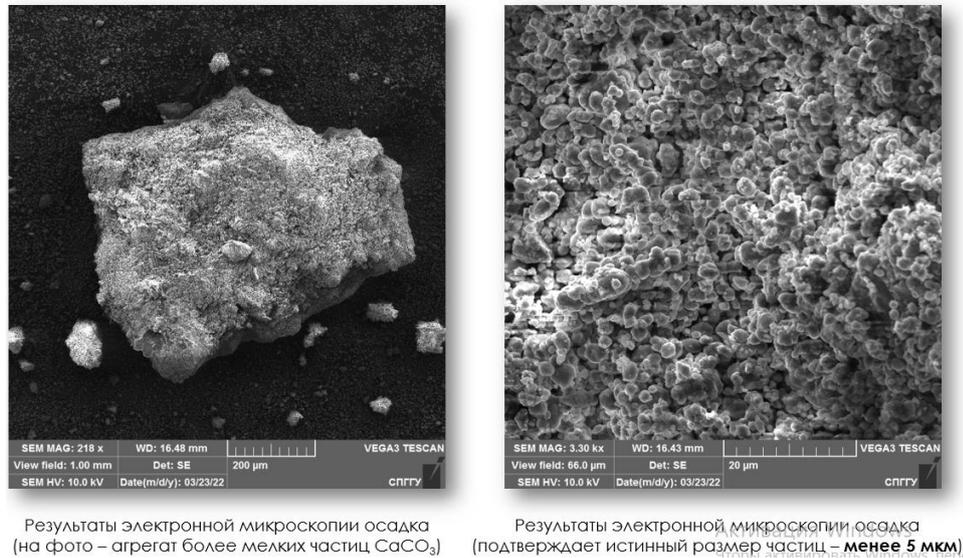


Рисунок 3.3 – Результаты электронной микроскопии осадка

В рамках проведенных экспериментов установлено, что пульпы после конверсии с использованием растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  относятся к легкофильтруемым ( $w_F \geq 1,56 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$ ), а при использовании  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – к труднофильтруемым ( $w_F = 1,37 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$ ) (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Обоснование начальных условий. Результаты оценки скорости фильтрации

№ эксперимента			1	2	3
Ион КР			Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>
Параметр	Усл. обозн.	Ед. изм.			
Объем промывных вод	$V_{np}$	см <sup>3</sup>	300,0	380,0	300,0
Температура промывных вод	$T$	°С	70,0	75,0	90,0
Время фильтрации	$\tau$	сек	109,0	90,0	124,0
Толщина осадка на фильтре	$h_{oc}$	м	0,008	0,008	0,007
Площадь фильтра	$F$	м <sup>2</sup>	0,00636		
Объем осадка	$V_{oc}$	м <sup>3</sup>	0,00005	0,00005	0,00004
Давление вакуумного насоса	$P$	кПа	99,0		
Скорость фильтрации	$w_F$	$\frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$	1,56	2,39	1,37
	$w_V$	с <sup>-1</sup>	0,05	0,08	0,05

Наибольшую эффективность по совокупности значимых показателей (выход осадка, скорость фильтрации, крупность) демонстрирует вариант с использованием раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по эксперименту № 1, наименьшую – раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  по эксперименту № 3. По этой причине дальнейшие эксперименты выполнены с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

На основании проведенных предварительных экспериментов установлено, что поиск эффективных параметров карбонатной конверсии ФГ с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  должен проводиться с учетом следующих базовых диапазонов: концентрация карбонатного раствора:  $C_{кр} \geq 200$  г/дм<sup>3</sup>; температура:  $T \geq 40^\circ\text{C}$ ; продолжительность контакта фаз:  $\tau \geq 30$  мин;  $\text{Ж:Т} = \geq 2$ .

Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования направлены на поиск и выбор параметров реакции, которые позволят регулировать крупность частиц ФМ в сторону увеличения без потерь эффективности утилизации ФГ.

### 3.3 Оценка влияния условий процесса на характеристики продуктов

#### 3.3.1 Стехиометрический расчет

Перед проведением экспериментальных исследований выполнен теоретический стехиометрический анализ процесса карбонатной конверсии  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по реакции (3.3) с целью оценить влияние основных условий на стехиометрию реакции, а именно: концентрации карбонатного раствора и массового отношения Ж:Т.



Стехиометрический расчет позволяет выявить совокупность указанных условий конверсии, обеспечивающих избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , исключительно при котором может быть достигнуты максимальные значения как степени превращения, так и выхода целевого продукта ( $\text{CaCO}_3$ ).

Анализ расчетных данных показал, что в рассматриваемых базовых диапазонах ( $C_{KP} \geq 200$  г/дм<sup>3</sup> и  $Ж:Т \geq 2$ ) условие избытка  $Na_2CO_3$  обеспечивает совокупность концентрации  $KP$  и отношения  $Ж:Т$ , представленная на рисунке 3.4.

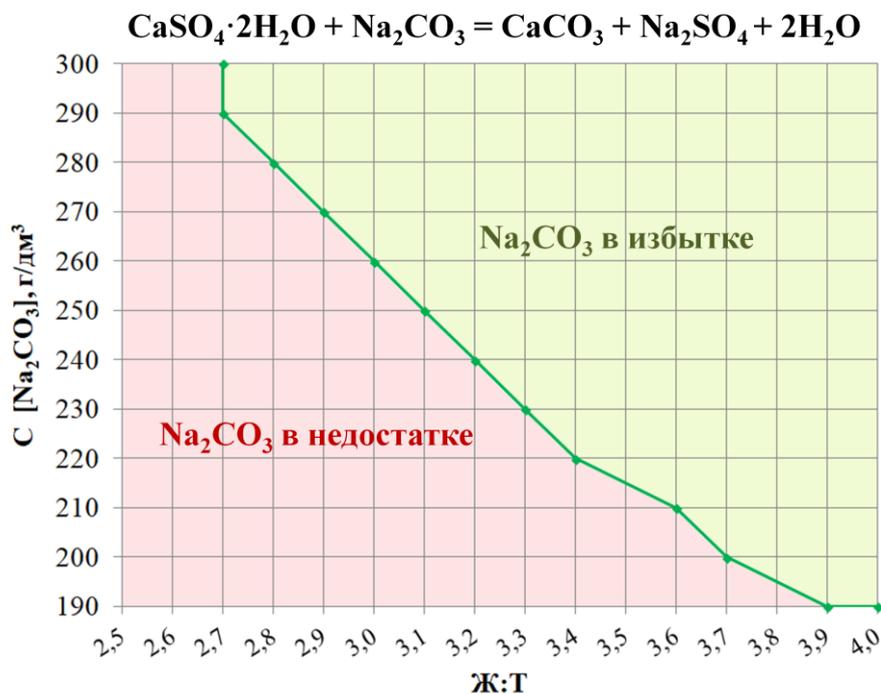


Рисунок 3.4 – Диаграмма избытка-недостатка  $Na_2CO_3$

### 3.3.2 Концентрация карбонатного раствора

Концентрация карбонатного раствора ( $KP$ ) ( $C_{KP}$ ) является одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность конверсии ФГ. Варьирование  $C_{KP}$  позволяет воздействовать на механизм реакции, что, в свою очередь, оказывает влияние на дисперсность и размер получаемых кристаллов  $CaCO_3$ . Более высокая  $C_{KP}$  приводит к увеличению движущей силы реакции, что, в свою очередь, увеличивает скорость конверсии.

Условия проведения конверсии и результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 3.5. На рисунке 3.5 представлены изменения (%) ключевых результирующих параметров конверсии с увеличением  $C_{KP}$ . В качестве условного «0» для дальнейшего сравнения приняты показатели, соответствующие минимальному значению регулируемого условия (концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  200 мг/дм<sup>3</sup>).

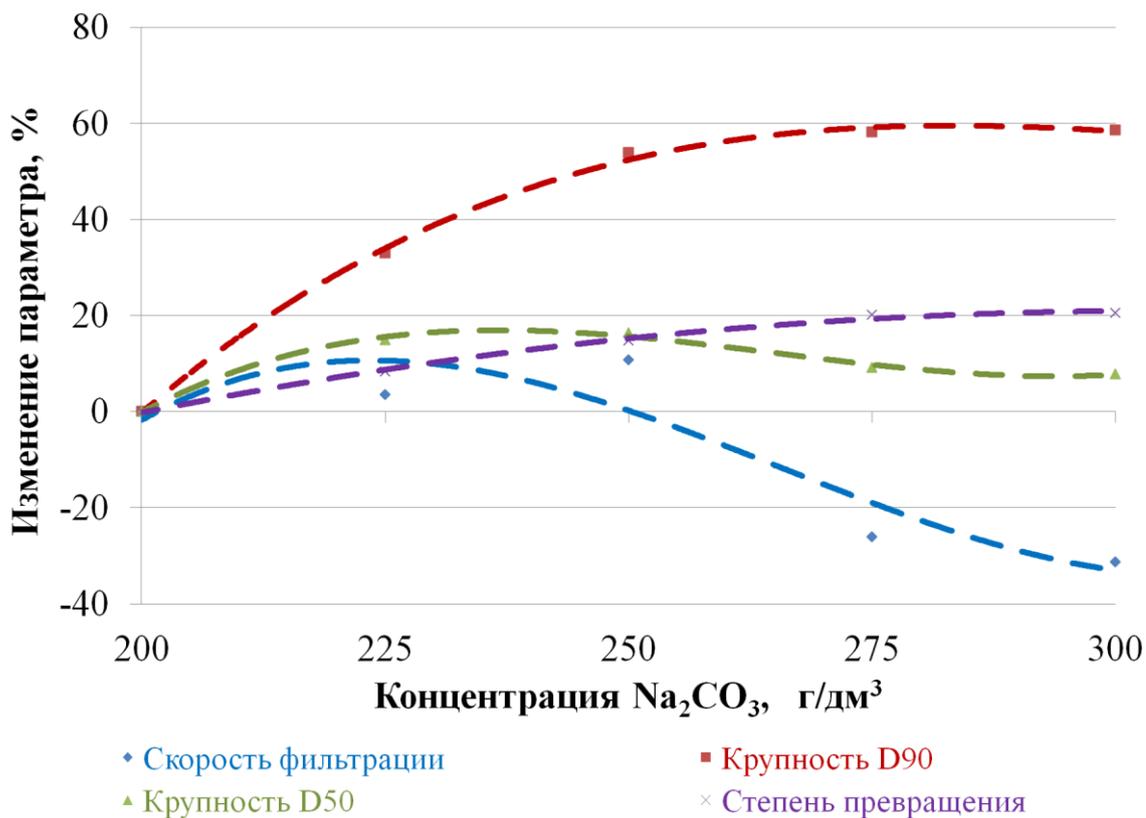


Рисунок 3.5 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на ключевые результирующие параметры конверсии

Результаты экспериментальных исследований показали, что увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  демонстрирует устойчивый рост степени превращения (на 20 % по сравнению с  $C_{KP} = 200$  г/дм<sup>3</sup>) (рисунок 3.5). Степень превращения достигает значений  $E > 97,62$  % при  $C_{KP} = 275$ -300 г/дм<sup>3</sup> (рисунок 3.6).

Таблица 3.5 – Условия и результаты конверсии при изменении концентрации КР

№ эксперимента				1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Условия конверсии	Параметр	Усл. обозн.	Ед. изм.	<u>Регулируемое условие конверсии – <math>C_{КР}</math>, г/дм<sup>3</sup></u>				
	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$C_{КР}$	г/дм <sup>3</sup>	200	225	250	275	300
	Температура	$T$	°С	70				
	Ж : Т	-	ед.	5				
	Продолжительность контакта фаз	$\tau$	мин	60				
	Скорость перемешивания	$\nu$	об/мин	400				
	Реакционный объем КР	$V_{КР}$	см <sup>3</sup>	200,0				
	Плотность КР	$\rho$	г/см <sup>3</sup>	1,19	1,21	1,23	1,25	1,28
Сульфатный раствор	Объем сульфатного раствора	$V_{СР}$	см <sup>3</sup>	187,25	178,00	182,50	179,00	180,00
	Выход сульфатного раствора	$Q_{СР}$	%	93,63	89,00	91,25	89,50	90,00
	рН сульфатного раствора	$pH$	ед. рН	7,95	8,90	8,35	9,90	10,30
Осадок	Масса осадка (влажного)	$m$	г	68,45	62,90	71,11	65,54	66,66
	Масса осадка (воздушно-сухого)	$m_{фг}$	г	41,96	38,00	42,87	38,37	39,24
	Влажность осадка	$W$	%	38,73	39,89	39,66	41,58	41,39
	Выход осадка	$Q_{фм}$	%	61,87	78,56	60,90	76,48	76,84
	Крупность	$D_{50}$	мкм	6,923	7,960	8,063	7,560	7,467
		$D_{90}$	мкм	19,20	25,53	29,55	30,37	30,45
	Содержание S в осадке	$C_S$	%	3,50	1,58	1,27	0,44	0,39
Степень превращения CaCO <sub>3</sub>	$E$	%	81,21	88,05	93,18	97,62	97,91	

Продолжение таблицы 3.5

№ эксперимента				1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Фильтруемость	Объем промывных вод	$V_{np}$	см <sup>3</sup>	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
	Время фильтрации	$\tau$	сек	73,50	82,00	68,00	106,00	116,33
	Толщина осадка на фильтре	$h_{oc}$	м	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
	Диаметр фильтра	$D$	м	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10
	Площадь фильтра	$F$	м <sup>2</sup>	0,0095	0,0085	0,0095	0,0085	0,0085
	Объем осадка	$V_{oc}$	м <sup>3</sup>	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004
	Скорость фильтрации	$w_F$	$\frac{м^3}{м^2 \cdot час}$	1,033	1,145	1,145	0,831	0,768
		$w_V$	с <sup>-1</sup>	0,072	0,074	0,079	0,053	0,049

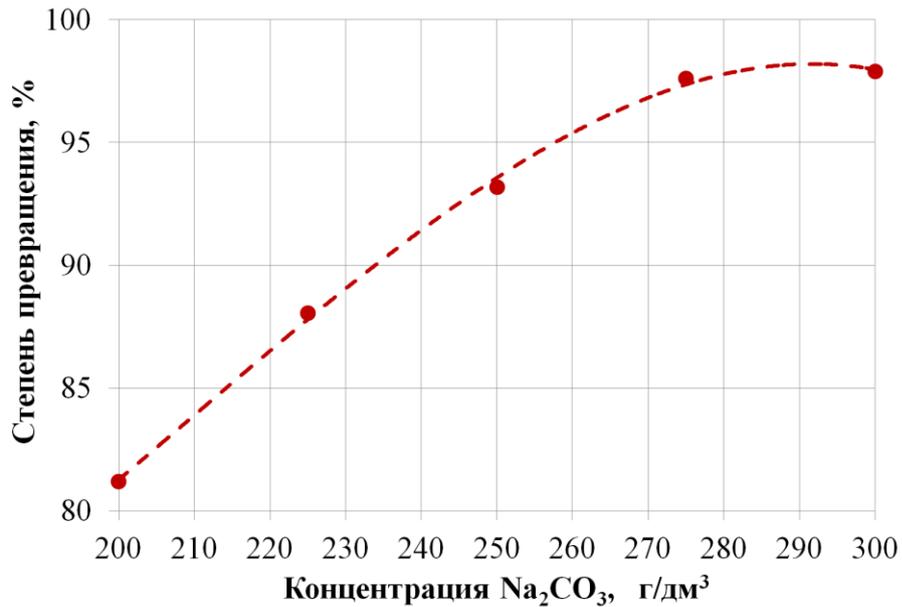


Рисунок 3.6 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Следует отметить, что при  $C_{KP} > 250$  г/дм<sup>3</sup> наблюдается снижение скорости фильтрации пульпы на 30 % ( $w_V < 0,079$  с<sup>-1</sup>) (рисунки 3.5 и 3.7).

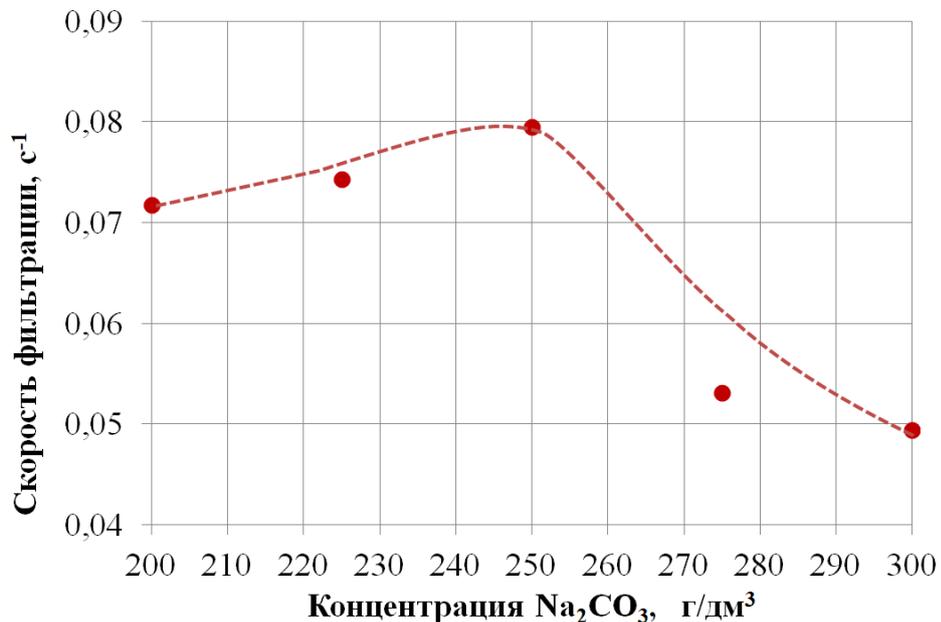


Рисунок 3.7 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на скорость фильтрации пульпы  $\text{CaCO}_3$

Увеличение  $C_{KP}$  с 200 до 275 г/дм<sup>3</sup> приводит к росту  $D_{90}$  на 60 % ( $D_{90} = 19,20-31,37$  мкм), однако при дальнейшем повышении  $C_{KP} > 275$  г/дм<sup>3</sup> наблюдается снижение размера частиц  $\text{CaCO}_3$  на 20 % ( $D_{90} = 26,45$  мкм) (рисунки 3.5, 3.8 и 3.9).

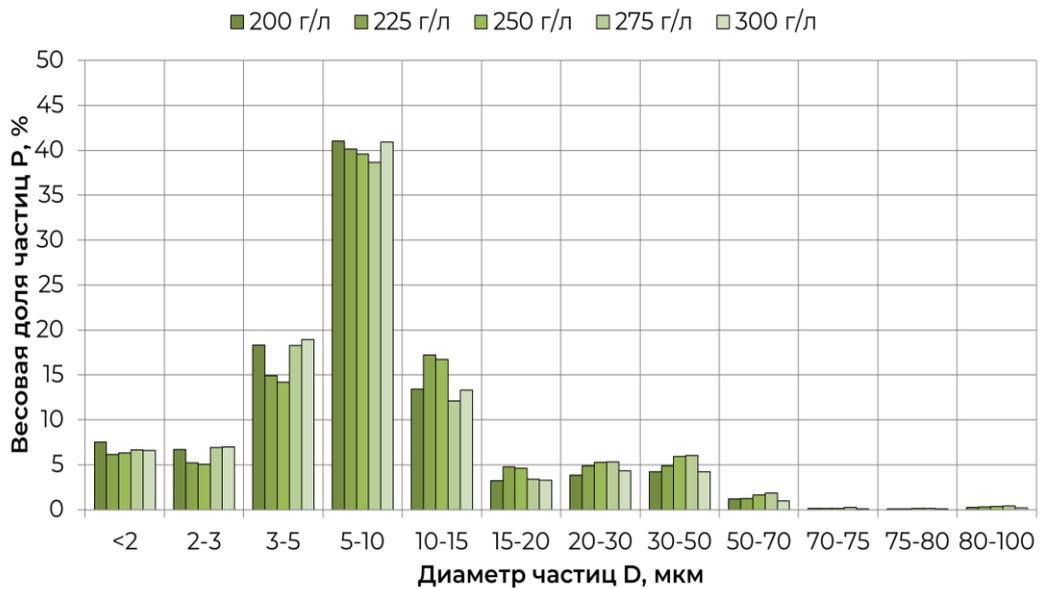


Рисунок 3.8 – Распределение размеров частиц  $\text{CaCO}_3$  с изменением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Учитывая совокупность значимых параметров конверсии, использование  $C_{KP} = 250-275$  г/дм<sup>3</sup> позволит достичь наибольшей эффективности конверсии с точки зрения как степени превращения, так и крупности  $\text{CaCO}_3$ . При этом рН сульфатного раствора составит 8,35-9,90, что делает необходимым промывку осадка после этапа фильтрации. Выход ФМ при этом составит 0,61-0,77 т на 1 т ФГ при  $E \geq 93,18-97,62$  %.

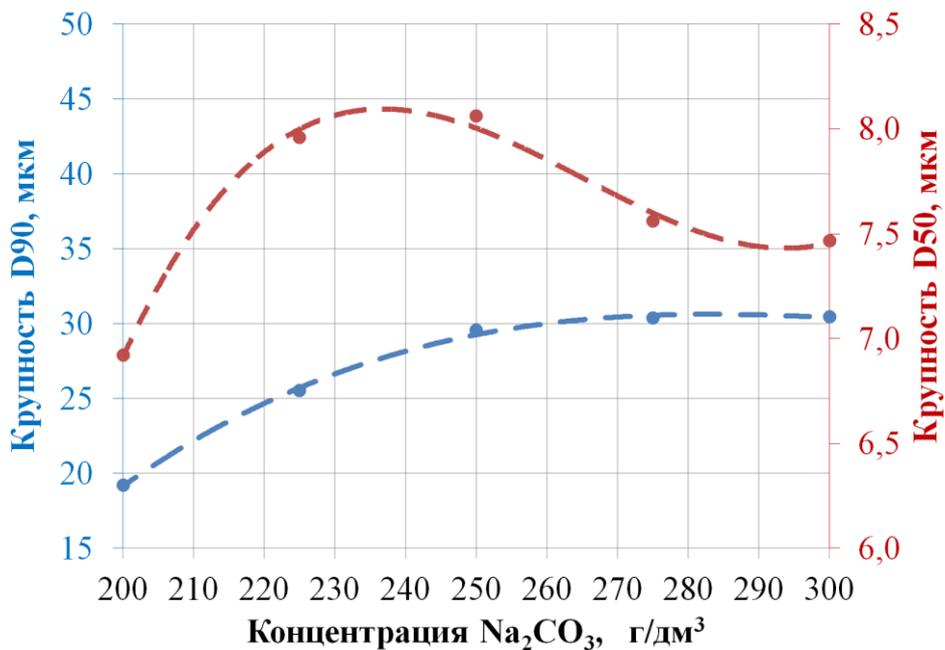


Рисунок 3.9 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

### 3.3.3 Температура конверсии

Температура карбонатной конверсии ФГ является одним из ключевых факторов, оказывающих определяющее влияние на механизм протекания реакции. Поскольку с термодинамической точки зрения получение  $\text{CaCO}_3$  из ФГ в присутствии карбонат-иона является самопроизвольным процессом, который протекает эндотермически либо со слабым тепловыделением, увеличение температуры будет смещать равновесие в сторону продуктов в соответствии с принципом Ле Шателье.

Условия проведения конверсии и результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 3.6. На рисунке 3.10 представлены изменения (%) ключевых результирующих параметров конверсии с увеличением температуры. В качестве условного «0» для дальнейшего сравнения приняты показатели, соответствующие минимальному значению регулируемого условия ( $T = 40^\circ\text{C}$ ).

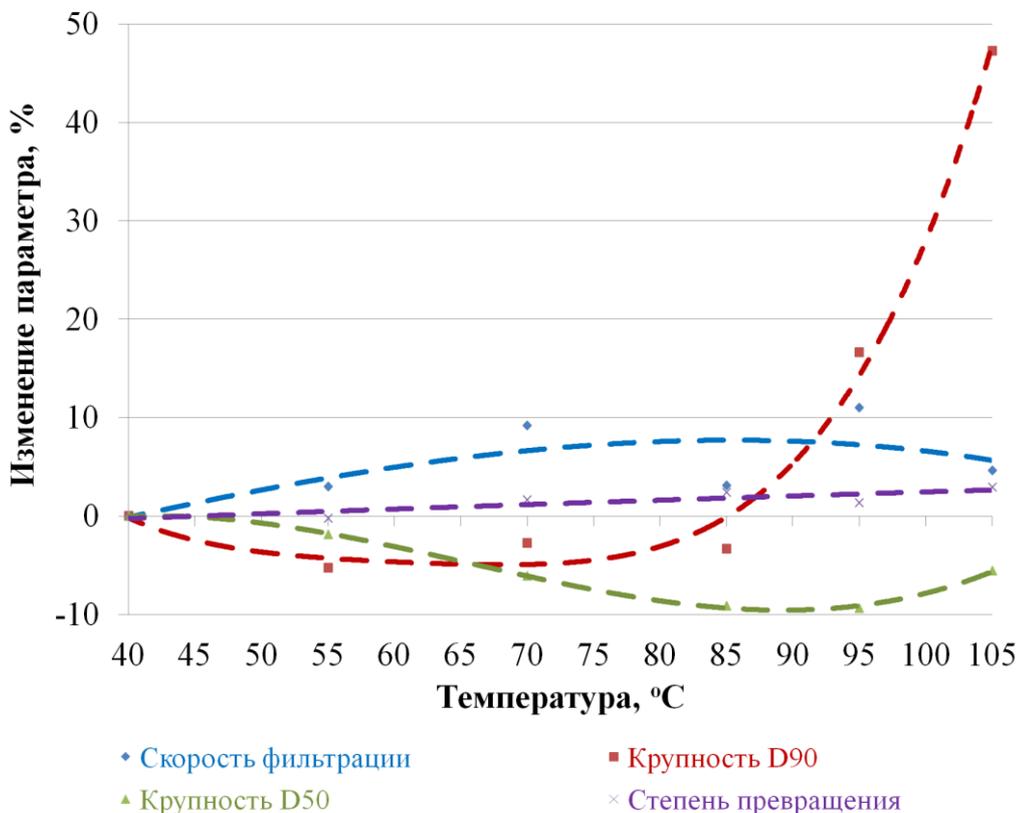


Рисунок 3.10 – Влияние температуры на ключевые результирующие параметры конверсии

Таблица 3.6 – Условия и результаты конверсии при изменении температуры

№ эксперимента				2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	
Условия конверсии	Параметр	Усл. обозн.	Ед. изм.	<u>Регулируемое условие конверсии – Т, °С</u>						
	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$C_{KP}$	г/дм <sup>3</sup>	250						
	Температура	$T$	°С	40	55	70	85	95	105	
	Ж : Т	-	ед.	5						
	Продолжительность контакта фаз	$\tau$	мин	60						
	Скорость перемешивания	$\nu$	об/мин	400						
	Реакционный объем КР	$V_{KP}$	см <sup>3</sup>	200,0						
	Плотность КР	$\rho$	г/см <sup>3</sup>	1,23						
Сульфатный раствор	Объем сульфатного раствора	$V_{CP}$	см <sup>3</sup>	180,25	180,50	180,00	176,25	178,00	180,00	
	Выход сульфатного раствора	$Q_{CP}$	%	90,13	90,25	90,00	88,13	89,00	90,00	
	рН сульфатного раствора	$pH$	ед. рН	8,35	8,45	10,20	8,70	8,75	11,20	
Осадок	Масса осадка (влажного)	$m$	г	71,16	70,89	65,73	70,13	63,30	39,50	
	Масса осадка (воздушно-сухого)	$m_{ФГ}$	г	42,81	42,86	38,63	42,26	41,86	8,23	
	Влажность осадка	$W$	%	39,72	39,40	41,34	39,70	33,79	37,47	
	Выход осадка	$Q_{Фм}$	%	60,81	60,89	78,39	60,03	84,96	60,16	
	Крупность		$D_{50}$	мкм	7,68	7,54	7,21	6,98	6,96	7,25
			$D_{90}$	мкм	25,80	24,45	25,10	24,95	30,10	38,00
	Содержание S в осадке	$C_S$	%	1,18	1,22	0,89	0,76	0,94	0,66	
Степень превращения CaCO <sub>3</sub>	$E$	%	93,69	93,48	95,24	95,95	94,98	96,46		

Продолжение таблицы 3.6

№ эксперимента				2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Фильтруемость	Объем промывных вод	$V_{np}$	см <sup>3</sup>	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
	Время фильтрации	$\tau$	сек	80,50	79,00	90,67	78,00	72,00	61,00
	Толщина осадка на фильтре	$h_{oc}$	м	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005
	Диаметр фильтра	$D$	м	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,11
	Площадь фильтра	$F$	м <sup>2</sup>	0,0095	0,0095	0,0085	0,0095	0,0095	0,0095
	Объем осадка	$V_{oc}$	м <sup>3</sup>	0,00004	0,00004	0,00003	0,00004	0,00004	0,00005
	Скорость фильтрации	$w_F$	$\frac{м^3}{м^2 \cdot час}$	0,949	0,978	1,037	0,882	1,077	0,861
$w_V$		с <sup>-1</sup>	0,066	0,068	0,072	0,068	0,073	0,069	

Повышение температуры способствует росту степени превращения, которая тем не менее, изменяется незначительно (в пределах 3 %) (рисунок 3.10) и достигает максимального значения  $E = 96,46\%$  при  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.11).

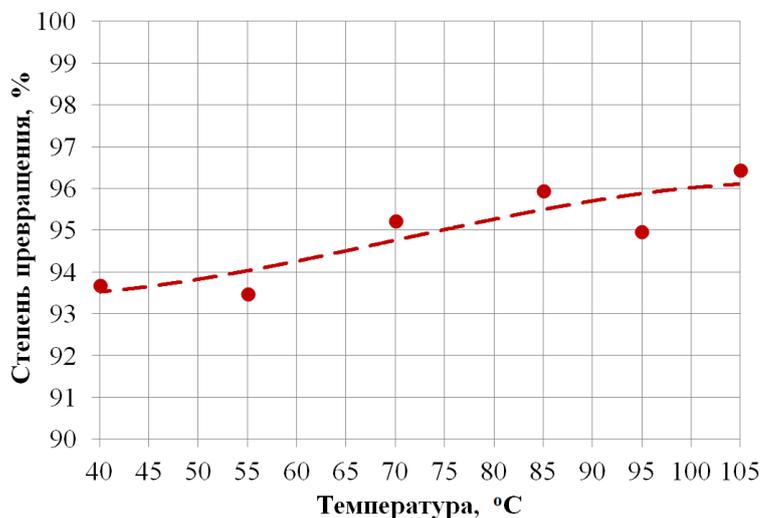


Рисунок 3.11 – Влияние температуры конверсии на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Распределение частиц осадка по крупности демонстрирует значительное увеличение доли частиц  $> 30\text{ мкм}$  при высоких температурах ( $95\text{-}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (рисунок 3.12), что приводит к достижению  $D_{90} \geq 25,1\text{ мкм}$  в указанном диапазоне и соответствует увеличению данного показателя на 40-50 % по сравнению с результатами при температурах  $40\text{-}85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунки 3.10 и 3.13).

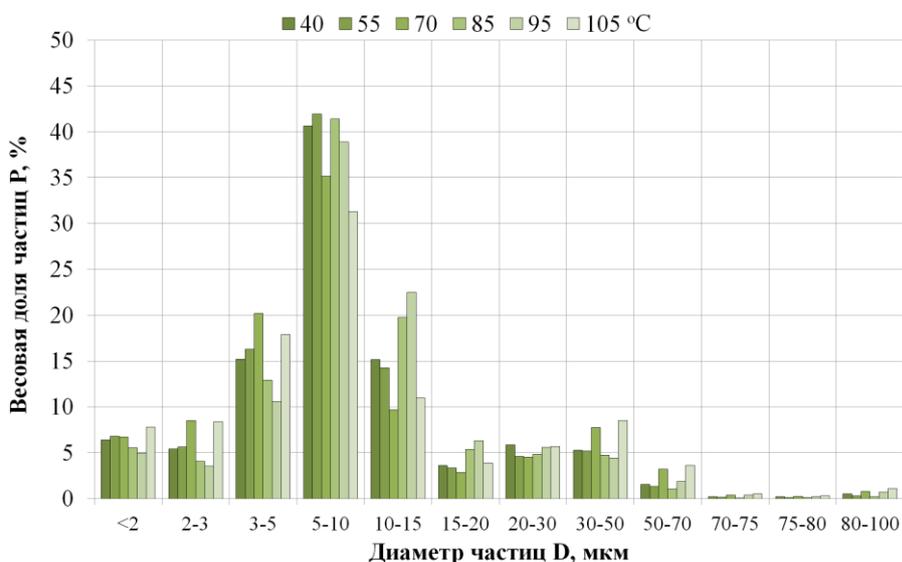


Рисунок 3.12 – Распределение размеров частиц  $\text{CaCO}_3$  с изменением температуры конверсии

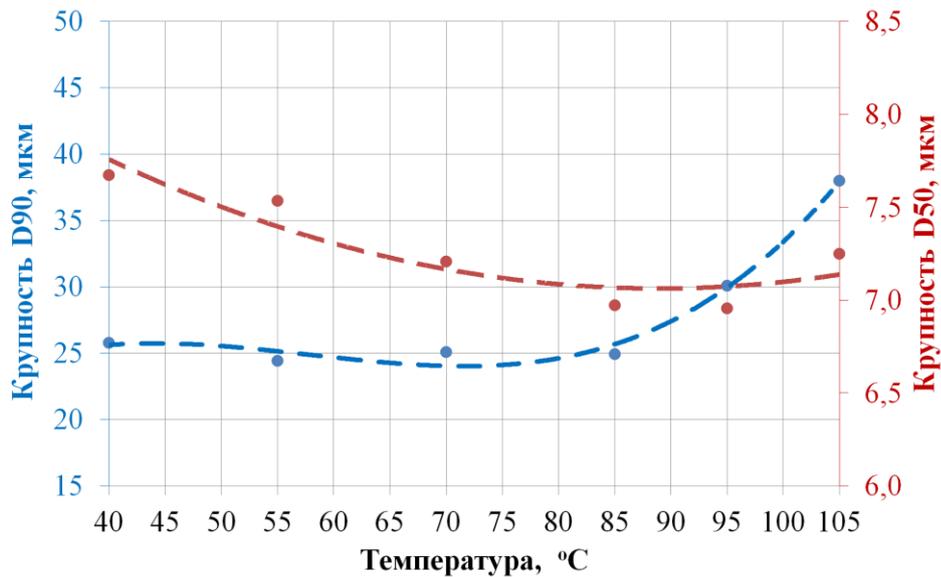


Рисунок 3.13 – Влияние температуры конверсии на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

Скорость фильтрации пульпы в рассматриваемом диапазоне изменяется незначительно, но имеет тенденцию к росту до 11 % (рисунок 3.10) с увеличением температуры до  $w_V = 0,073\text{c}^{-1}$  при  $105\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3.14).

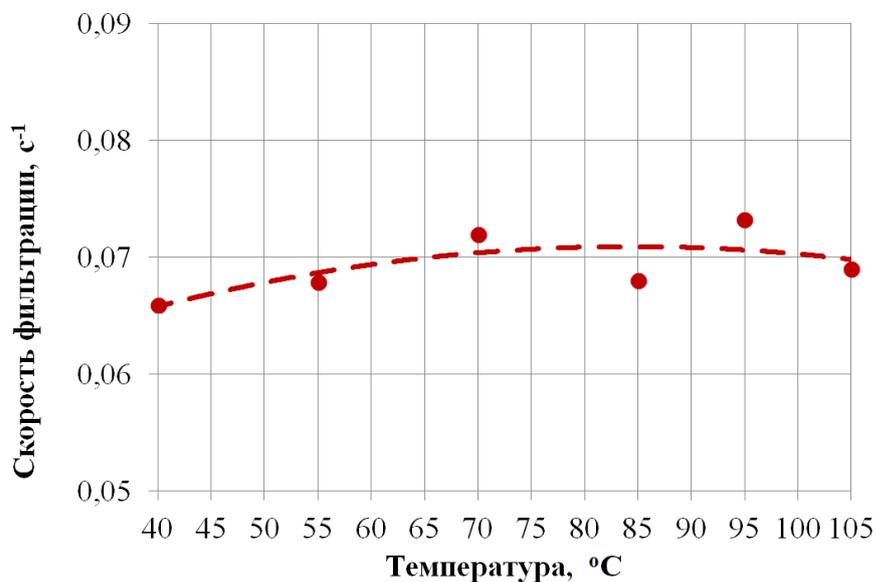


Рисунок 3.14 – Влияние температуры конверсии на скорость фильтрации пульпы  $\text{CaCO}_3$

Таким образом, наиболее рациональный температурный диапазон для проведения карбонатной конверсии ФГ составляет **90-105 °C**. В этом интервале достигается  $E \geq 94,98\%$  при  $D90 \geq 25,1$  мкм, что является

наиболее важным с точки зрения эффективности и качества конечного продукта. Выход ФМ при этом составляет 0,60-0,85 т на 1 т ФГ.

### 3.3.4 Отношение жидкой и твердой фаз

Учет отношения жидкой и твердой фаз по массе (Ж:Т) является важным фактором при рассмотрении карбонатной конверсии ФГ, поскольку это соотношение влияет на скорость и полноту протекания данного процесса. Увеличение Ж:Т способствует более полному протеканию реакции за счет улучшения массообмена и доступности реагентов, что приводит к росту степени конверсии.

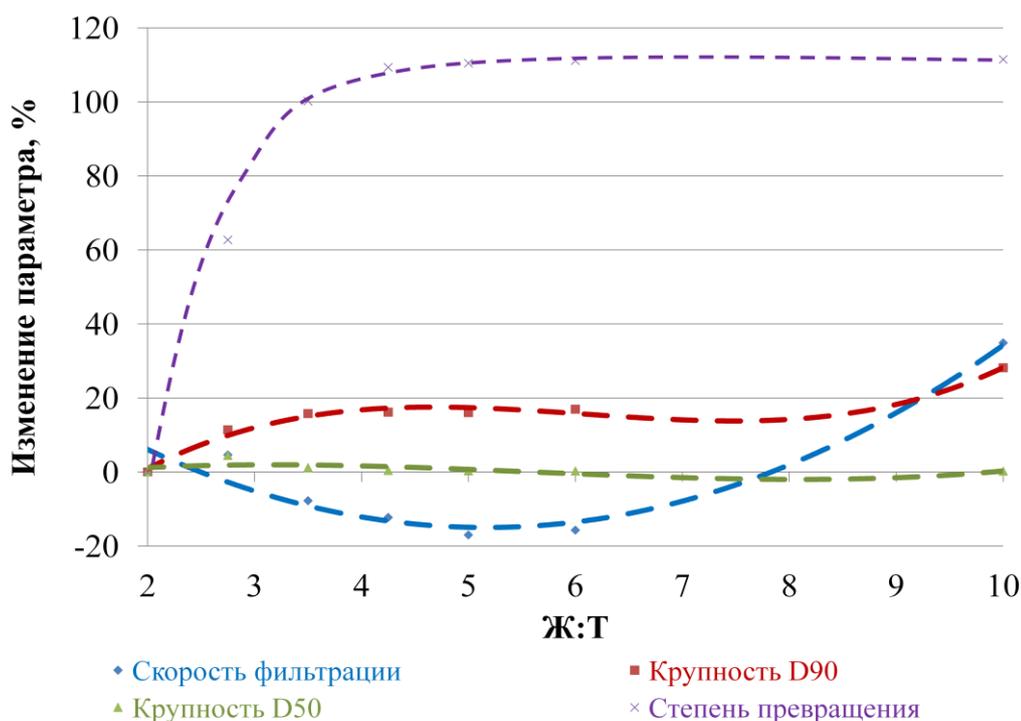


Рисунок 3.15 – Влияние Ж:Т на ключевые результирующие параметры конверсии

Условия проведения конверсии и результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 3.7. На рисунке 3.15 представлены изменения (%) ключевых результирующих параметров конверсии с увеличением Ж:Т. В качестве условного «0» для дальнейшего сравнения приняты показатели, соответствующие минимальному значению регулируемого условия (Ж:Т = 2).

Таблица 3.7 – Условия и результаты конверсии при изменении Ж:Т

№ эксперимента				3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	
Условия конверсии	Параметр	Усл. обозн.	Ед. изм.	<u>Регулируемое условие конверсии – Ж : Т</u>							
	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$C_{KP}$	г/дм <sup>3</sup>	250							
	Температура	$T$	°С	70							
	Ж : Т	-	ед.	2	2,75	3,5	4,25	5	6	10	
	Продолжительность контакта фаз	$\tau$	мин	60							
	Скорость перемешивания	$\nu$	об/мин	400							
	Реакционный объем КР	$V_{KP}$	см <sup>3</sup>	200,0							
	Плотность КР	$\rho$	г/см <sup>3</sup>	1,23							
Сульфатный раствор	Объем сульфатного раствора	$V_{CP}$	см <sup>3</sup>	166,50	175,00	181,00	185,50	183,67	188,00	189,00	
	Выход сульфатного раствора	$Q_{CP}$	%	83,25	87,50	90,50	92,75	91,83	94,00	94,50	
	рН сульфатного раствора	$pH$	ед. рН	7,80	8,05	8,55	9,65	10,43	11,30	11,40	
Осадок	Масса осадка (влажного)	$m$	г	144,65	96,43	66,75	60,70	52,40	40,40	25,10	
	Масса осадка (воздушно-сухого)	$m_{\PhiГ}$	г	89,12	57,42	42,40	34,66	29,56	24,70	14,80	
	Влажность осадка	$W$	%	38,37	40,46	35,93	42,89	41,74	38,86	41,04	
	Выход осадка	$Q_{\Phiм}$	%	72,35	64,09	60,24	59,78	60,00	60,16	60,07	
	Крупность		$D_{50}$	мкм	6,180	6,885	7,155	7,180	7,173	7,230	7,920
			$D_{90}$	мкм	24,35	30,15	31,45	34,60	35,77	35,90	42,60
	Содержание S в осадке	$C_S$	%	9,93	4,47	1,21	0,42	0,32	0,26	0,23	
Степень превращения CaCO <sub>3</sub>	$E$	%	46,71	76,00	93,50	97,77	98,28	98,60	98,77		

Продолжение таблицы 3.7

№ эксперимента				3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7
Фильтруемость	Объем промывных вод	$V_{пр}$	см <sup>3</sup>	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
	Время фильтрации	$\tau$	сек	68,50	69,00	64,00	93,50	99,00	96,00	60,00
	Толщина осадка на фильтре	$h_{ос}$	м	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004	0,004
	Диаметр фильтра	$D$	м	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,11
	Площадь фильтра	$F$	м <sup>2</sup>	0,0095	0,0095	0,0095	0,0085	0,0085	0,0095	0,0095
	Объем осадка	$V_{ос}$	м <sup>3</sup>	0,00006	0,00006	0,00006	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004
	Скорость фильтрации	$w_F$	$\frac{м^3}{м^2 \cdot час}$	1,109	1,677	1,208	1,001	0,932	0,789	1,263
$w_V$		с <sup>-1</sup>	0,065	0,068	0,060	0,057	0,054	0,055	0,088	

Установленная ранее по результатам стехиометрического расчета необходимость проведения конверсии в условиях избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Ж:Т} > 3$ ) экспериментально подтверждена данными о степени превращения  $E = 46,71-76,0\%$  при  $\text{Ж:Т} = 2-2,75$ . Дальнейшее увеличение  $\text{Ж:Т}$  приводит к росту степени превращения на 40-110 % (рисунок 3.15) до значения  $E \geq 93,5\%$  при  $\text{Ж:Т} \geq 3,5$ , с выходом на постоянное значение при  $\text{Ж:Т} = 4,5$  (рисунок 3.16).

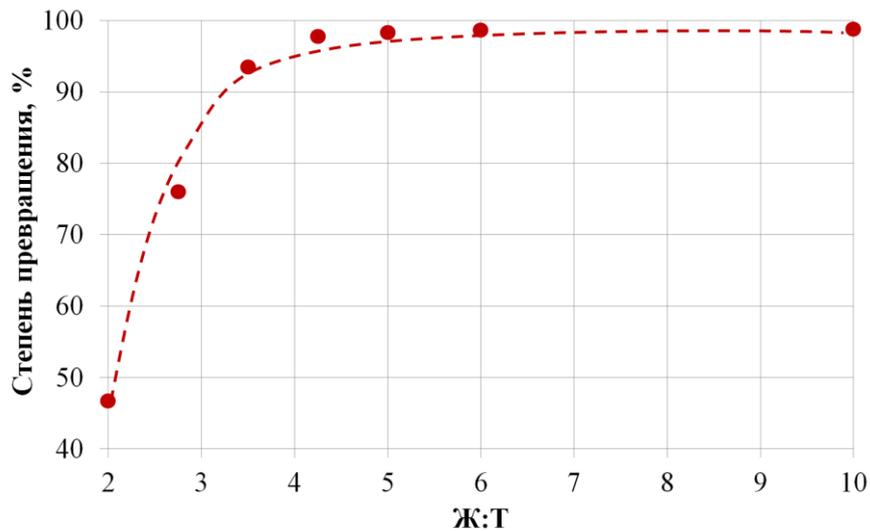


Рисунок 3.16 – Влияние Ж:Т на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Увеличение  $\text{Ж:Т}$  также демонстрирует устойчивый прирост крупности получаемых частиц  $\text{CaCO}_3$  более чем на 20 % (рисунок 3.15) с достижением  $D_{90} = 42,60$  мкм при  $\text{Ж:Т} = 10$  (рисунок 3.17); также при этом наблюдается стабильный прирост доли частиц крупнее 30 мкм (рисунок 3.18).

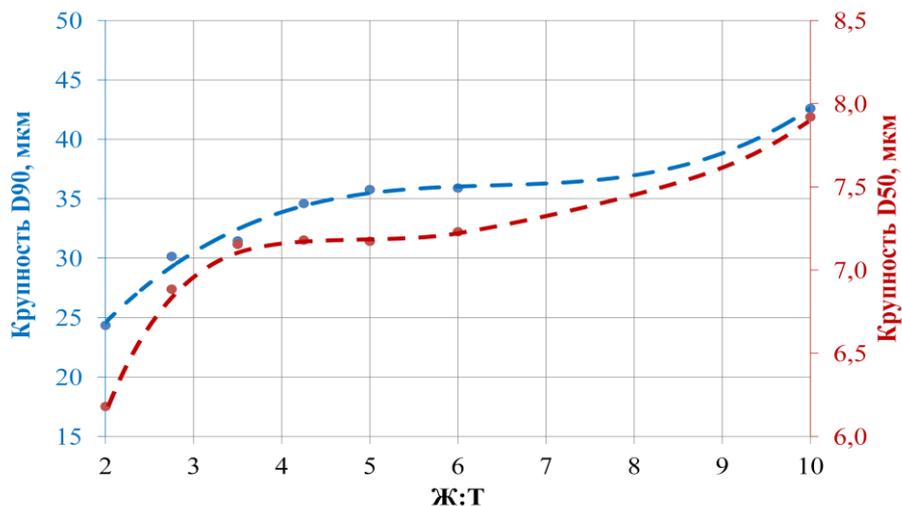


Рисунок 3.17 – Влияние Ж:Т на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

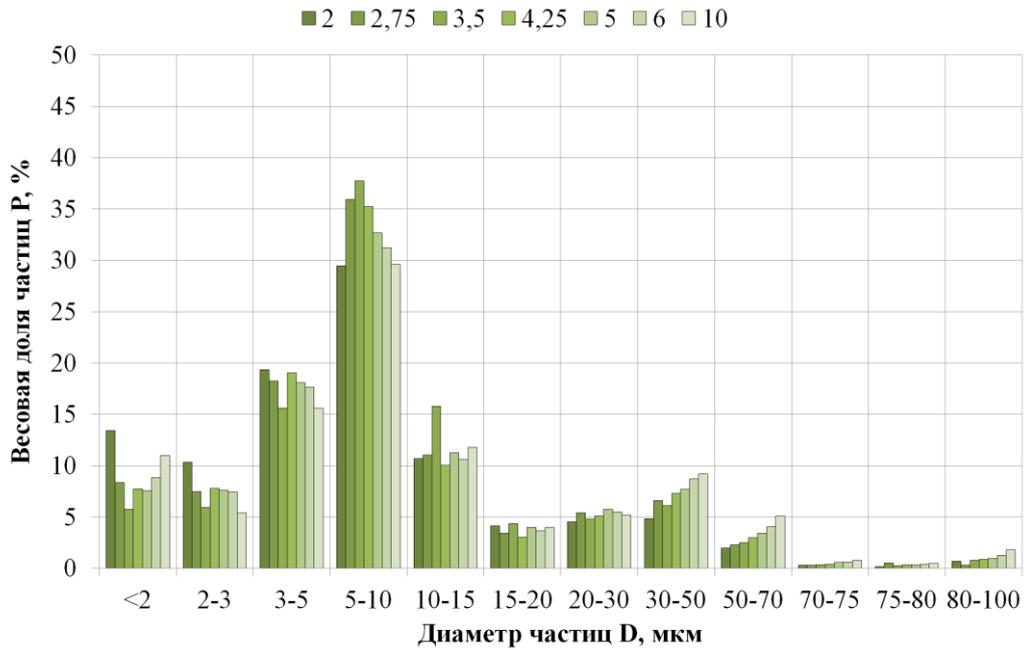


Рисунок 3.18 – Распределение размеров частиц CaCO<sub>3</sub> с изменением Ж:Т

Увеличение крупности CaCO<sub>3</sub> сопровождается также значительным ростом скорости фильтрации пульпы (до 50 % (рисунок 3.15), что соответствует  $w_V = 0,088 \text{ с}^{-1}$  для Ж:Т = 10) при Ж:Т  $\geq 6$ . При этом скорость фильтрации имеет тенденцию к снижению в диапазоне Ж:Т = 2÷5, что может быть связано с возрастанием дисперсности осадка из-за увеличения степени превращения и количества частиц CaCO<sub>3</sub> (рисунок 3.19).

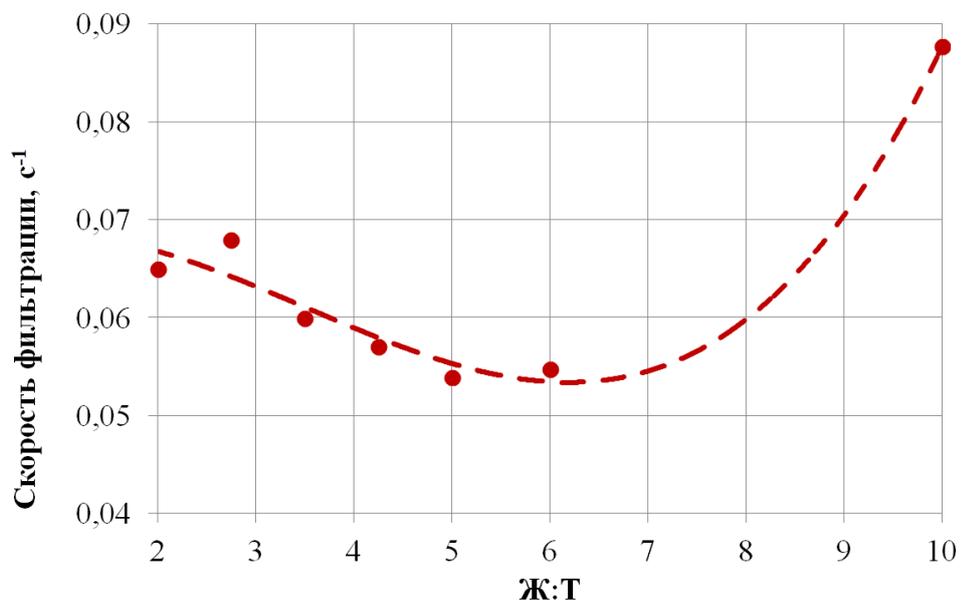


Рисунок 3.19 – Влияние Ж:Т на скорость фильтрации пульпы CaCO<sub>3</sub>

Таким образом, рациональное массовое отношение Ж:Т для проведения конверсии ФГ соответствует **10:1**. В этом интервале достигается высокая степень превращения ( $E = 98,77\%$ ) при увеличенной крупности частиц  $\text{CaCO}_3$  ( $D_{90} = 42,60$  мкм) с выходом ФМ **0,6 т** на 1 т ФГ.

### 3.3.5 Продолжительность контакта фаз

Условия проведения конверсии и результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 3.8. На рисунке 3.20 представлены изменения (%) ключевых результирующих параметров конверсии с увеличением продолжительности контакта фаз. В качестве условного «0» для дальнейшего сравнения приняты показатели, соответствующие минимальному значению регулируемого условия ( $\tau = 30$  мин).

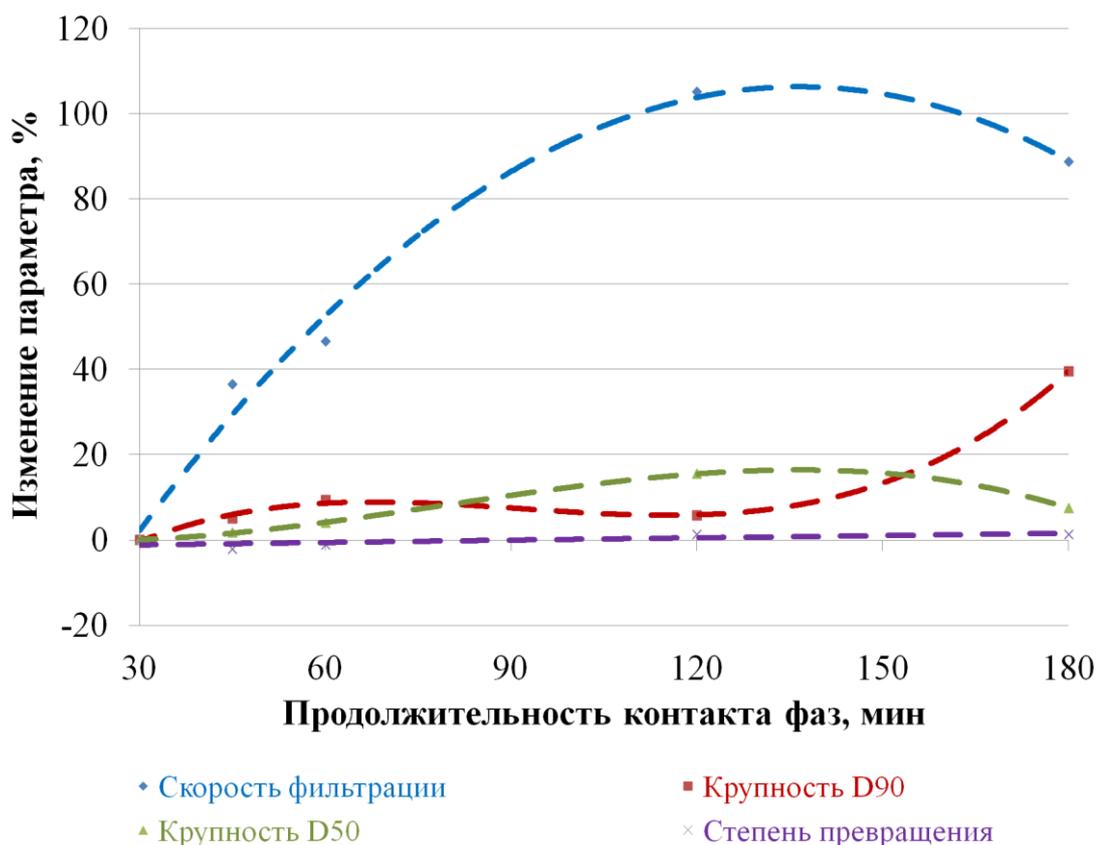


Рисунок 3.20 – Влияние продолжительности контакта фаз на ключевые результирующие параметры конверсии

Таблица 3.8 – Условия и результаты конверсии при изменении продолжительности контакта фаз

№ эксперимента				4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	
Условия конверсии	Параметр	Усл. обозн.	Ед. изм.	<u>Регулируемое условие конверсии – τ, мин</u>					
	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<i>C<sub>KP</sub></i>	г/дм <sup>3</sup>	250					
	Температура	<i>T</i>	°С	70					
	Ж : Т	-	ед.	5					
	Продолжительность контакта фаз	<i>τ</i>	мин	30	45	60	120	180	
	Скорость перемешивания	<i>v</i>	об/мин	400					
	Реакционный объем КР	<i>V<sub>KP</sub></i>	см <sup>3</sup>	200,0					
	Плотность КР	<i>ρ</i>	г/см <sup>3</sup>	1,23					
Сульфатный раствор	Объем сульфатного раствора	<i>V<sub>СР</sub></i>	см <sup>3</sup>	180,00	180,33	178,00	170,00	188,00	
	Выход сульфатного раствора	<i>Q<sub>СР</sub></i>	%	90,00	90,17	89,00	85,00	94,00	
	рН сульфатного раствора	<i>pH</i>	ед. рН	10,43	9,63	9,97	11,00	11,30	
Осадок	Масса осадка (влажного)	<i>m</i>	г	63,50	64,90	68,80	50,70	40,40	
	Масса осадка (воздушно-сухого)	<i>m<sub>фг</sub></i>	г	35,66	38,55	37,89	29,60	24,71	
	Влажность осадка	<i>W</i>	%	43,85	40,65	44,96	41,62	38,84	
	Выход осадка	<i>Q<sub>фм</sub></i>	%	72,37	78,23	76,91	60,07	60,18	
	Крупность		<i>D50</i>	мкм	6,727	6,846	6,997	7,770	7,230
			<i>D90</i>	мкм	30,53	32,07	33,37	32,30	42,60
	Содержание S в осадке	<i>C<sub>S</sub></i>	%	0,88	0,71	0,50	0,27	0,26	
Степень превращения CaCO <sub>3</sub>	<i>E</i>	%	95,29	96,21	97,32	98,55	98,60		

Продолжение таблицы 3.8

№ эксперимента				4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
Фильтруемость	Объем промывных вод	$V_{np}$	см <sup>3</sup>	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
	Время фильтрации	$\tau$	сек	180,00	132,00	123,00	99,33	90,33
	Толщина осадка на фильтре	$h_{oc}$	м	0,005	0,004	0,004	0,005	0,004
	Диаметр фильтра	$D$	м	0,10	0,10	0,10	0,09	0,11
	Площадь фильтра	$F$	м <sup>2</sup>	0,0074	0,0085	0,0085	0,0064	0,0095
	Объем осадка	$V_{oc}$	м <sup>3</sup>	0,00004	0,00004	0,00004	0,00003	0,00004
	Скорость фильтрации	$w_F$	$\frac{м^3}{м^2 \cdot час}$	0,421	0,857	0,799	0,972	1,418
$w_V$		с <sup>-1</sup>	0,031	0,042	0,045	0,063	0,058	

Установлено, что изменение продолжительности контакта фаз при  $\tau = 30-180$  мин не оказывает существенного влияния на степень превращения (в пределах 3 %) (рисунок 3.20). В указанном диапазоне  $E \geq 95,2 \%$  и достигает максимального значения  $E \geq 98,55 \%$  при  $\tau = 120-180$  мин (рисунок 3.21). Данный эффект свидетельствует о полном протекании реакции в первые минуты конверсии. Влияние продолжительности контакта фаз на степень превращения в диапазоне  $\tau < 30$  мин рассмотрено в п. 3.4.2.

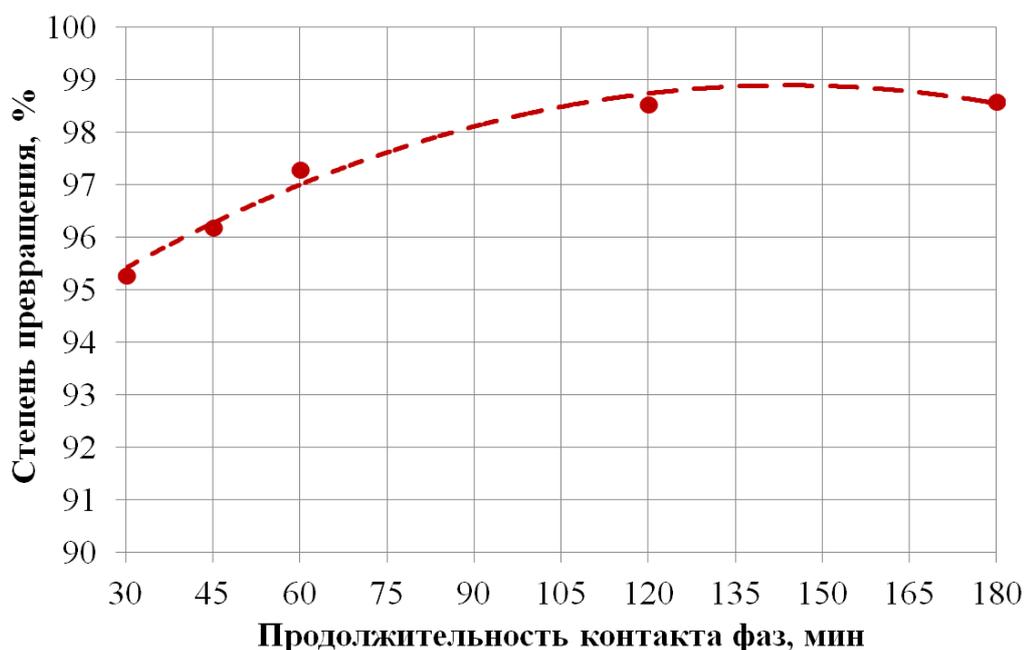


Рисунок 3.21 – Влияние продолжительности контакта фаз на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Более значимое влияние оказывает изменение продолжительности контакта фаз на крупность получаемых частиц  $\text{CaCO}_3$ . Распределение размеров частиц осадка демонстрирует значительный прирост доли наиболее крупных частиц при увеличении  $\tau$  с 60 до 120 и более минут (рисунок 3.22). При этом увеличение  $\tau$  до 180 мин способствует увеличению крупности частиц на 40 % до  $D_{90} = 42,6$  мкм (рисунки 3.20 и 3.23).

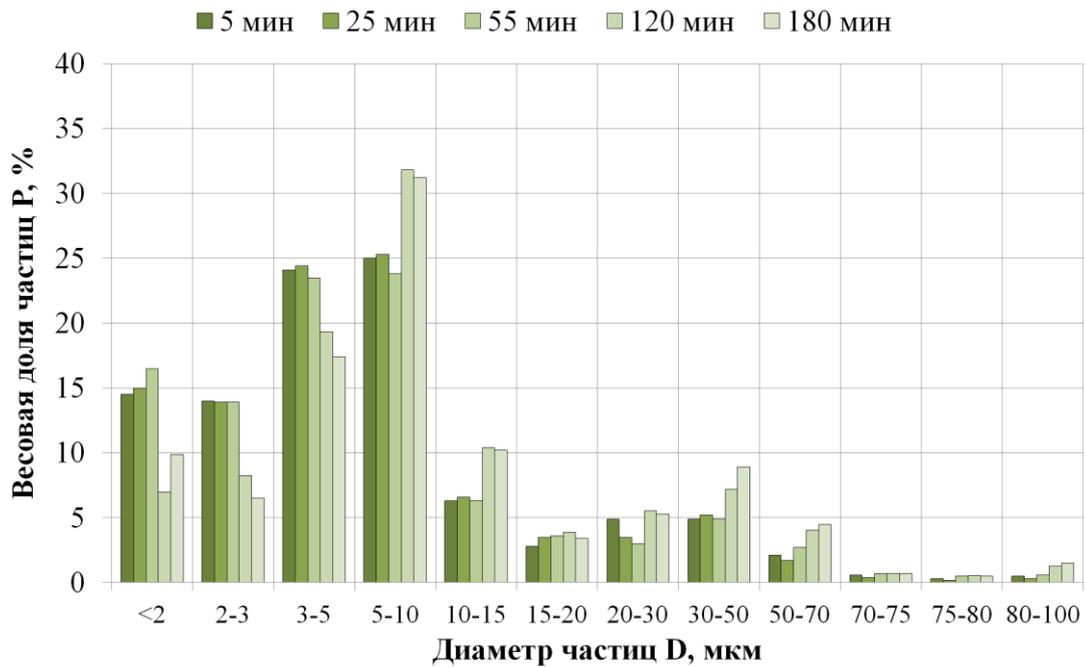


Рисунок 3.22 – Распределение размеров частиц CaCO<sub>3</sub> с изменением продолжительности контакта фаз

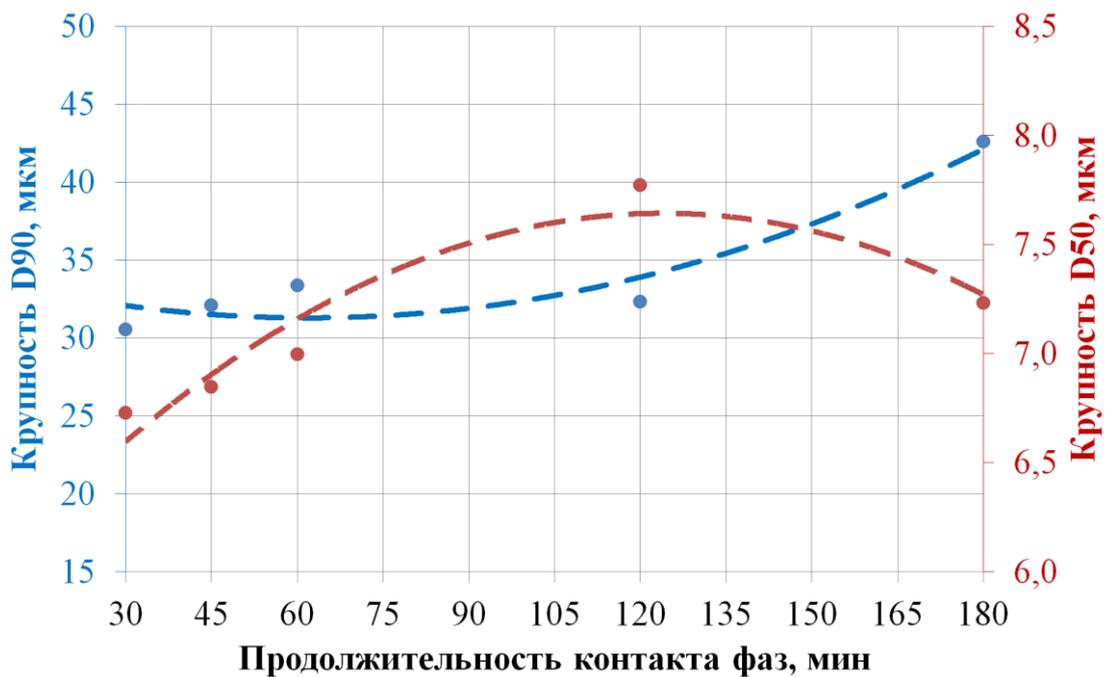


Рисунок 3.23 – Влияние продолжительности контакта фаз на параметры крупности частиц CaCO<sub>3</sub>

Это также положительно сказывается на скорости фильтрации пульпы, которая увеличивается на 90-100 % (рисунок 3.20) – с  $w_V \leq 0,045 \text{ с}^{-1}$  при  $\tau \leq 60$  мин до  $w_V \geq 0,058 \text{ с}^{-1}$  при  $\tau \geq 120$  мин (рисунок 3.24).

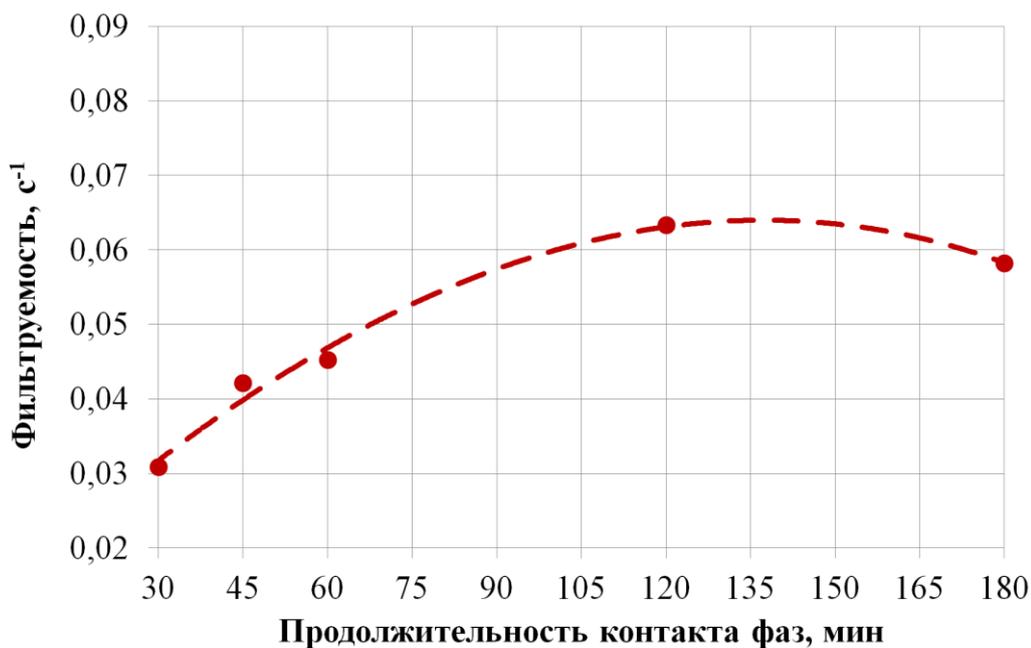


Рисунок 3.24 – Влияние продолжительности контакта фаз на скорость фильтрации пульпы CaCO<sub>3</sub>

Таким образом, продолжительность контакта фаз, которая позволяет обеспечить  $E \geq 98,5\%$  при крупности CaCO<sub>3</sub>  $D_{90} \geq 32,3$  мкм, находится в диапазоне **120-180 мин.** При этом выход ФМ составит **0,6 т** на 1 т ФГ.

### 3.4 Определение кинетических параметров конверсии

#### 3.4.1 Кинетические особенности карбонатной конверсии фосфогипса при низких температурах

Исследование кинетических параметров карбонатной конверсии ФГ имеет важное значение для понимания механизма протекания реакции и оптимизации технологических условий. Определение кинетических характеристик, таких как энергия активации и порядок реакции, позволяет выявить лимитирующую стадию процесса и установить влияние различных факторов на степень превращения ФГ и условия образования CaCO<sub>3</sub>.

В таблице 3.9 представлены сведения о лимитирующей стадии и энергии активации процесса карбонатной конверсии ФГ при использовании различных карбонатных растворов и температурах ниже 80 °С по литературным данным.

Таблица 3.9 – Лимитирующая стадия процесса карбонатной конверсии при низких температурах

Карбонатный раствор	T, °C	Лимитирующая стадия	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Источник
NaOH+CO <sub>2</sub>	25	Внешняя диффузия	н/д	[147]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20–50	Внешняя диффузия	26	[109]
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22-80	Смешанная (внешняя диффузия -> химическая реакция)	28,4	[101]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22-80	Смешанная (внешняя диффузия -> химическая реакция)	37	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40-80	Внешняя диффузия	8,8	[123]

Отмечено, что диффузия ионов Ca<sup>2+</sup> к поверхности частиц гипса, вероятно, определяет лимитирующую стадию реакции [147]. Диффузия растворенного сульфата кальция через жидкую пленку, образующуюся на поверхности твердых частиц гипса, является лимитирующей стадией реакции конверсии [109]. Механизм лимитирующей стадии процесса может быть описан и как смешанная модель – по данным [101], как химическая реакция, так и внешняя диффузия являются лимитирующими стадиями, контролирующими механизм конверсии ФГ с использованием Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Предложенная смешанная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, свидетельствуя о том, что конверсия с использованием (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> также контролируется указанными лимитирующими стадиями [101]. Полученные [123] данные свидетельствуют о том, что исследуемый процесс протекает в диффузионной области, где скорость конверсии ФГ определяется растворением и диффузией CaSO<sub>4</sub> в раствор.

Таким образом, по данным литературного анализа установлено, что при температурных условиях, сопоставимых с обычными (при  $T \leq 60$  °C), карбонатная конверсия ФГ протекает в диффузионном режиме, а наиболее вероятной лимитирующей стадией является внешняя диффузия. При

повышении температуры до 70-80 °С процесс переходит в смешанный режим: внешняя диффузия осложняется собственно химической реакцией. Для увеличения крупности ФМ конверсию следует вести при  $T > 80$  °С, что, вероятно, приведет к переходу процесса в кинетическую область.

### 3.4.2 Кинетические особенности карбонатной конверсии фосфогипса при высоких температурах

Оценка кинетических параметров конверсии при температурах более 80 °С выполнена экспериментально и включает определение порядка, энергии активации и лимитирующей стадии реакции, лежащей в основе процесса карбонизации ФГ.

Порядок реакции как показатель степени концентраций в уравнении закона действующих масс определен графическим (целочисленным) методом путем построения графика, выражающего зависимость различных функций степени превращения  $E$  от  $\tau$ . Чтобы определить порядок, необходимо получить линейную зависимость в соответствующих координатах, которая для реакции I порядка будет описываться уравнением (3.4), для II порядка – уравнением (3.5):

$$y_I = -\ln(1 - E) \quad (3.4)$$

$$y_{II} = \frac{1}{1-E}, \quad (3.5)$$

где  $E$  – степень превращения, д.е.

Конверсия выполнена при следующих условиях:  $T = 80 \div 90 \div 100$  °С;  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 250$  г/дм<sup>3</sup>;  $Ж : Т = 5$ ; скорость перемешивания 350 об/мин;  $\tau = 0,2 \div 25$  мин. В таблице 3.10 представлены оценка влияния продолжительности контакта фаз на степень превращения и результаты вычисления порядка реакции при различных температурах. Для вычисления порядка реакции рассмотрен диапазон  $\tau = 0,2 \div 4$  мин, поскольку дальнейшее увеличение продолжительности контакта фаз не оказывает значительного влияния на степень превращения.

Таблица 3.10 – Зависимость степени превращения от продолжительности конверсии и температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	0,2	1	2	3	4	5	15	25
80	$E, \%$	0,930	0,933	0,933	0,942	0,943	0,962	0,979	0,980
	$y_I$	2,658	2,700	2,710	2,850	2,861	-	-	-
	$y_{II}$	14,269	14,882	15,025	17,296	17,483	-	-	-
90	$E, \%$	0,966	0,967	0,968	0,970	0,971	0,982	0,983	0,983
	$y_I$	3,37	3,40	3,43	3,50	3,56	-	-	-
	$y_{II}$	29,17	30,00	30,90	33,24	35,07	-	-	-
100	$E, \%$	0,964	0,966	0,970	0,972	0,978	0,983	0,984	0,985
	$y_I$	3,326	3,391	3,521	3,587	3,804	-	-	-
	$y_{II}$	27,837	29,688	33,803	36,113	44,863	-	-	-

Зависимости  $E$  от  $\tau$  при разных температурах, в координатах, соответствующих описанию I порядка реакции, с уравнениями аппроксимации показаны на рисунке 3.25; II порядка – на рисунке 3.26.

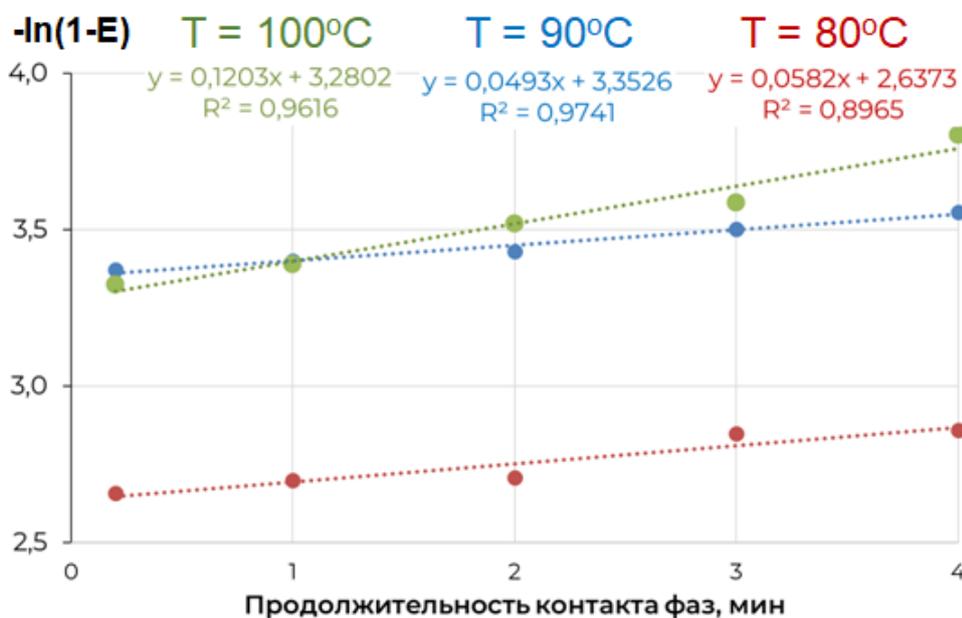


Рисунок 3.25 – Линейная аппроксимация I порядка

Величина достоверности аппроксимации при всех температурах составила не менее 89 %. Тем не менее, линейные зависимости логарифма  $E$  от  $\tau$  указывают на формально I порядок протекания реакции. По мере

увеличения температуры величина углового коэффициента (константы скорости реакции) закономерно увеличивается.

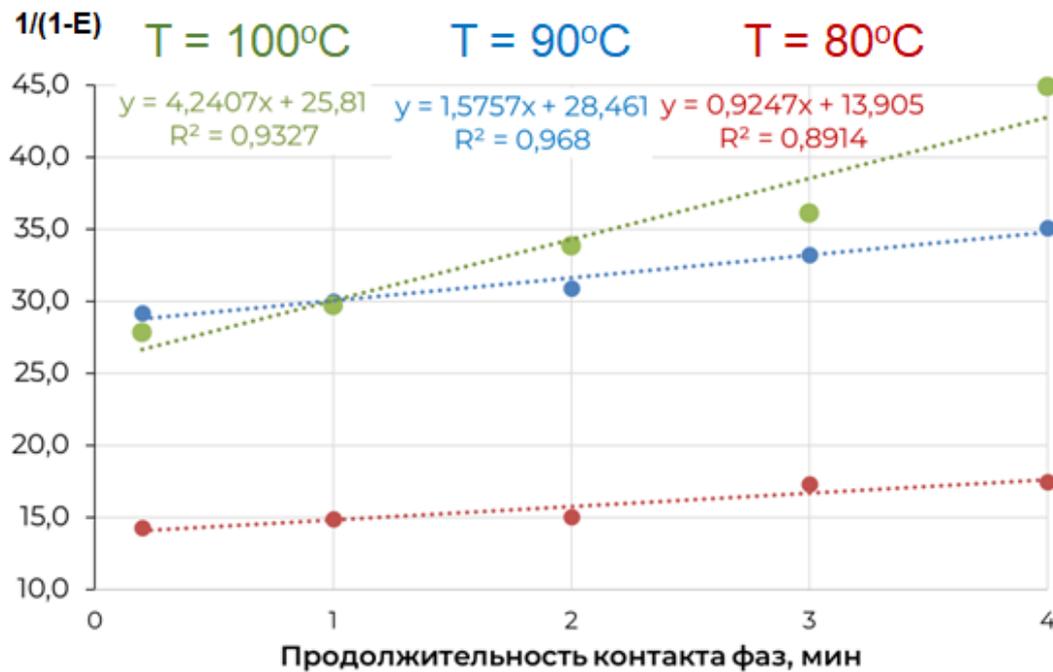


Рисунок 3.26 – Линейная аппроксимация II порядка

При постоянстве условий проведения процесса кажущуюся энергию активации  $E_a$  можно вычислить по температурной зависимости скорости превращения вещества при произвольно выбранной (одинаковой для всех температур) степени превращения в соответствии с уравнением Аррениуса (3.6):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (3.6)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;

$A$  – предэкспонента, учитывающая вероятность и число столкновений;

$E_a$  – энергия активации, кДж/моль.

Для наглядного представления температурной зависимости скорости реакции используется график Аррениуса – зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры. На данном графике наклон прямой, соответствующей данному процессу, позволяет непосредственно оценить значение  $E_a$  по уравнению (3.7):

$$\ln\left(\frac{dE}{d\tau}\right) = \operatorname{tg}(\varphi) = \frac{-E_a}{RT}, \quad (3.7)$$

где  $\frac{dE}{d\tau}$  - изменение мгновенной скорости реакции;

$\varphi$  – угол наклона прямой в координатах Аррениуса.

Результаты экспериментальной оценки степени превращения в диапазоне  $\tau = 0,2 \div 25$  мин показаны на рисунке 3.27. Зависимости аппроксимированы логарифмически с достоверностью  $> 94\%$ , эмпирические уравнения также представлены на рисунке.

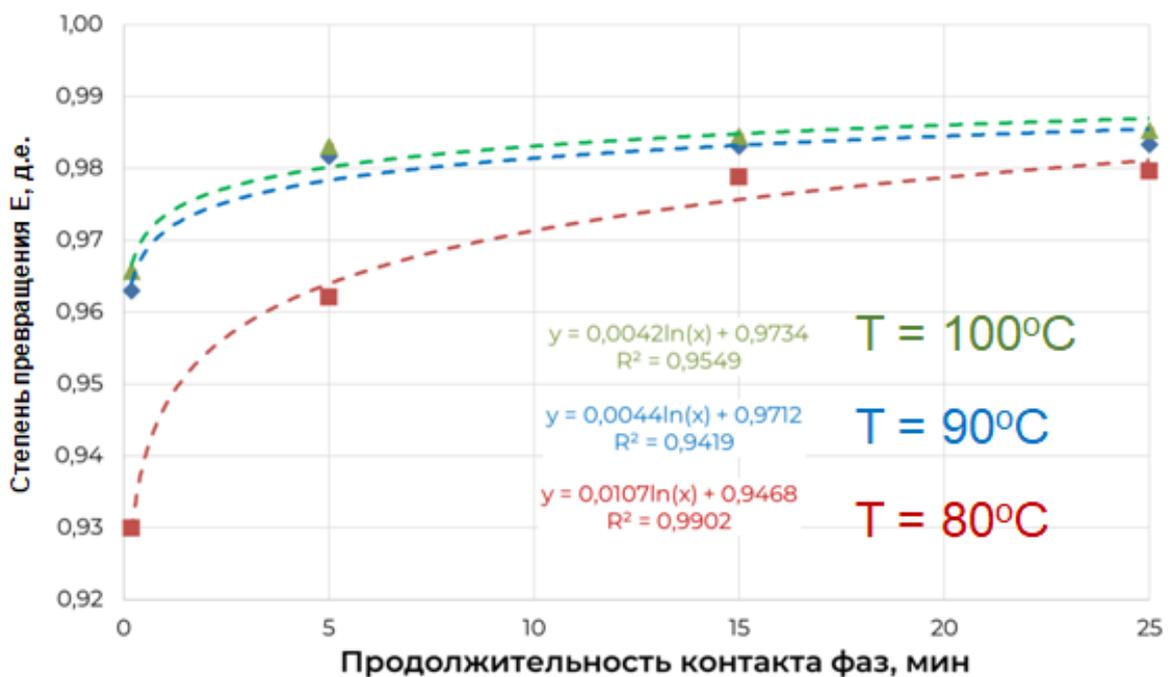


Рисунок 3.27 – Зависимости степени превращения от температуры и продолжительности контакта фаз

Увеличение температуры приводит к закономерному росту степени превращения, что связано как с эндотермичностью реакции, так и с влиянием температуры на скорость процесса. Следует отметить, что степень превращения достигает значения  $E = 0,93$  в самом начале процесса ( $\tau = 0,2$  мин), что свидетельствует о молниеносном протекании реакции конверсии в данных условиях. Также наблюдается резкое изменение степени превращения с ростом температуры в диапазоне от 80 до 90 °C, что может свидетельствовать об изменении механизма реакции. Логарифмическая аппроксимация зависимостей степени превращения от времени, полученных

при разных температурах, косвенно указывает на первый порядок протекания реакции.

По уравнениям аппроксимации были вычислены значения времени, необходимого для достижения заданной степени превращения и мгновенной скорости процесса (таблицы 3.11 и 3.12).

Таблица 3.11 – Время, необходимое для достижения заданной степени превращения (мин)

<i>E</i> , %		<b>0,970</b>	<b>0,973</b>	<b>0,975</b>
<i>T</i> , °C	<b>80</b>	7,941	10,406	12,460
	<b>90</b>	0,7363	1,3581	2,0427
	<b>100</b>	0,4572	0,8777	1,3557

Таблица 3.12 – Мгновенные скорости  $\frac{dE}{dt}$  реакции конверсии ФГ

<i>E</i> , %		<b>0,970</b>	<b>0,973</b>	<b>0,975</b>
<i>T</i> , °C	<b>80</b>	0,0014	0,0011	0,0009
	<b>90</b>	0,0069	0,0037	0,0025
	<b>100</b>	0,0104	0,0054	0,0035

Графики на рисунке 3.28 отображают полулогарифмические зависимости скорости реакции от температуры. Данные линейные зависимости соответствуют приведенным на рисунке уравнениям с величиной достоверности аппроксимации  $> 90\%$ . Угловой коэффициент зависимостей пропорционален энергии активации, расчетное значение которой представлено в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Расчет энергии активации конверсии ФГ при  $T = 80 \div 100^\circ\text{C}$ 

	$T, ^\circ\text{C}$	$E = 0,97$	$E = 0,973$	$E = 0,975$
$-\ln\left(\frac{dE}{d\tau}\right)$	80	6,542	6,816	6,998
	90	4,982	5,597	6,007
	100	4,569	5,224	5,661
$tg(\varphi)$		-13,0710	-10,5370	-8,8479
$E_a$		108,62	87,56	73,53
$\overline{E_a}$		<b>89,90</b>		

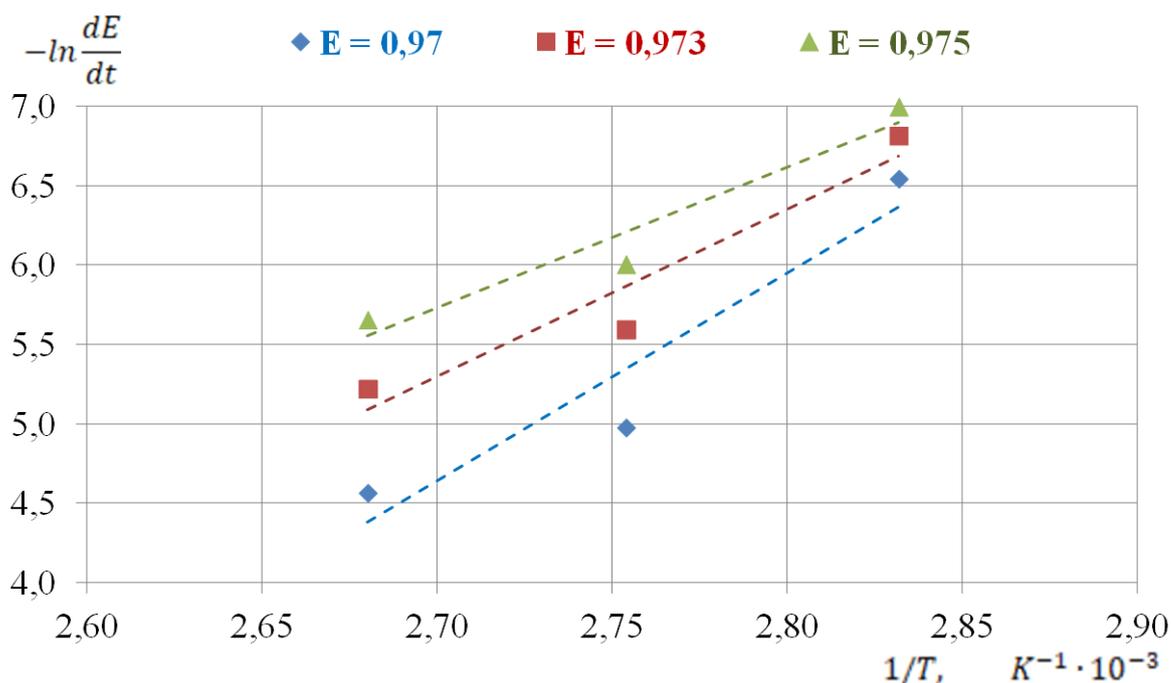


Рисунок 3.28 – Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры при разных значениях степени превращения

Проведенные исследования показали, что при температурах 90-100 °C происходит смена лимитирующей стадии реакции карбонатной конверсии ФГ – от внешней диффузии к химической реакции. Энергия активации в этом случае составляет 89,9 кДж/моль. Данный переход в кинетический режим обеспечивает условия для роста зародышей  $\text{CaCO}_3$ , что приводит к формированию более крупнодисперсного ФМ по сравнению с продуктом, получаемым при более низких температурах. Таким образом, повышение температуры конверсии до 90-100 °C является важным технологическим приемом для управления дисперсностью и размерами частиц ФМ.

Данные литературы также подтверждают, что при температуре до 80 °С лимитирующей стадией конверсии является смешанная – с переходом от внешней диффузии к химической реакции; описанный механизм подтверждает значение энергии активации  $E_a = 8,8 \div 72$  кДж/моль. Формирование  $\text{CaCO}_3$  при этом находится в метастабильной области, что приводит к получению мелкодисперсного ФМ.

Реакция описывается уравнением формально первого порядка. Кинетическая область реакции обеспечивает условия роста зародышей  $\text{CaCO}_3$  и получение более крупнодисперсного ФМ. Механизм также подтверждается отсутствием влияния скорости перемешивания на степень конверсии и мгновенным протеканием реакции в первые секунды конверсии, о чем говорит высокая степень превращения.

Кинетика процесса, когда лимитирующая стадия меняется с диффузии на химическую реакцию по мере повышения температуры, может влиять на размер образующихся частиц  $\text{CaCO}_3$ . При более низких температурах, когда диффузия является лимитирующей стадией, скорость, с которой реагенты вступают в контакт, снижается. Это может привести к замедлению зародышеобразования и роста частиц  $\text{CaCO}_3$ . Более медленная диффузия может привести к образованию более мелких частиц из-за ограниченного контакта между молекулами реагентов и более медленных процессов агрегации. По мере повышения температуры и перехода лимитирующей стадии к химической реакции кинетика реакции ускоряется, что приводит к более быстрому зародышеобразованию и росту частиц  $\text{CaCO}_3$ . Более высокая температура способствует большему количеству столкновений между молекулами реагентов, увеличивая вероятность успешных реакций и более быстрый рост частиц из-за ускорения процессов агрегации.

Подтверждение порядка реакции как псевдопервого указывает на то, что скорость реакции в первую очередь зависит от концентрации одного реагента. Это также может влиять на скорость зародышеобразования и роста частиц  $\text{CaCO}_3$ , а также их распределение по размерам. Более высокие концентрации

реагента, определяющего скорость реакции, могут привести к более быстрому росту частиц и их потенциально большему размеру.

Таким образом, кинетические особенности процесса конверсии ФГ в карбонатных средах (включая переход лимитирующей стадии от диффузии к химической реакции с ростом температуры и псевдопервый порядок реакции) оказывают значительное влияние на образование, рост и распределение по размерам частиц  $\text{CaCO}_3$ . Понимание данных особенностей может помочь контролировать получение  $\text{CaCO}_3$  с заданными свойствами крупности.

### 3.5 Выводы по Главе 3

1. Выполнены экспериментальные и теоретические исследования, направленные на поиск и выбор параметров реакции, которые позволяют регулировать крупность частиц ФМ в сторону увеличения без потерь эффективности утилизации ФГ.

2. Исследована кинетика образования и кристаллизации ФМ с учетом перечня параметров реакции, оценка которых позволила разработать конкретную схему переработки ФГ на карбонат кальция.

3. Результаты теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют, что с ростом температуры в ходе конверсии ФГ в карбонатных средах происходит переход процесса из диффузионного режима (при температурах ниже  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) в смешанный (при  $T = 70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ ), где внешняя диффузия осложняется собственно химической реакцией. Для увеличения крупности  $\text{CaCO}_3$  конверсию следует вести при  $T > 80\text{ }^\circ\text{C}$ , что обеспечит переход процесса в кинетический режим.

4. Установление псевдопервого порядка реакции позволяет предположить, что общая скорость реакции определяется в первую очередь концентрацией одного реагента (ФГ), в то время как другой реагент ( $\text{M}_2\text{SO}_4$ ) присутствует в избытке. Такое упрощение позволяет упростить анализ и моделирование кинетики процесса карбонатной конверсии.

5. На основании вышеизложенного можно сделать вывод об области формирования  $\text{CaCO}_3$ . Тот факт, что реакция карбонизации ФГ протекает очень быстро и по механизму псевдопервого порядка, позволяет предположить, что образование кристаллов  $\text{CaCO}_3$  происходит так же быстро. Высокая скорость реакции указывает на то, что первичное зарождение кристаллов  $\text{CaCO}_3$  может происходить в зоне нуклеации.

6. Экспериментальные данные, показывающие, что на увеличение размеров кристаллов  $\text{CaCO}_3$  положительно влияют такие факторы, как продолжительность контакта фаз (до 2-3 часов) и соотношение жидкой и твердой фаз (до Ж:Т = 10:1), также подтверждают, что формирование  $\text{CaCO}_3$  происходит в области зародышеобразования, где за быстрой первичной нуклеацией со временем следует рост и агрегация кристаллов с образованием более крупных частиц.

7. Практически полная конверсия ФГ в  $\text{CaCO}_3$  со степенью превращения до 98,8 % достигается путём обработки ФГ раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией 250-275 г/дм<sup>3</sup> при  $T = 90-105$  °С в течение 2-3 часов при массовом соотношении Ж:Т = 10:1. В указанных условиях происходит перевод лимитирующей стадии реакции в кинетическую область и переход области формирования  $\text{CaCO}_3$  в зону зародышеобразования, что обеспечивает скорость фильтрации пульпы до  $0,09 \text{ см}^{-1}$  и получение  $\text{CaCO}_3$  крупностью до  $D_{90} = 45$  мкм.

## **ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОГИПСА**

### **4.1 Описание технологического процесса карбонатной конверсии фосфогипса**

#### **4.1.1 Приготовление карбонатного раствора $M_2CO_3$**

Возможно два способа осуществления процесса:

- способ № 1 – использование  $CO_2$ -содержащих дымовых газов в качестве источника карбонат-иона методом абсорбции МОН

- способ № 2 – растворение готового  $M_2CO_3$ .

Большие объемы  $CO_2$  на предприятиях по производству минеральных удобрений образуются, в частности, в процессах синтеза аммиака и карбамида. Производство карбамида также сопровождается образованием раствора  $NH_4OH$ , который можно использовать для абсорбции  $CO_2$  и получения  $(NH_4)_2CO_3$ . Приготовление карбонатного раствора концентрацией 250-275 г/дм<sup>3</sup> предлагается вести в реакторе-смесителе, оборудованным устройством подачи  $CO_2$ . При производстве по способу № 1 установка может работать в непрерывно-периодическом режиме. Продолжительность непрерывного цикла будет определяться наличием  $CO_2$ , поставляемой предприятием по газопроводу либо в жидком виде в автоцистернах, с организацией стационарной емкости-цистерны, обеспечивающей двухсуточный запас  $CO_2$ .

#### **4.1.2 Конверсия фосфогипса в карбонатных средах**

Свежий или отвальный ФГ смешивается с раствором карбоната щелочного металла или аммония концентрацией 250-275 г/дм<sup>3</sup> при температуре 90-105 °С в течение 2-3 часов при массовом соотношении Ж:Т = 10:1. Конверсию ФГ предлагается вести в реакторе-смесителе (реакторах) с подогревом. Температура в реакторе поддерживается расходом

пара в теплообменную рубашку, причем источником тепла может выступать теплообменник узла кристаллизации сульфатного раствора. Для укрупнения кристаллов  $\text{CaCO}_3$  в качестве затравки предусматривается возврат части ФМ после сушки в головной реактор. Обеспечение в указанных условиях повышенной крупности ФМ ( $D_{90} > 45$  мкм) предполагает не только более простую транспортировку пульпы ФМ на стадию фильтрации, но и расширение области его применения по сравнению с существующими техническими решениями. В основу определения масштаба установки при переработке свежего ФГ при этом закладывается удельная производительность ленточного фильтра, используемого на предприятии для фильтрации пульпы ФГ.

#### **4.1.3 Фильтрация пульпы, промывка и сушка фосфомела**

Для фильтрации пульпы ФМ предусматривается установка ленточного вакуум-фильтра с трехкратной противоточной промывкой горячей водой. Фильтрацию пульпы и её промывку ведут при температуре не менее  $90^\circ\text{C}$ . Фильтрат (сульфатный раствор) подается на разделение  $\text{M}_2\text{CO}_3$  и  $\text{M}_2\text{SO}_4$ .

Для оценки возможности применения фосфомела как товарного продукта в различных отраслях выполнена пробная конверсия свежего ФГ (описание пробы в разделе 2.1) при условиях, установленных в Главе 3: в течение 3 часов при концентрации карбонатного раствора ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  $250 \text{ г/дм}^3$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$  и соотношении Ж:Т = 10:1. Для оценки элементного состава исходного ФГ и полученного ФМ выполнен катионно-химический анализ на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 Shimadzu (Япония). По результатам анализа установлено, что в осадок фосфомела переходит большинство примесей, содержащихся в исходном сырье (включая РЗЭ со степенью извлечения, близкой к 100 %) (рисунок 4.1).

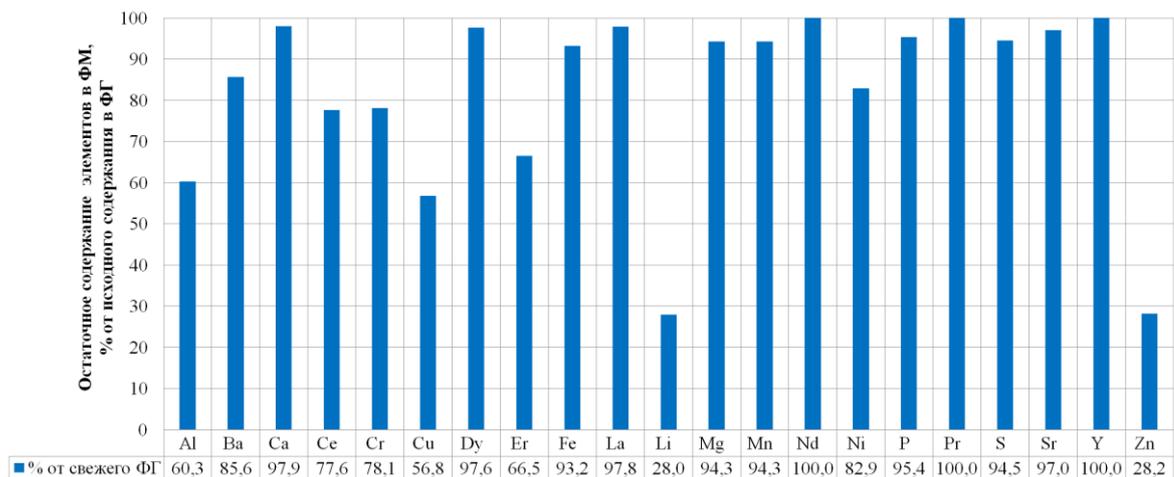


Рисунок 4.1 – Переход компонентов фосфогипса в фосфомел

Наличие данных примесей в ФМ, полученном в результате конверсии свежего ФГ, ограничивает возможности его применения в отраслях, требующих высокой чистоты продукта. Однако увеличенная крупность частиц расширяет области его применения в сферах, где чистота  $\text{CaCO}_3$  не является критически важным параметром.

Таким образом, после сушки и, при необходимости, грануляции, ФМ представляет готовый продукт, удовлетворяющий требованиям по качеству к известнякам, применяемым в химико-металлургической промышленности.

#### 4.1.4 Разделение $\text{M}_2\text{CO}_3$ и $\text{M}_2\text{SO}_4$ из сульфатного раствора методом кристаллизации

Учитывая необходимый избыток  $\text{M}_2\text{CO}_3$ , сульфатный раствор (СР) по окончании конверсии будет содержать карбонат щелочного металла или аммония. При этом  $\text{M}_2\text{SO}_4$  выделяется в качестве товарного продукта, а  $\text{M}_2\text{CO}_3$  в качестве оборотного раствора возвращают на стадию приготовления КР. Расчеты показывают, что в фильтрате концентрация сульфата может превышать концентрацию карбоната в сотни раз (таблица 4.1). Это требует анализа совместной растворимости обеих солей.

Кристаллизация  $K_2SO_4$  происходит в диапазоне концентраций, представленных на рисунке 4.2. Следовательно, разделение солей достигается кристаллизацией товарного  $K_2SO_4$ , а раствор  $K_2CO_3$  можно направить в начало процесса [59].

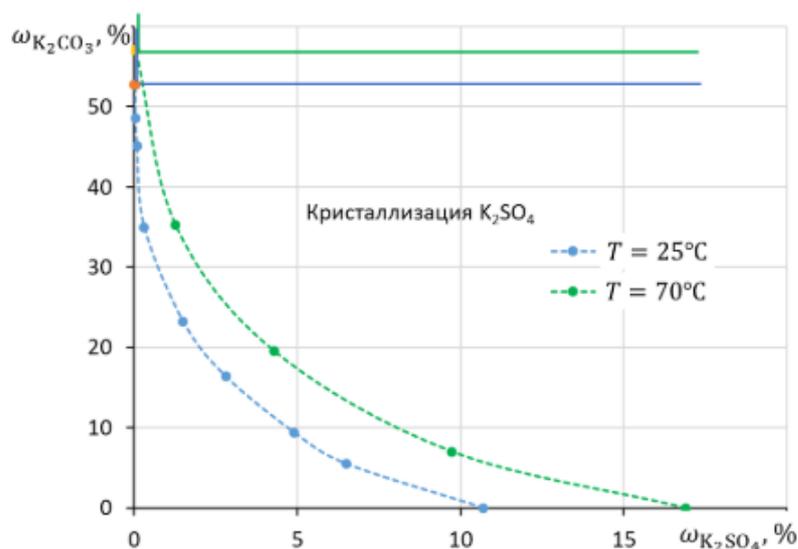


Рисунок 4.2 – Диаграмма состояния системы  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$

Для отделения кристаллического  $Na_2SO_4$  от остаточного раствора  $Na_2CO_3$  необходимо обеспечить низкие концентрации  $Na_2CO_3$  для предотвращения образования двойной соли ( $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ ) (рисунок 4.4). Это достигается путем отделения  $Na_2CO_3$  на предварительной стадии за счет его меньшей растворимости по сравнению с сульфатом при более высоких температурах (но не выше  $30^\circ C$ ), что приведет к выпадению большей части  $Na_2CO_3$  в осадок, который можно отделить от раствора фильтрацией. Предварительное отделение  $Na_2CO_3$  может не потребоваться, если остаточная концентрация  $Na_2CO_3$  значительно ниже концентрации  $Na_2SO_4$ . Растворимость  $Na_2SO_4$  уменьшается с понижением температуры, поэтому для выделения кристаллического  $Na_2SO_4$  необходимо охлаждение раствора; оптимальная температура составляет около  $0-10^\circ C$  [24]. Образовавшиеся кристаллы  $Na_2SO_4$  в качестве товарного продукта могут быть отделены от остаточного раствора, содержащего незначительное количество  $Na_2CO_3$ , посредством фильтрации. Остаточный раствор и кристаллический  $Na_2CO_3$  могут быть направлены на стадию приготовления карбонатного раствора.

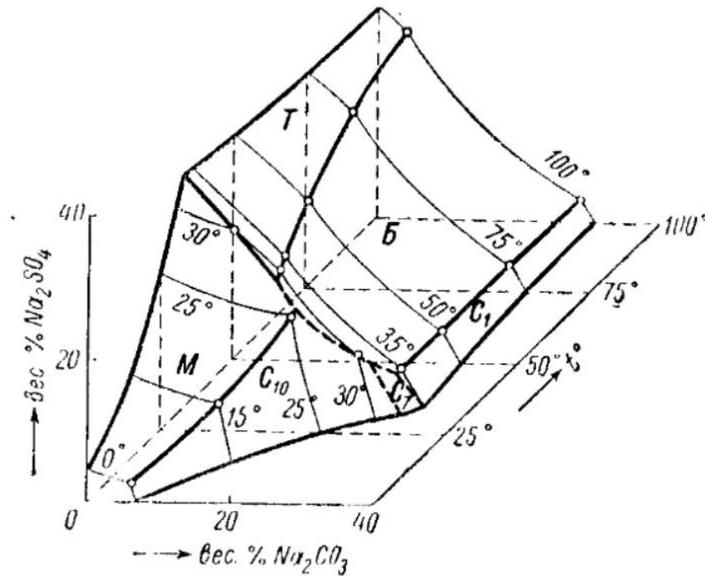


Рисунок 4.4 – Политерма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$   
 Б –  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; М –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Т –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{C}_{10}$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_7$  –  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_1$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При использовании карбоната аммония образующийся сульфат приводит к усилению гидролиза, в результате чего в растворе преобладает гидрокарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (рисунок 4.3), который в первую очередь кристаллизуется в области концентраций и возвращается затем в голову процесса для приготовления карбонатного раствора [59].

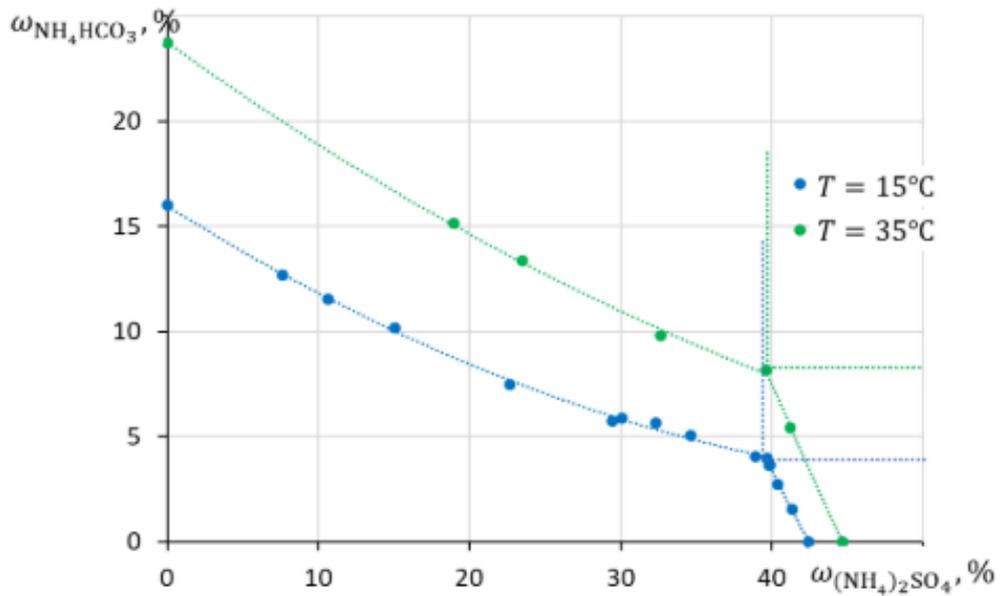


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния системы  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

В общем виде конверсия ФГ в карбонатных средах представляет совокупность следующих операций (рисунок 4.5):

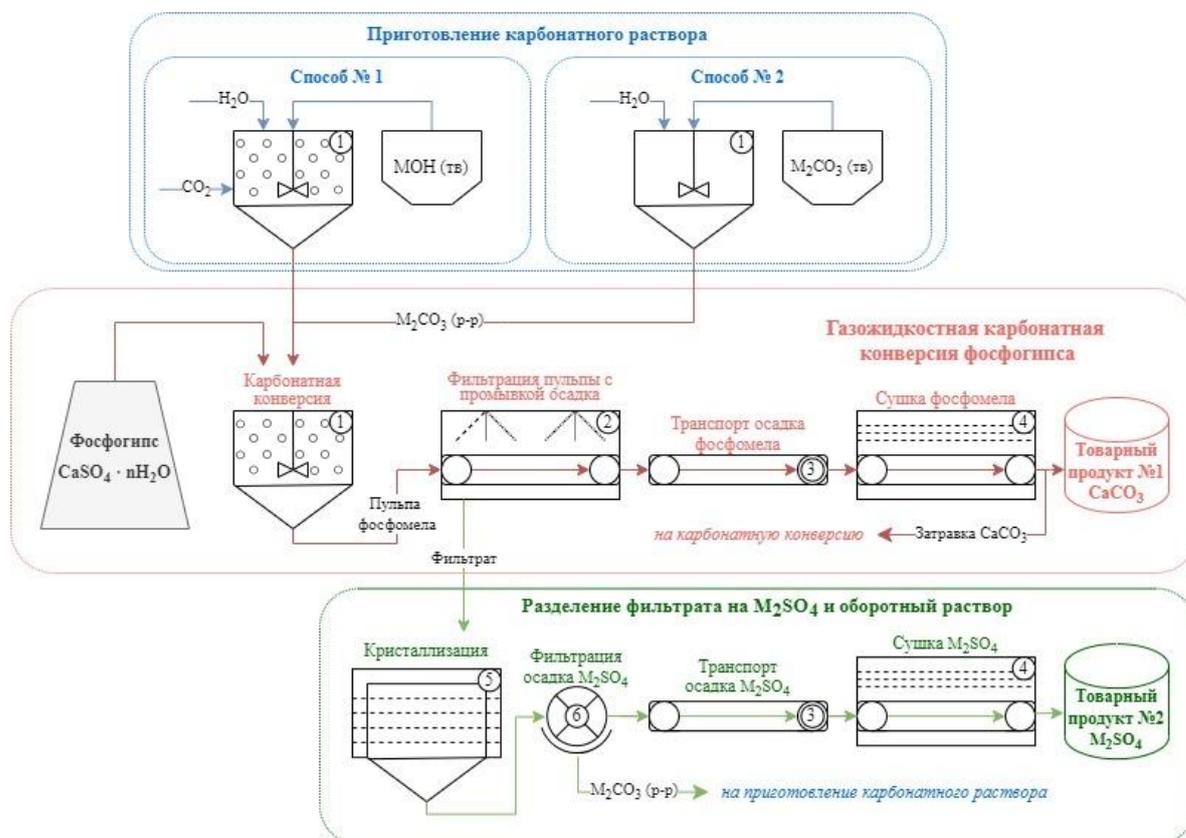


Рисунок 4.5 – Структурная блок-схема технологического процесса карбонатной конверсии ФГ

Перечень оборудования:

1	Реактор-смеситель	4	Сушилка ленточная
2	Вакуум-фильтр ленточный с промывкой осадка	5	Реактор-кристаллизатор с охлаждением
3	Конвейер ленточный	6	Вакуум-фильтр

#### 4.1.5 Материальный баланс

Установлено, что по стехиометрии максимальный возможный выход осадка (в масс.% от массы исходного  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при степени превращения 100 % (в условиях избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) составляет не более **58,13 %**. При рассматриваемых условиях сульфатный раствор может содержать от **112,91** до **334,40 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**  и от **0,01** до **0,19 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Теоретический расчет конверсии  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Характеристики продуктов

№ эксперимента		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7
Регулируемый параметр конверсии*	Ед. изм.	Концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г/дм <sup>3</sup>					Ж:Г						
	г/дм <sup>3</sup>	200	225	250	275	300	250						
Ж:Г	ед.	3,5					2,0	2,75	3,5	4,25	5,0	6,0	10,0
<b>Характеристики сульфатного раствора</b>													
Концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	297,81	316,72	322,61	328,51	334,40	372,26	372,26	322,61	265,68	225,83	188,19	112,91
	моль/дм <sup>3</sup>	2,10	2,23	2,27	2,31	2,35	2,62	2,62	2,27	1,87	1,59	1,32	0,79
Концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$	г/дм <sup>3</sup>	0,00	0,01	0,04	0,06	0,08	0,00	0,00	0,04	0,08	0,11	0,14	0,19
Плотность фильтрата	г/см <sup>3</sup>	1,24	1,26	1,26	1,27	1,27	1,30	1,30	1,26	1,22	1,18	1,15	1,09
<b>Характеристики осадка</b>													
Степень превращения	%	95,8	100,0	100,0	100,0	100,0	65,9	90,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход осадка (% от массы исходного гипса)	%	59,89	58,13	58,13	58,13	58,13	72,40	62,04	58,13	58,13	58,13	58,13	58,13

\* **зеленым** цветом выделены условия эксперимента, обеспечивающие избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; **красным** – недостаток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Расходы ФГ, карбонатного раствора и его компонентов, углекислого газа, а также выход продукции: сульфата натрия и фосфомела (карбоната кальция) принимаются в соответствии с материальным балансом. Материальный баланс на примере конверсии с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Материальный баланс карбонатной конверсии ФГ с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

РАСХОД				ПРИХОД	
Способ №1		Способ №2		Наименование	Масса, т
Наименование	Масса, т	Наименование	Масса, т		
Фосфогипс	1,00	Фосфогипс	1,00	Фосфомел (98 % $\text{CaCO}_3$ )	0,59
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (р-р), в т.ч.:	10,00	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (р-р), в т.ч.:	10,00	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (тв)	0,93
• $\text{NaOH}$ (р-р)	1,53	• $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (безв.)	2,03	Оборотный р-р	8,57
• $\text{CO}_2$	0,84	• $\text{H}_2\text{O}$	7,97	Потери	0,91
• $\text{H}_2\text{O}$	7,97	<b>ИТОГО:</b>	<b>11,00</b>	<b>ИТОГО:</b>	<b>11,00</b>
<b>ИТОГО:</b>	<b>11,00</b>				

По результатам экспериментальных и расчетных данных установлено, что удельный выход продукта № 1 (ФМ) составит не менее 59 %, то есть 0,59 т  $\text{CaCO}_3$  на 1 т утилизируемого ФГ с коэффициентом конверсии (степень превращения) не менее 98 %. При этом образуется не менее 0,93 т продукта № 2 (кристаллический  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), а оборотный раствор с остаточной концентрацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от 0,01 до 0,19 г/дм<sup>3</sup> может быть использован для промывки кека ФМ на фильтре или для приготовления КР, уменьшая потребность в воде. Также при использовании способа № 1 для приготовления КР достигается связывание 0,84 т  $\text{CO}_2$  на 1 т утилизируемого ФГ.

## 4.2 Направления использования продукции

### 4.2.1 Перспективы внедрения технического решения

Конверсия ФГ в карбонатных средах — многообещающая технология, которая потенциально может сыграть значительную роль в промышленной декарбонизации и утилизации крупнотоннажных отходов. Этот процесс предполагает использование ФГ, попутного продукта производства фосфорных удобрений, для улавливания выбросов  $\text{CO}_2$  из промышленных источников.

Одним из ключевых преимуществ карбонатной конверсии ФГ является то, что данный способ может помочь сократить выбросы парниковых газов за счет использования ФГ в качестве материала для улавливания и хранения углерода. Преобразуя ФГ в ФМ (карбонат кальция) посредством серии химических реакций, этот процесс не только связывает  $\text{CO}_2$ , но и дает ценный продукт, который можно использовать в различных промышленных целях.

Помимо своей роли в декарбонизации, карбонатная конверсия также решает проблему утилизации гипсосодержащих отходов. Данный способ помогает снизить воздействие этого отхода на окружающую среду за счет уменьшения количества ФГ, направляемого на размещение.

Комплексный подход к использованию отходов минерально-сырьевого комплекса решает следующие задачи:

- полезная утилизация отхода;
- освобождение площадей объектов размещения отхода и уменьшение негативного воздействия на окружающую среду;
- получение товарной продукции с использованием отходов в качестве полезного компонента с последующим применением ее в различных отраслях промышленности и хозяйства.

Использование продукции на основе ФГ обладает значительным ресурсосберегающим эффектом за счет утилизации отхода и снижения объемов исходных материалов, требующихся для производства. Также

отмечается экономический эффект, поскольку стоимость продукции на основе низкосортного техногенного сырья значительно ниже рыночной стоимости аналогичной продукции на основе природного сырья.

РФ накапливает промышленные и коммунальные отходы высокими темпами. Если в 2005 г. речь шла об образовании 3 млрд т, то в 2018 г. объем

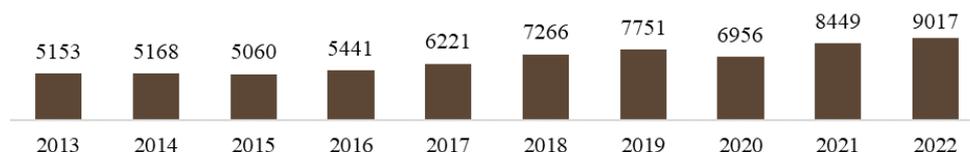


Рисунок 4.6 – Динамика образования отходов производства и потребления в РФ превысил 7 млрд т, а в 2022 г. на территории РФ образовалось уже более 9 млрд т отходов (рисунок 4.6), из которых более 6 млрд т были направлены на размещение [21].

При этом, по данным Росприроднадзора, уровень утилизации отходов не превышает 45 % (рисунок 4.7). При этом из общего объема утилизированных отходов в 2022 г. объем отходов, переведенных в категорию «вторичные материальные ресурсы» составил 1,6 млн т (39,2 %) [21].

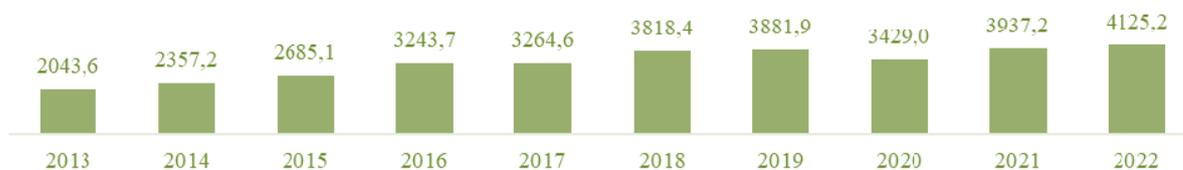


Рисунок 4.7 – Динамика утилизации и обезвреживания отходов производства и потребления в РФ

Однако финансовые показатели отечественных переработчиков невысоки. Рентабельность подобных предприятий была нулевой еще в 2013 году, и к настоящему времени выросла лишь до 1,1 %, что, тем не менее, позволяет говорить о положительной динамике в отрасли обращения с отходами, однако не дает информации о том, насколько вырос вклад перерабатывающего сегмента ввиду отсутствия детальной информации по видам деятельности. Согласно статистическим данным, уровень полезного использования отходов вырос более чем на 20 % за последние 10 лет.

При этом в федеральном бюджете заложены средства на льготное кредитование деятельности по утилизации отходов. В 2018 г. была утверждена «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» с финансированием мероприятий Стратегии в 5 млрд руб. В 2022 г. инвестиции на обращение с отходами составили 17 млрд руб. – 5,6 % от всех инвестиций в основной капитал, направленных на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов; из них 4 млрд руб. составили инвестиции, направленные на утилизацию и переработку отходов производства.

Вторичное сырье в России может быть успешно использовано практически во всех отраслях промышленности, и спрос на него растет. Цены варьируются в разных регионах, они определяются потребностями местных производителей. Использование продукции на основе отходов обладает значительным ресурсосберегающим эффектом за счет утилизации отхода и снижения объемов исходных материалов, требующихся для производства. Также отмечается экономический эффект, поскольку стоимость продукции на основе низкосортного техногенного сырья значительно ниже рыночной стоимости аналогичной продукции на основе природного сырья.

Выбор направления использования товарной продукции на основе фосфогипса – как фосфомела, так и сульфата щелочных металлов или аммония – необходимо вести с учетом неизбежного загрязнения данных веществ за счет перехода в них примесей, содержащихся в исходном ФГ. Другим важным аспектом при выборе области применения ФМ является показатель крупности частиц  $\text{CaCO}_3$ . ФМ с повышенной крупностью частиц, которая была достигнута за счет регулирования условий карбонатной конверсии ФГ, может найти свою нишу на рынке в тех промышленных отраслях, где высокая чистота не является критичным требованием.

#### 4.2.2 Использование фосфомела для нейтрализации сточных вод

Сточные воды многих промышленных предприятий характеризуются высокой кислотностью, обусловленной присутствием минеральных и органических кислот. Для обеспечения безопасного сброса таких стоков в природные водоемы или городскую канализацию, а также при использовании в системах оборотного водоснабжения необходима их нейтрализация.

Отработанные технологические растворы и промывные воды фосфорной промышленности загрязнены фосфорной и серной кислотами, фторидами и фосфатами. Концентрация этих компонентов может достигать (мг/л): фосфора – 3000-5000, фтора – 500-600, сульфатов – 2000-5000 при рН 1-2 [35].

Традиционные реагенты для нейтрализации – гидроксид натрия, сода, гашеная и негашеная известь. Их основные недостатки – высокая стоимость, низкая удельная емкость по кислоте, образование легкорастворимых солей. ФМ, получаемый путем карбонатной конверсии ФГ и соответствующий по физико-химическим показателям требованиям и нормам [18], имеет значительные преимущества:

- высокое содержание активного компонента ( $\text{CaCO}_3$ , не менее 98 %), что обеспечивает высокий удельный расход реагента на нейтрализацию кислоты;
- отсутствие потребности в предварительном гашении;
- образование малорастворимых и легко отделяемых осадков фторида и фосфата кальция, что позволяет очистить стоки не только от кислоты, но и от избыточных фосфатов и фторидов.

Так, коэффициент использования емкости реагента по кислоте для ФМ с удельной поверхностью 8-10 м<sup>2</sup>/г и крупностью  $D_{90} = 45$  мкм составляет 0,98-1,0. Для сравнения: у товарной гашеной извести данный показатель не превышает 0,8-0,9, причем требуется стадия приготовления реагента. При

нейтрализации сточных вод с использованием ФМ происходит выпадение до 50-70 % фтора и фосфора в виде осадков  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Дисперсность ФМ оказывает значительное влияние на эффективность очистки. Было установлено, что при снижении  $D_{90}$  с 60 до 20 мкм степень осаждения фтора увеличивается с 20-25 % до 65-70 %. Высокая удельная поверхность ускоряет массообменные процессы, а наличие развитой пористой структуры частиц обеспечивает интенсивную хемосорбцию ионов на поверхности. Испытания показывают, что использование ФМ позволяет в 2-3 раза снизить расход реагентов по сравнению с гашеной известью и содой при тех же значениях pH очищенных стоков [35].

Кроме того, применение ФМ обеспечивает:

- сокращение объема осадка в 1,3-1,5 раза;
- увеличение в 3-5 раз скорости осветления и уплотнения осадка;
- снижение содержания в осадке влаги на 5-7 %.

Такие результаты обусловлены большей плотностью и прочностью кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  по сравнению с осадками легкорастворимых соединений. Это позволяет направлять обезвоженный осадок в основное производство, исключая потери фтора и фосфора со сбросами.

Внедрение технологии нейтрализации с использованием ФМ на предприятиях позволит повысить эффективность очистки сточных вод при сокращении эксплуатационных затрат на 30-40 %. При этом отсутствует необходимость закупки извести и соды, а также снижаются затраты на транспортировку и размещение отходов очистки стоков. Применение ФМ для нейтрализации кислых стоков обеспечивает выполнение как экологических требований к сбросам, так и снижение издержек предприятий за счет использования эффективного местного реагента с улучшенными характеристиками.

### 4.2.3 Использование фосфомела в целлюлозно-бумажной промышленности

$\text{CaCO}_3$  широко используется в производстве бумаги, картона для наполнения бумажной массы и поверхностной обработки (мелования). Как наполнитель мел улучшает печатные свойства, увеличивает белизну, непрозрачность и гладкость бумаги при одновременном снижении ее себестоимости. Основные потребительские характеристики мела для бумажной промышленности – химическая чистота и степень дисперсности [31]. Использование ФМ вместо грубого природного мела позволяет:

- повысить разрывную длину на 15-20 % за счет большей однородности распределения частиц в структуре бумаги;
- увеличить впитываемость при одностороннем смачивании на 20-25 % благодаря развитой удельной поверхности частиц;
- снизить шероховатость на 10-15 % вследствие лучшего заполнения неровностей целлюлозных волокон.

При этом стоимость помола 1 тонны мела в 4-5 раз ниже аналогичного показателя для каолина – традиционного наполнителя бумаги высоких сортов. Поэтому ведущие зарубежные производители организуют собственное производство тонкодисперсного карбоната кальция непосредственно на ЦБК, используя сухой мел от местных поставщиков [22].

Другое актуальное направление применения  $\text{CaCO}_3$  – улучшение поверхностных свойств бумаги методом мелования. Целью мелования является выравнивание микрорельефа бумаги-основы для повышения ее гладкости, белизны и лоска. В состав меловальных паст входят пигменты (60-65 %), связующие (30-35 %) и вспомогательные вещества (5-10 %). Требования к пигментам – химическая чистота, степень белизны, дисперсность, реологические свойства водных суспензий. Дополнительные преимущества ФМ – белизна, отсутствие абразивных примесей и низкий

расход дорогостоящих полимерных связующих. Это обеспечивает значительную экономию при производстве мелованной бумаги и картона [31].

Наиболее актуальна замена каолина на ФМ в технологии бумаг, проклеенных в нейтральной среде. Мировая практика показывает, что переход на синтетические проклеивающие вещества на основе димеров алкилкетена и алкенилянтарного ангидрида требует использования дисперсного карбоната кальция, нерастворимого в воде при рН 7-8,5. Это позволяет повысить прочность бумаги во влажном состоянии на 30-40% без ухудшения ее гидрофобности. Использование ФМ позволяет существенно улучшить качественные характеристики бумаги и картона при одновременном повышении рентабельности производства. Высокая дисперсность и реакционная способность ФМ обеспечивают ему значительные конкурентные преимущества перед традиционными видами минерального сырья для целлюлозно-бумажной промышленности [22].

Тем не менее, важно отметить, что для использования в целлюлозно-бумажной промышленности критическим условием является чистота  $\text{CaCO}_3$ . Наличие примесей в ФМ значительно ограничивает возможности его применения в данной отрасли.

#### **4.2.4 Использование фосфомела в производстве извести**

Известь является одним из важнейших продуктов, используемых в различных отраслях промышленности, включая металлургию, строительство, производство стекла и химических продуктов, очистку воды и газов [98]. В зависимости от области применения к извести предъявляются специфические требования по химическому и гранулометрическому составу, а также по физико-химическим свойствам.

По назначению известь разделяют на следующие типы:

- строительная – используется в производстве материалов, таких как силикатные изделия и сухие строительные смеси, применяется для укрепления и уплотнения грунтов, а также входит в состав строительных

растворов и бетонов; кроме того, используется при изготовлении асфальтобетона;

- технологическая – используется в металлургической отрасли в качестве флюса для очистки и легирования металлов; применяется для производства бумаги и целлюлозы; задействована в химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Кроме того, известь широко применяется в области защиты окружающей среды и сельском хозяйстве [58].

Производство извести включает обжиг карбонатных пород (известняка, мела, доломита) при температуре 900-1200 °С с получением продукта, содержащего в основном оксид кальция CaO и оксид магния MgO. Топливом служат природный газ, уголь, реже мазут. Наиболее распространенными типами печей для обжига являются шахтные и вращающиеся печи. При обжиге происходит диссоциация карбонатов с образованием оксидов кальция и магния и выделением диоксида углерода. Полученную известь подвергают дроблению, помолу и гашению.

Для производства извести используют природные кальциево-магниевые горные породы — известняк, доломит, мел, состоящие из CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и небольшого количества примесей SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> [55]. Кальциево-магниевые породы при 800-1200 °С диссоциируют с образованием CaO, MgO и CO<sub>2</sub>. Продукт обжига всегда содержит некоторое количество соединений SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с CaO и недожог (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) [14].

Использование природного карбонатного сырья для производства извести сопряжено с рядом ограничений:

- необходимость организации карьерного хозяйства и транспортной инфраструктуры;
- значительные затраты на дробление, сортировку и подготовку сырья необходимой крупности;
- невозможность получения извести высокой чистоты и дисперсности;

- образование пылевидной фракции при обжиге, требующей улавливания и утилизации.

ФМ, получаемый в результате карбонатной конверсии ФГ, имеет ряд преимуществ по сравнению с природным сырьем. Прежде всего, это возможность получения высокочистого оксида кальция с содержанием основного вещества 98-99 %. Высокая дисперсность и развитая удельная поверхность ФМ обуславливают его повышенную реакционную способность. Это позволяет снизить температуру и длительность обжига на 50-100 °С и 20-30 % соответственно по сравнению с традиционной технологией.

Использование ФМ позволяет значительно упростить подготовку сырья перед обжигом, исключив стадии дробления, грохочения и сортировки по фракциям. Это особенно актуально при производстве высокорекреационной извести для раскисления стали, от дисперсности которой зависит скорость усвоения расплавом. Так, при среднем размере частиц оксида кальция 30-50 мкм степень его усвоения составляет 60-70%, а при снижении до 10-20 мкм - увеличивается до 85-90%.

Опытно-промышленные испытания по получению высокодисперсной извести из ФМ проводились на вращающейся печи Магнитогорского металлургического комбината. Было установлено, что оптимальные показатели по химическому составу, степени обжига и дисперсности достигаются при температуре материала на выходе из печи 1050-1100 °С. При этом содержание активных CaO+MgO в продукте составило 97,5-98,5 %, а удельная поверхность 5000-7000 см<sup>2</sup>/г, что в 2-3 раза выше по сравнению с традиционной металлургической известью [3].

Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии складывается из экономии природного сырья и топлива, снижения расходов на электроэнергию и материалы, а также увеличения производительности обжиговых печей и сокращения выбросов в атмосферу. По предварительным оценкам, общий экономический эффект может составить 25-30 %.

Физико-механические характеристики исходного сырья влияют на выбор оборудования, технологии производства извести и качественные показатели готовой продукции. Учитывая особенности физико-механических свойств ФМ, получаемого при карбонатной конверсии, наиболее оптимальным для производства извести из данного сырья является использование вращающейся печи.

Ключевыми преимуществами вращающейся печи являются: высокая единичная мощность агрегата, обеспечение стабильного качества получаемой извести с высокой степенью обжига (90-99 %) и способность обжига мелкодисперсного сырья независимо от его механической прочности и влажности [55].

Такие печи применяют как для сухого, так и для мокрого способа производства извести. При сухом способе требуется крупность карбонатного сырья 5–20 мм или 20–50 мм; при мокром способе мел поступает в виде сметанообразного шлама с влагосодержанием 37-43 %.

Короткие вращающиеся печи, в зависимости от конструкции теплообменника, позволяют обжигать карбонатные породы мелкой фракции 0,1–2 мм с влажностью до 8 %. Печь работает по принципу противотока: сырье подают с холодного конца, а топливо – с горячего. Отходящие газы проходят очистку в пылеосадительной камере и электрофилт্রে перед выбросом в атмосферу.

Выделяются зоны: подогрева сырья до температуры 950 °С, обжига (декарбонизации) при температуре 1250–1300 °С и предварительного охлаждения извести до температуры 1000 °С (рисунок 4.8) [94]. При этом удельный расход карбонатного сырья при обжиге во вращающихся печах по мокрому способу составляет 2,2-2,9 т/т [33].

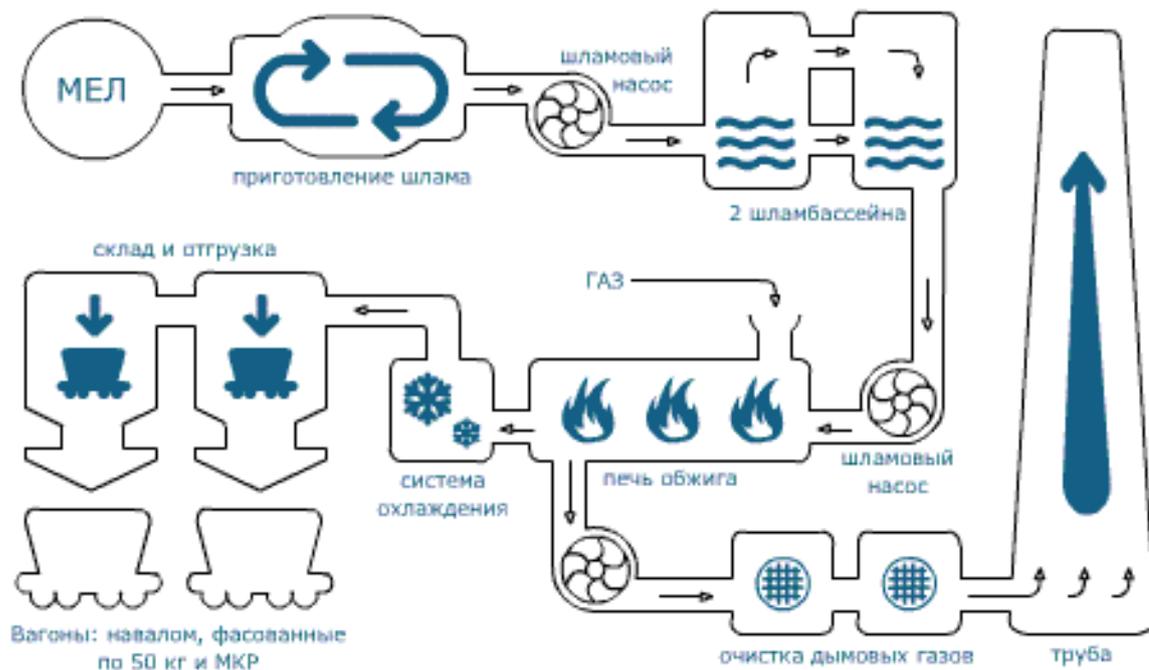


Рисунок 4.8 – Производство извести мокрым способом [96]

Еще одно перспективное направление использования извести, получаемой с использованием ФМ – производство силикатных изделий автоклавного твердения. Благодаря высокой активности и равномерному распределению в смеси с кремнеземистым компонентом известь из ФМ обеспечивает ускорение процессов образования гидросиликатов кальция и повышение прочности готовых изделий на 20-30 %. Это позволяет снизить давление и длительность автоклавной обработки, сократив удельный расход энергоресурсов [40].

#### 4.2.5 Metallургическая промышленность

В металлургии известняк, основную массу которого составляет кальцит  $\text{CaCO}_3$ , является наиболее распространенным флюсом для доменного и агломерационного производства. Назначение флюса – удаление балластных компонентов из исходного сырья, защита расплавов от взаимодействия с газовой средой. Введение флюсов необходимо для понижения температуры плавления, обеспечивая перевод шлаков в легкоплавкое жидкое состояние,

легко удаляемое из печи. Основным шлакообразующим компонентом при этом является оксид кальция, образующийся при нагреве  $\text{CaCO}_3$ .

К химическим компонентам, определяющим качество флюсовых известняков относятся оксиды кальция и магния, а также компоненты, составляющие нерастворимый остаток (таблица 4.3) [34].

Таблица 4.3 – Примерный состав известнякового компонента агломерационной шихты

Материал	Расход, кг/100 кг	Состав компонента шихты, масс. %				
		Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	S
Известняк	20,0	0,4	1,4	53,0	0,8	0,02

Качество агломерата в значительной степени определяется качеством подготовки компонентов агломерационной шихты к спеканию. Для повышения качества агломерата в агломерационных рудах и возврате необходимо ограничить содержание фракции более 5 мм, так как частицы более 5 мм за время прохождения зоны высоких температур высотой 20-30 мм не успевают усвоиться расплавом. На практике в поступающих агломерационных рудах регламентируют содержание фракций более 10 мм. При производстве офлюсованного агломерата в качестве флюса используют известняк и доломит. Подготовка флюсов заключается в измельчении известняка до крупности менее 3 мм. Такой размер частиц флюса позволяет им в процессе спекания полностью декарбонизироваться и усвоиться расплавом. По техническим условиям большинства агломерационных производств содержание фракции 0-3 мм должно составлять не менее 95 %. Измельчение известняка производят в основном молотковыми дробилками [34].

Исходя из информации о ключевых требованиях к карбонатному сырью для использования в качестве флюсовых добавок (таблица 4.3), можно сделать вывод, что ФМ, полученный из ФГ, является перспективным для этих целей, несмотря на наличие ряда примесей, которые не являются критичными для

данного направления использования. При этом высокий показатель степени превращения ФМ значительно превышает качество известняка и позволяет повысить эффективность шлакообразования. Размер частиц ФМ обеспечивает их полную декарбонизацию и усвоение расплавом в процессе агломерации, в отличие от более крупного известняка; кроме того, снижаются затраты на измельчение сырья.

Возможное наличие небольших количеств дополнительных компонентов, содержащихся в ФГ, таких как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и фториды, в ФМ, может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на его использование в качестве флюсовой добавки. Оксиды железа и алюминия могут способствовать шлакообразованию и связыванию вредных примесей. Фториды могут улучшать текучесть и снижать температуру плавления шлака. Небольшое содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  может быть допустимо при производстве чугуна с повышенным фосфором. Однако, если содержание этих компонентов превысит установленные нормы, они могут стать нежелательными, в т.ч. избыток  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличит вязкость шлака, затруднит его отделение от металла; высокое содержание фтора может привести к повышенной коррозии оборудования; повышенные концентрации фосфора и серы негативно скажутся на качестве чугуна.

Таким образом, ФМ с заданными свойствами чистоты и крупности частиц является перспективным карбонатным сырьем для применения в качестве флюсовых добавок при производстве агломерата и чугуна, при условии соблюдения допустимых пределов содержания сопутствующих примесей.

В рамках анализа потенциального рынка сбыта в условиях СЗФО установлено, что фосфомел может быть востребован Череповецким металлургическим комбинатом. При организации переработки фосфогипса в Череповецком филиале АО «Апатит» логистические издержки сводятся к минимуму, что повышает конкурентоспособность продукции.

В Ленинградской обл. в переработки фосфогипса также заинтересованы Волховский филиал АО «Апатит» (г. Волхов) и ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп). В других регионах России вопрос утилизации ФГ актуален для таких промышленных объектов, как Балаковский филиал АО «Апатит» (Саратовская обл.), АО «Мелеузовские минеральные удобрения» (респ. Башкортостан), ООО «ЕвроХим-Белореченские минудобрения» (Краснодарский край), АО «Среднеуральский медеплавильный завод» (Свердловская обл.), а также филиалы АО «ОХК «Уралхим» в Московской (АО «Воскресенские минеральные удобрения») и Кировской обл. (Филиал «КЧХК») [91].

#### **4.2.6 Использование сульфатов аммония, натрия или калия**

Сульфаты аммония, натрия и калия, получаемые в качестве побочных продуктов карбонатной конверсии ФГ, являются ценным сырьем для производства минеральных удобрений, химических реактивов и других продуктов. Их образование обусловлено взаимодействием ФГ с растворами карбонатов и гидрокарбонатов соответствующих катионов.

Сульфат аммония – в первую очередь, высокоэффективное азотное удобрение. Основные преимущества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – хорошая растворимость, низкая гигроскопичность, отсутствие слеживаемости и пылимости.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может использоваться на всех видах почв и под любые сельскохозяйственные культуры. Особенно эффективно его применение на почвах с нейтральной и щелочной реакцией, где нитратные удобрения малоэффективны из-за высоких потерь азота [27].

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , получаемый при конверсии ФГ, отличается высокой степенью чистоты (содержание основного вещества 98-99 %) и не содержит тяжелых металлов и других вредных примесей, соответствуя ТУ 113-03-10-18-91. Это позволяет использовать его не только в сельском хозяйстве, но и в химической промышленности, а также в качестве компонента огнетушащих составов и добавок в цементные растворы [45].

Сульфат натрия применяется в производстве моющих средств, сурьмяных эмалей, хромовых кож, а также в стекольной, текстильной, целлюлозно-бумажной промышленности [97]. Важной областью его использования является очистка технологических растворов и сточных вод от ионов кальция и магния.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , получаемый при конверсии ФГ, по своему качеству соответствует марке «Сульфат натрия технический» (ТУ 2141-028-00204854-95) [17]. Содержание основного вещества в нем составляет не менее 99 %, а массовая доля нерастворимого в воде остатка - не более 0,2 %. Такой продукт может непосредственно использоваться в различных технологических процессах без дополнительной очистки.

Сульфат калия – ценное бесхлорное удобрение, содержащее 50-52 %  $\text{K}_2\text{O}$  [52]. В отличие от  $\text{KCl}$ , он может применяться под чувствительные к хлору культуры (картофель, табак, виноград, цитрусовые и др.). Кроме того,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  используется в производстве квасцов, стекла, алюминиевых сплавов. Важным преимуществом  $\text{K}_2\text{SO}_4$  является высокая устойчивость гранул, не слеживающихся даже при длительном хранении во влажных условиях. Получаемый при конверсии ФГ  $\text{K}_2\text{SO}_4$  по своему качеству соответствует марке «мелиорант» (ТУ 2184-027-00209438-97) [27]. Такой продукт может эффективно использоваться для сельскохозяйственных целей, в т.ч. на почвах, подверженных засолению и осолонцеванию.

Таким образом, сульфаты аммония, натрия и калия, получаемые при переработке ФГ, являются качественным сырьем для производства минеральных удобрений и химической продукции. Их использование позволяет сократить потребление первичных ресурсов и снизить негативное воздействие на окружающую среду. В условиях роста цен на сырье и ужесточения экологических требований вовлечение побочных продуктов в хозяйственный оборот становится важным фактором повышения эффективности и устойчивости производства.

### **4.3 Карбонатная конверсия фосфогипса как способ снижения углеродного следа предприятия**

#### **4.3.1 Углеродный след предприятий минерально-сырьевого комплекса**

Проблема изменения климата, вызванного антропогенными выбросами парниковых газов (ПГ), становится все более актуальной в современном мире. Для борьбы с изменением климата на глобальном уровне приняты Рамочная конвенция ООН и Парижское соглашение, которые ставят целью ограничить рост средней температуры на планете в пределах 1,5-2°C. Достижение этой цели требует кардинального снижения выбросов CO<sub>2</sub> всеми отраслями экономики.

Углеродный след – это совокупность выбросов ПГ, которые образуются прямо или косвенно в результате деятельности человека, организации, производства продукции или оказания услуг [20]. Основным ПГ, определяющим углеродный след, является диоксид углерода (CO<sub>2</sub>), однако в расчет также принимаются выбросы метана (CH<sub>4</sub>), закиси азота (N<sub>2</sub>O) и других газов, которые пересчитываются в CO<sub>2</sub>-эквивалент в соответствии с их потенциалом глобального потепления (ПГП), отражающим способность молекул газа задерживать солнечную радиацию и введенным в 1997 г. Киотским протоколом [73].

Предприятия МСК, в частности – производители фосфорсодержащих удобрений, являются значимыми эмитентами ПГ. Это связано с высокой энергоемкостью производственных процессов, использованием карбонатного сырья, образованием большого количества отходов. В связи с этим перед предприятиями стоит задача по снижению углеродного следа, то есть сокращению выбросов CO<sub>2</sub> в расчете на единицу произведенной продукции.

Согласно данным Международного энергетического агентства, в 2018 г. на долю промышленности пришлось около 24% глобальных выбросов CO<sub>2</sub>, связанных со сжиганием топлива и технологическими процессами. При этом

существенная часть этих выбросов связана с производством минеральной продукции – цемента, извести, аммиака, удобрений и др.

Углеродный след предприятий по производству минеральных удобрений формируется за счет следующих основных источников:

- прямые выбросы  $\text{CO}_2$  в результате сжигания ископаемого топлива (природного газа, угля) для производства энергии и тепла;

- технологические выбросы  $\text{CO}_2$ , образующиеся в ходе переработки карбонатного сырья, например, при производстве ЭФК из апатитового концентрата;

- косвенные выбросы, связанные с потреблением покупной электроэнергии, производство которой сопряжено с выбросами ПГ;

- прочие косвенные выбросы, возникающие в цепочке поставок сырья и материалов, при транспортировке продукции, обращении с отходами производства.

В качестве примера можно привести углеродный след производства фосфорсодержащих удобрений. Ключевым этапом этого процесса является кислотное разложение природных фосфатов серной кислотой с получением ЭФК и ФГ. При этом  $\text{CO}_2$  выделяется как за счет разложения апатита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), содержащего карбонатные примеси, так и за счет сжигания топлива для производства энергии и пара. По оценкам, общий объем выбросов  $\text{CO}_2$  при производстве ЭФК с учетом разложения минерального сырья и сжигания топлива составляет от 0,14 до 1,1 т на тонну  $\text{P}_2\text{O}_5$  в зависимости от применяемой технологии и качества фосфатного сырья. Помимо собственно производственных процессов, источником выбросов ПГ также является обращение с отходами, образующимися при переработке природного минерального сырья. В частности, разложение ФГ в отвалах может также происходить с выделением  $\text{CO}_2$  из остаточных карбонатов.

Снижение углеродного следа важно не только с точки зрения корпоративной ответственности и вклада в борьбу с изменением климата, но и для обеспечения конкурентоспособности продукции в условиях развития

низкоуглеродной экономики. Все это требует от предприятий МСК разработки и внедрения комплексных мероприятий, одним из которых может стать улавливание  $\text{CO}_2$  из дымовых газов и его использование для переработки ФГ с получением ценных продуктов.

#### **4.3.2 Правовые требования к снижению выбросов $\text{CO}_2$**

Необходимость снижения выбросов ПГ предприятиями МСК определяется не только корпоративной ответственностью и соображениями конкурентоспособности на меняющемся рынке, но и требованиями международного и национального законодательства по противодействию изменению климата.

Ключевым международным соглашением в этой области является Парижское соглашение, принятое в 2015 г. 197 сторонами Рамочной конвенции ООН об изменении климата. РФ ратифицировала Парижское соглашение в 2019 году. В развитие положений Парижского соглашения в России был принят Федеральный закон № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов», согласно которому хозяйствующие субъекты, осуществляющие деятельность на объектах, выбросы ПГ которых эквивалентны  $\geq 150$  тыс. т  $\text{CO}_2$  в год, обязаны вести учет выбросов и предоставлять ежегодную отчетность [80]. Для стимулирования сокращения выбросов вводится механизм «климатических проектов» – инвестиционных проектов, направленных на сокращение выбросов или увеличение поглощения парниковых газов, выполнение которых может вести к получению государственной поддержки. Кроме того, сейчас активно обсуждается возможность введения в России системы торговли углеродными единицами как рыночного механизма ограничения выбросов. В целях реализации ст. 4 Парижского соглашения и для исполнения Указа Президента РФ от 4 ноября 2020 г. № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов» принята также «Стратегия социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых

газов до 2050 года» [77]. Для реализации целевого сценария Стратегии необходима реализация ряда мер, включая поддержку и распространение технологий улавливания, захоронения и дальнейшего использования ПГ [75].

Помимо национальных механизмов регулирования выбросов, существуют также требования стран-импортеров продукции МСК. Наиболее значимым из них является трансграничный углеродный налог Европейского союза – Carbon Border Adjustment Mechanism (СВАМ), который действует с октября 2023 г. Механизм СВАМ предполагает, что импортеры продукции (в т.ч. – удобрений) в ЕС должны будут покупать специальные сертификаты в соответствии с выбросами парниковых газов, связанными с производством этой продукции. Фактически СВАМ должен уравнивать углеродную нагрузку на производителей из ЕС и других стран, стимулируя сокращение выбросов в экспортно ориентированных секторах.

#### **4.3.3 Мероприятия по снижению углеродного следа на предприятиях по производству минеральных удобрений**

ПАО «ФосАгро», являясь крупнейшим в Европе производителем фосфорсодержащих минеральных удобрений, уделяет большое внимание вопросам снижения углеродного следа своей деятельности. В 2020 году компания приняла Климатическую стратегию, которая определила основные принципы и направления работы по минимизации выбросов ПГ. Одним из ключевых элементов стратегии является установление научно-обоснованных целей по сокращению выбросов в соответствии с траекторией, необходимой для удержания глобального потепления в пределах 1,5 °С. В рамках этого подхода ПАО «ФосАгро» взяло на себя обязательство снизить удельные выбросы ПГ области охвата 1 (прямые выбросы) на 31% к 2028 г. по сравнению с базовым уровнем 2018 г. [41]. Для достижения поставленных целей компания разработала и реализует План низкоуглеродного перехода, который включает широкий набор технических и организационных мероприятий. В первую очередь это проекты по повышению

энергоэффективности производственных процессов. Другим важным направлением является внедрение наилучших доступных технологий (НДТ), обеспечивающих минимизацию негативного воздействия на окружающую среду. При этом особое внимание уделяется технологиям улавливания  $\text{CO}_2$  из дымовых газов производства аммиака и карбонатного сырья. На предприятиях ПАО «ФосАгро» внедрена технология улавливания  $\text{CO}_2$  из дымовых газов методом химической абсорбции с применением растворов моноэтаноламина. Данный метод позволяет улавливать до 90%  $\text{CO}_2$  из дымовых газов и получать концентрированный поток  $\text{CO}_2$ , пригодный для дальнейшего использования.

Результативность мероприятий ПАО «ФосАгро» по снижению выбросов ПГ демонстрируют ежегодные отчеты. В 2022 г. показано снижение удельных выбросов парниковых газов области охвата 1 (прямые выбросы) на 17,3 кг/т (или на 11,5 %) от уровня 2018 г. (рисунок 4.9).

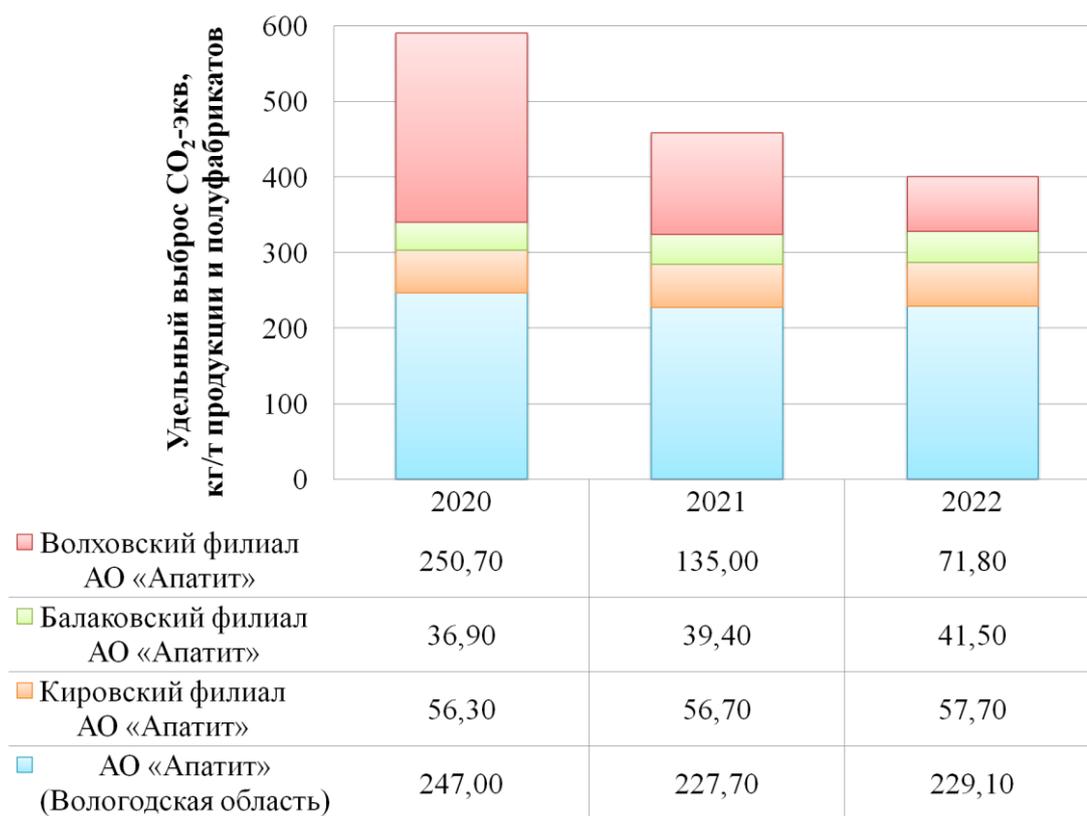


Рисунок 4.9 – Удельные выбросы ПГ на предприятиях ПАО «ФосАгро»

Сокращение валовых выбросов парниковых газов за счет снижения выбросов на единицу произведенной продукции и полуфабрикатов без учета фактора роста объема производства составило 638,9 тыс. т в 2022 году по

сравнению с базовым годом (рисунок 4.10). В качестве базового года для расчетов был выбран 2018 г., как первый, когда была проведена инвентаризация выбросов парниковых газов, и исходя из необходимости установления целевого уровня снижения выбросов парниковых газов по всем трем охватам на основании имеющихся данных статистики выбросов.

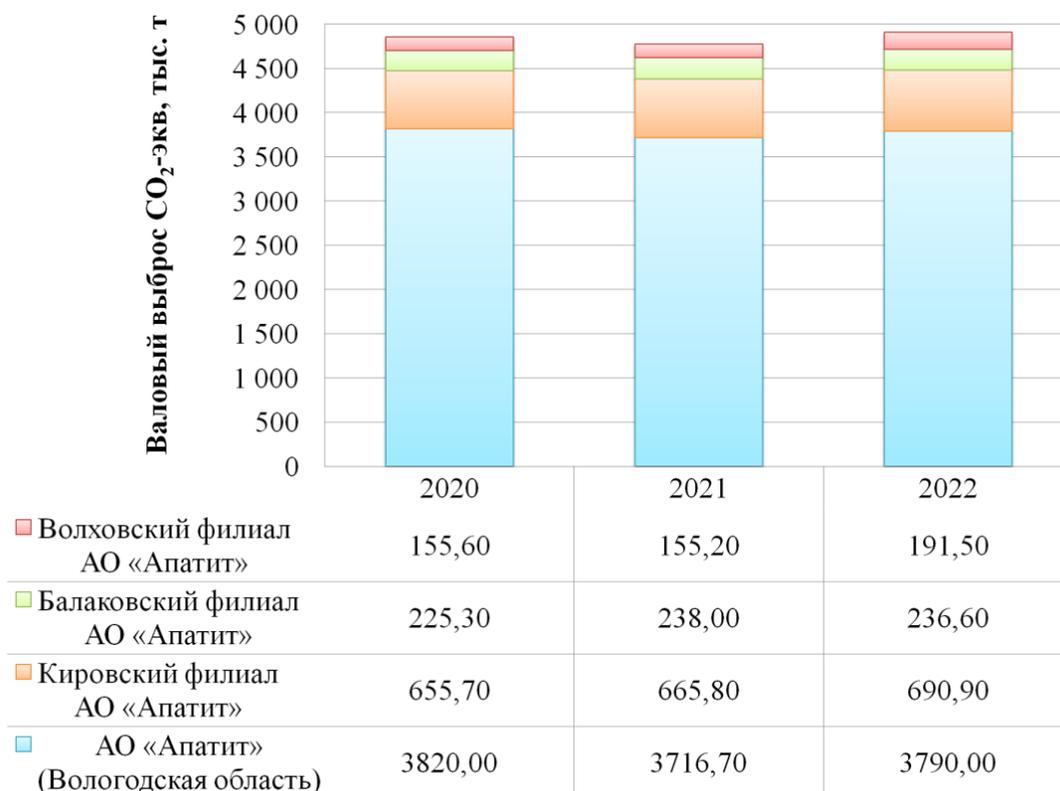


Рисунок 4.10 – Валовые выбросы ПГ на предприятиях ПАО «ФосАгро»

Тем не менее, общий объем выбросов ПГ остается достаточно высоким, что говорит о необходимости поиска новых направлений для его утилизации.

#### 4.3.4 Использование CO<sub>2</sub> для карбонатной конверсии фосфогипса

Технология карбонатной конверсии ФГ позволяет одновременно решить проблему его утилизации и связать значительное CO<sub>2</sub> в стабильной форме карбоната кальция. При этом источником CO<sub>2</sub> могут служить дымовые газы, образующиеся при сжигании ископаемого топлива и производстве минеральных удобрений.

При получении карбоната щелочного металла или аммония M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> за счёт поглощения CO<sub>2</sub> раствором щелочи или аммиака достигается эффект его

связывания [104, 114]. В рамках подобного процесса годовое производство фосфогипса в объеме 100-280 Мт может связывать 26-72 Мт CO<sub>2</sub> [126, 133].

Ожидаемое повышение цены углеродных квот, а также возможность получения господдержки как на реализацию низкоуглеродных проектов, так и на НИОКР в этой области, способны значительно повысить инвестиционную привлекательность технологии. ПАО «ФосАгро» уже начало работу в этом направлении. В частности, в 2022 г. был дан старт проекту «Разработка и испытание технологии карбонизации фосфогипса» в рамках программы «Зеленая химия для жизни», реализуемой совместно с ЮНЕСКО и IUPAC. Ожидается, что исследования позволят оптимизировать параметры процесса применительно к ФГ конкретных предприятий, отработать способы очистки и кондиционирования получаемых продуктов, а также оценить технико-экономические показатели технологии. Вовлечение ФГ в процессы связывания CO<sub>2</sub> и получения востребованных продуктов на основе карбоната кальция отвечает приоритетам циркулярной экономики и ESG-трансформации химической промышленности.

#### **4.4 Эколого-экономическое обоснование**

Внедрение технических решений по переработке фосфогипса в востребованные товарные продукты, такие как фосфомел, сопряжено не только с технологическими, но и с экологическими и экономическими аспектами. Рентабельность природоохранного мероприятия по утилизации ФГ способом карбонатной конверсии можно оценить на примере организации линии по производству ФМ с дальнейшей реализацией карбоната кальция и сульфата натрия в качестве товарных продуктов.

Для комплексной оценки целесообразности промышленного внедрения предложенного способа конверсии ФГ в карбонатных средах выполнено экономическое обоснование внедрения, включая анализ затрат, возможные источники доходов, а также расчет основных показателей экономической эффективности.

#### 4.4.1 Расчет затрат и вложений

**Расчет капитальных вложений** по формуле (4.1):

$$Z_{\text{кап}} = Z_{\text{об}} + Z_{\text{тр}} + Z_{\text{м}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.1)$$

где  $Z_{\text{об}}$  - стоимость оборудования, руб.;

$Z_{\text{тр}}$  - затраты на транспортировку оборудования, руб.;

$Z_{\text{м}}$  - затраты на монтаж и пусконаладочные работы, руб.;

$Z_{\text{доп}}$  - дополнительные затраты, руб.

Стоимость оборудования включает затраты на приобретение емкостного оборудования для хранения и приготовления продукции, комплекса обезвоживания и сушки осадка, аспирационного укрытия пунктов перегрузки сыпучих материалов и т.д.). Стоимость оборудования и материалов определена преимущественно по данным заводов-изготовителей и схожих проектных решений, и включает: рыночную стоимость приобретения оборудования; стоимость запасных частей – до 2 % от стоимости оборудования; стоимость транспортных расходов и услуг посреднических и сбытовых организаций – 5 % отпускной цены на оборудование; расходы на комплектацию – до 1 % стоимости оборудования; заготовительно-складские расходы – 1,2 %. В целом капитальные вложения в оборудование оценены в 2,5 млрд руб.

**Расчет эксплуатационных расходов.** Эксплуатационные расходы представляют собой годовые текущие издержки, связанные с реализацией мероприятия, которые рассчитываются по формуле (4.2):

$$Z_{\text{экспл}} = Z_{\text{мат}} + Z_{\text{o}} + A_{\text{м}} + Z_{\text{пр}}, \quad (4.2)$$

где  $Z_{\text{мат}}$  – материальные затраты, руб. (представлены расходами на электроэнергию);

$Z_{\text{o}}$  – расходы на заработную плату с учетом страховых взносов, руб.;

$A_{\text{м}}$  – амортизационные отчисления, руб.;

$Z_{\text{пр}}$  – прочие расходы (составляют 3 % от эксплуатационных), руб.

Затраты на транспортные услуги по обслуживанию производства не меняются, поэтому при расчетах не учитываются. Затраты на сырье не учитываются (используется готовый раствор карбоната натрия, имеющийся на предприятии).

**Материальные затраты.** Материальные затраты в расчете представлены расходами на электроэнергию по формуле (4.3):

$$Z_э = q_э \times C_э \times t \times N, \quad (4.3)$$

где  $q_э$  – потребление электроэнергии оборудованием, кВт/ч;

$C_m$  – цена электроэнергии, руб/кВт;

$t$  – продолжительность 1 смены за день, ч;

$N$  – длительность проведения работ за 1 год, рабочие дни.

$$Z_т = 1500 \times 5 \times 8 \times 247 = 14,820 \text{ млн руб/год}$$

**Затраты на оплату труда** на обслуживающий персонал 15 человек с усредненным месячным окладом 30 000 руб. (исходя из непрерывного режима производства в течение 7200 ч/год, трехсменного режима и 40-часовой рабочей недели) по формуле (4.4):

$$Z_о = M * O * N * (1 + \Phi 1 + \Phi 2), \quad (4.4)$$

где  $M$  – количество месяцев в году;

$O$  – размер месячного оклада работника, руб.;

$N$  – количество работников, чел.;

$\Phi 1$  – процентная ставка отчислений на социальное страхование (30 % на 2024 г.) [78];

$\Phi 2$  – процентная ставка отчислений на страхование от несчастных случаев на производстве – 0,7 % на 2024 г. для 6 класса профессионального риска [79].

Общие затраты на оплату труда составят 7,057 млн руб/год.

**Амортизационные отчисления** (линейный вид амортизации) по формуле (4.5):

$$A = Z_{\text{кап}} \cdot H_a \quad (4.5)$$

где  $H_a$  – годовая норма амортизации, доли, по формуле (4.6):

$$H_a = \frac{1}{T_n}, \quad (4.6)$$

где  $T_n$  - нормативный срок службы оборудования, лет (принимается 45 лет).

$$A = 2500 \cdot \frac{1}{45} = 55,556 \text{ млн руб/год.}$$

**Прочие расходы** составляют 3 % от материальных расходов без учета амортизационных отчислений:

$$Z_{\text{пр}} = (21\,817\,800,00) \cdot 0,03 = 0,656 \text{ руб}$$

Суммарно эксплуатационные затраты составят:

$$Z_{\text{экспл}} = 78,030 \text{ млн руб/год}$$

#### 4.4.2 Расчет платы за предотвращение размещения отходов

Расчет платы за размещение отходов, образующихся в пределах установленных лимитов, выполняется по формуле (4.7):

$$P_{\text{лр}} = \sum_{j=1}^m M_{\text{л}j} \times H_{\text{пл}j} \times K_{\text{от}} \times K_{\text{л}} \times K_{\text{ст}}, \quad (4.7)$$

где  $P_{\text{л.отх.}}$  - плата за отходы, образующиеся в пределах установленных лимитов;

$j$  – класс опасности отхода (ФГ – отход 5 класса опасности перерабатывающей промышленности);

$M_{\text{л}j}$  – платежная база за размещение отходов (количество отходов, размещенных в пределах лимитов), тонна;

$H_{\text{пл}j}$  – ставка платы за размещение отходов (в 2024 г. ставка составляет 52,932 руб/т [76]);

$K_{\text{ст}}$  – стимулирующий коэффициент к ставке платы (0,3 при условии размещения отходов на территории предприятия);

$K_{л}$  – коэффициент к ставке платы за размещение в пределах лимитов, равный 1;

$K_{от}$  – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной ( $K_{от} = 1$ );

$m$  – количество классов опасности отходов.

Расчет произведен на 1 т ФГ, который может быть утилизирован при реализации предлагаемого технического решения:

$$П_{лр} = 1 * 52,932 * 1 * 1 * 0,3 = 15,8796 \frac{\text{руб}}{\text{т}\cdot\text{год}}$$

#### 4.4.3 Расчет экономического эффекта природоохранного мероприятия

В основу определения масштаба установки при переработке свежего ФГ закладывается удельная производительность ленточных фильтров (3 шт.), используемых на предприятии для фильтрации пульпы ФГ. При ожидаемой удельной производительности  $0,5 \text{ т/м}^2\cdot\text{ч}$  по твердому веществу производительность фильтров и всей установки определена как  $4500 \text{ кг/ч}$  по перерабатываемому ФГ. Используемое оборудование позволяет обеспечить объем переработки ФГ в размере  $32\,400 \text{ т/год}$ , что позволит производить:

- карбонат кальция с чистотой 98 % и заданной крупностью – в объеме  $19\,116 \text{ т/год}$  (при выходе продукта  $0,59 \text{ т}$  на  $1 \text{ т}$  ФГ);

- кристаллический сульфат натрия – в объеме  $30\,132 \text{ т/год}$  (при выходе продукта  $0,93 \text{ т}$  на  $1 \text{ т}$  ФГ).

Экономический эффект от внедрения технического решения по утилизации ФГ представляет собой совокупность экономии на платежах за размещение отхода, а также прибыли, получаемой при реализации продукции (ФМ и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), за вычетом эксплуатационных расходов, по формуле (4.8):

$$Э_{\Sigma} = П_{лр} + Д - З_{э}, \quad (4.8)$$

где  $Д$  – доход от реализации продукции (при рыночной стоимости технического  $\text{CaCO}_3$  с заданной крупностью –  $6000 \text{ руб/т}$  и кристаллического  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $25\,000 \text{ руб/т}$ ).

Данные для расчета величины экономического эффекта представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Оценка экономического эффекта от внедрения технического решения

Наименование показателя		Значение, млн руб.
<b>Общие капитальные затраты</b>		<b>2500,00</b>
Эксплуатационные затраты	Затраты на оплату труда	7,057
	Затраты на электроэнергию	14,820
	Амортизационные отчисления	55,556
	Прочие расходы	0,656
	<b>Общие эксплуатационные затраты</b>	<b>78,030</b>
Доход	Экономия на платежах за размещение отхода	0,515
	Доход от продажи продукции	867,996
	<b>Общий доход</b>	<b>868,510</b>

Таким образом, экономический эффект составит:

$$\text{Э}_{\Sigma} = 0,515 + 867,996 - 78,030 = 789,966 \text{ млн руб/год}$$

Расчет экономической эффективности предполагает приведение разновременных затрат и результатов к единому исходному моменту посредством дисконтирования. В итоге определяется чистая дисконтированная стоимость мероприятия – суммарный эффект за весь планируемый период, дисконтированный к начальному моменту по формуле (4.9):

$$NPV = \sum_{t=1}^T NCF_t \cdot DF_t, \quad (4.9)$$

где  $NCF_t$  – чистый поток денежных средств (годовой экономический эффект), руб;

$t$ – период оценки, год.

$DF_t$  – коэффициент дисконтирования по формуле (4.10):

$$DF = \frac{1}{(1+r)^{t-1}}, \quad (4.10)$$

где  $r$  – ставка дисконтирования. Значение ставки дисконтирования соответствует значению ключевой ставки Банка России на соответствующую дату (16% на 2024 г.).

Чистый поток денежных средств (годовой экономический эффект) равен для первого года разнице между экономическим эффектом и капитальными затратами, а для последующих лет – только экономическому эффекту.

В таблице 4.5 и на рисунке 4.11 представлены результаты оценки окупаемости мероприятия за первые 6 лет реализации.

Таблица 4.5 – Результаты оценки чистой дисконтированной стоимости мероприятия

$t$	$NCF$	$r$	$DF$	$NCF \cdot DF$	$NPV$
год	руб/год	%		руб/год	руб.
0	-1 709 519 501	16,00	1,16	-1 983 042 621	-1 983 042 621
1	790 480 499		1,00	790 480 499	-1 192 562 122
2	790 480 499		0,86	681 448 706	-511 113 416
3	790 480 499		0,74	587 455 781	76 342 365
4	790 480 499		0,64	506 427 397	582 769 763
5	790 480 499		0,55	436 575 343	1 019 345 105

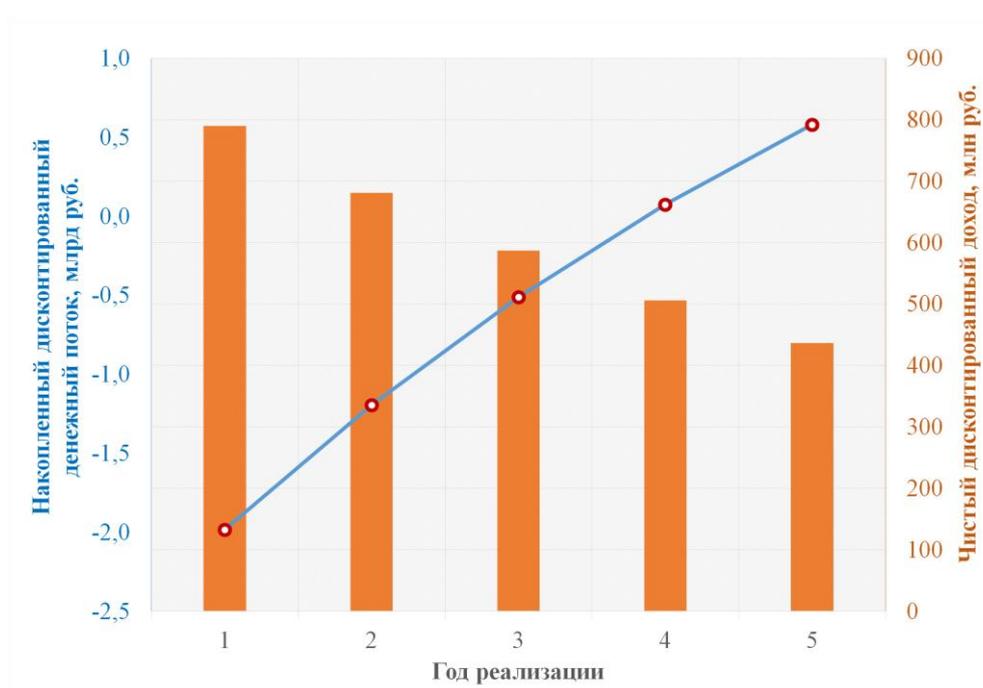


Рисунок 4.11 – Экономическая эффективность природоохранного мероприятия

Установлено, что срок окупаемости мероприятий по внедрению комплекса карбонатной конверсии ФГ с учетом чистой дисконтированной стоимости составит 4 года. С учетом того, что это ниже предполагаемого срока эксплуатации оборудования, техническое решение по утилизации отхода является экономически эффективным.

#### 4.4.4 Расчет предотвращенного экологического ущерба

Предотвращенный экологический ущерб (ПЭУ) от загрязнения земель вследствие размещения отходов выражается в денежном эквиваленте и отражает вероятные негативные последствия от размещения отходов, которых удастся избежать благодаря внедрению технического решения по их утилизации по формуле (4.11) [50]:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{п}} = \sum_{i=1}^N (H_c * K_3 * K_{\text{п}} * J_d * S_o), \quad (4.11)$$

где  $Y_{\text{пр}}^{\text{п}}$  – оценка величины ПЭУ от захламления земель  $i$ -й категорией отходов за отчетный период времени (1 год), млн.руб.;

$H_c$  – норматив стоимости земель, млн. руб/га; для СЗФО  $H_c = 263$  млн. руб/га;

$K_3$  – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории, б/р; для СЗФО  $K_3 = 1,3$ ;

$K_{\text{п}}$  – коэффициент для особо охраняемых территорий; для прочих земель  $K_{\text{п}} = 1$ ;

$J_d$  – индекс-дефлятор по отраслям промышленности (на 2024 год  $J_d$  для отрасли «Водоснабжение; водоотведение, организация сбора и утилизация отходов, деятельность по ликвидации загрязнений» составляет 1,329 от состояния цен на 1999 г.).

$S_o$  – площадь земель, которые удалось предотвратить от захламления отходами за отчетный период времени ( га) определяется по формуле (4.12):

$$S_o = \frac{V_o K_p}{h}, \quad (4.12)$$

где  $V_o$  – объем размещаемого отхода,  $m^3$  (плотность ФГ при транспортной влажности составляет в среднем  $1,5 \text{ т/м}^3$ );

$K_p$  – коэффициент разрыхления пород в отвале,  $K_p = 1,1$ ;

$h$  – высота отвального уступа,  $h = 40 \text{ м}$ .

$$S_o = 32\,400 * \frac{1,1}{40} = 891 \text{ м}^2 = 0,089 \text{ га}$$

$$U_{\text{пр}}^{\text{п}} = 263 * 0,089 * 1,3 * 1 * 1,329 = 40,44 \frac{\text{млн руб}}{\text{год}}$$

#### 4.5 Выводы по Главе 4

1. Установлено, что удельный выход продукта ФМ составит не менее 59 %, то есть 0,59 т  $\text{CaCO}_3$  на 1 т утилизируемого ФГ. ФМ с содержанием  $\text{CaCO}_3$  до 98 % и крупностью до  $D_{90} = 45 \text{ мкм}$  наиболее пригоден производства технологической кальциевой извести с дальнейшим ее применением в отрасли черной металлургии (флюсы доменного производства). В рамках анализа потенциального рынка сбыта продукции в условиях СЗФО установлено, что ФМ может быть востребован Череповецким металлургическим комбинатом (ПАО «Северсталь»). При организации переработки ФГ в череповецком филиале АО «Апатит» логистические издержки сводятся к минимуму, что повышает конкурентоспособность продукции.

2. Приготовление карбонатного раствора по способу № 1 позволяет дополнительно утилизировать до 0,84 т  $\text{CO}_2$  на 1 т ФГ, что обеспечивает снижение углеродного следа предприятия по переработке фосфатного сырья. Данный подход отвечает целям Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года (утв. распоряжением Правительства РФ № 3052-р от 29.10.2021). При этом технология улавливания  $\text{CO}_2$  из дымовых газов уже внедрена на предприятии и не требует дополнительных капиталовложений.

3. Оценка эколого-экономической эффективности продемонстрировала, что уровень капитальных и эксплуатационных затрат на внедрения разработанного мероприятия составит 2,5 млрд руб. и 78,03 млн руб/год соответственно. Общий доход за счет экономии на платежах за размещение отходов и дохода от продажи продукции составит 868,51 млн руб/год. Срок окупаемости при проектной мощности комплекса карбонатной конверсии 32 400 т ФГ в год составит 4 года с учетом дисконтирования, а размер предотвращенного экологического ущерба — 40,44 млн руб/год.

4. В основе исследования лежит выбор направления эффективной комплексной переработки сырья техногенного происхождения. Внедрение подобных решений способствует более рациональному использованию минерально-сырьевой базы страны и повышению эффективности ее воспроизводства, а также снижению уровня загрязнения окружающей среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается новое решение актуальной научной задачи – снижения негативного воздействия на компоненты окружающей среды от объектов размещения гипсосодержащих отходов путем совместной утилизации фосфогипса и  $\text{CO}_2$ -содержащих дымовых газов с использованием карбонатной конверсии в условиях, позволяющих получить продукцию (фосфомел) с заданными свойствами крупности и степени превращения.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Разработана новая научная идея, развивающая направление карбонатной конверсии фосфогипса (как способа утилизации гипсосодержащих отходов минерально-сырьевого комплекса);

2. Доказано, что в условиях зоны избыточного увлажнения полная изоляция гипсонакопителей от окружающей среды невозможна, поскольку наблюдается миграция характерных загрязнителей – компонентов фосфогипса в подотвальные сточные воды и поверхностные водные объекты.

3. Предложена научная гипотеза о влиянии температуры на механизм превращения гипсовых отходов в карбонатных средах и крупность получаемого мелового продукта.

4. Экспериментально подтверждено наличие зависимостей степени превращения ФГ и/или крупности получаемого фосфомела от следующих условий карбонатной конверсии: температуры, концентрации карбонатного раствора, отношения жидкой и твердой фаз, продолжительности контакта фаз.

5. Доказана возможность получения фосфомела с заданными свойствами крупности и высокой степенью превращения, что достигается за счет обеспечения перехода условий формирования  $\text{CaCO}_3$  из метастабильной области в зону зародышеобразования путем регулирования условий карбонатной конверсии ФГ.

6. Определена последовательность технологических операций при карбонатной конверсии фосфогипса с получением карбоната кальция и сульфата аммония/натрия/калия.

7. Определены перспективы внедрения предлагаемого способа утилизации гипсосодержащих отходов с учетом расширения сырьевой базы  $\text{CaCO}_3$  за счет востребованности фосфомела с заданными свойствами крупности.

8. Установлено, что совместная утилизация фосфогипса и  $\text{CO}_2$ -содержащих дымовых газов позволит обеспечить снижение углеродного следа предприятия.

В дальнейшем результаты диссертации могут быть использованы для проектирования и внедрения комплексных решений по утилизации вновь образующихся и уже складированных гипсосодержащих отходов.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

КР – карбонатный раствор;

ОРО – объект размещения отходов;

ПГ – парниковые газы;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ПДК<sub>х.п.</sub> – предельно допустимая концентрация в воде подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;

ПЭУ – предотвращенный экологический ущерб;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

РФ – Российская Федерация;

СР – сульфатный раствор;

ТЭ – тяжелые элементы;

ФГ – фосфогипс;

ФДГ – фосфодигидрат;

ФМ – фосфомел;

ФПГ – фосфополугидрат;

ЭФК – экстракционная фосфорная кислота.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Авторское свидетельство № 340262 А1 СССР, МПК С01F 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 1440250 : заявл. 19.05.1970 : опубл. 30.03.1986 / Б. Н. Ласкорин, З. Ш. Голынки, Г. К. Целищев. – 2 с. EDN UQFLPN.

2. Авторское свидетельство № 715468 А1 СССР, МПК С01С 1/244. Способ получения сульфата аммония : № 2477799 : заявл. 21.04.1977 : опубл. 15.02.1980 / В. Н. Ламп, Т. Ф. Абашкина, А. С. Одерберг, Н. М. Бризицкая ; заявитель ПРЕДПРИЯТИЕ П/Я В-8830. – 2 с. EDN ESJITS.

3. Антонов, Г.Л. Повышение эффективности использования топлива для производства извести во вращающихся печах ОАО «ММК» / Г. Л. Антонов, А. А. Перлевский, Е. Б. Маликова [и др.] // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2007. – № 3(19). – С. 90-92. EDN NUOWNH.

4. База данных. Среднемесячная относительная влажность воздуха на метеорологических станциях России [Электронный ресурс]. – URL: <http://climate.mesom.ru/> (дата обращения 19.06.2024).

5. База данных. Термические Константы Веществ [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (дата обращения 19.06.2024).

6. Байбеков, Р.Ф. Научно-практические рекомендации по применению фосфогипса нейтрализованного в качестве химического мелиоранта и серного удобрения / Р. Ф. Байбеков, И. А. Шильников, Н. И. Аканова [и др.] ; Министерство сельского хозяйства Российской Федерации, Российская академия сельскохозяйственных наук, Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д. Н. Прянишникова. – Москва : Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д.Н. Прянишникова, 2012. – 56 с. EDN QLCSIJ.

7. Барон, Н.М. Краткий справочник физико-химических величин / ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель ; сост. Н. М. Барон [и др.] ; [6-е изд., перераб. и

доп.] – Л. : Химия, 1972. – 200 с. : ил. – Предм. указ.: с. 195-198. - Текст : непосредственный.

8. Башлыкова, Т. В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи / Т. В. Башлыкова, А. В. Вальков, В. И. Петров // Цветные металлы. – 2012. – № 3. – С. 40-42. EDN OXUCAP.

9. Белоглазов, И. Н. Основы расчета фильтрационных процессов / И. Н. Белоглазов, В. О. Голубев. – М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2002. – 210 с.

10. Белюченко, И. С. Влияние отходов промышленного и сельскохозяйственного производства на физико-химические свойства почв / И. С. Белюченко, Е. И. Муравьев // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5. – № 1. – С. 84-86. EDN RKXJHX.

11. Белюченко, И. С. Влияние фосфогипса на свойства почвы и прорастание семян озимой пшеницы / И. С. Белюченко, Ю. В. Пономарева // Экологические проблемы Кубани. – 2005. – №. 27. – С. 184-191.

12. Белюченко, И.С. Использование фосфогипса для рекультивации загрязненных нефтью почв / И. С. Белюченко, Е. П. Добрыдней, Е. И. Муравьев [и др.] // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2008. – № 12. – С. 72-77. EDN JVRFAH.

13. Блохин, Ю. Н., Бондаренко М. В., Катунина А. Б. Фосфогипс и его физико-механические свойства. Использование фосфогипса в народном хозяйстве / Ю. Н. Блохин, М. В. Бондаренко, А. Б. Катунина // Тр. НИУИФ. – 1983. – Т. 234. – С. 32-38.

14. Бойнтон, Р. С. Химия и технология извести / сокращенный перевод с англ. / Р. С. Бойнтон. – М. : Стройиздат, 1972. – 239 с.

15. Голова, Т. А. Исследование свойств композиционных материалов на основе фосфогипса / Т. А. Голова, И. А. Магеррамова, А. Р. Давтян // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2017. – Т. 17, № 12. – С. 77-79. EDN UBSKXF.

16. ГОСТ 4013-2019. Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия = Gypsum and gypsum-anhydrite rock for the manufacture of binders. Specifications : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2019 г. № 1106-ст : введен впервые : дата введения 2020-06-01 / разработан Некоммерческой организацией «Союз производителей цемента» (НО СОЮЗЦЕМЕНТ) и Обществом с ограниченной ответственностью Фирма «Цемискон» (ООО Фирма «Цемискон»). – Москва : Стандартиформ, 2019. – 7 с.

17. ГОСТ 6318-77. Натрий сернокислый технический. Технические условия = Sodium sulphate technical. Specifications : Государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 26 мая 1977 г. № 1345 : введен впервые : дата введения 1977-05-26 / разработан Министерством химической промышленности СССР. – Москва : Издательство стандартов, 1990. – 22 с.

18. ГОСТ 8253-79. Мел химический осажденный. Технические условия = Chemically precipitated calcium carbonate. Specifications : Государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 января 1979 г. № 289 : введен впервые : дата введения 1979-01-29 / разработан Министерством химической промышленности СССР. – Москва : Издательство стандартов, 1990. – 31 с.

19. ГОСТ Р 58820-2020. Фосфогипс для сельского хозяйства. Технические условия = Phosphogypsum for agriculture. Specifications : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 05 марта 2020 г. № 113-ст : введен впервые : дата введения 2020-07-01 / разработан Акционерным

обществом «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В.Самойлова» (АО «НИУИФ»). – Москва : Стандартиформ, 2020. – 32 с.

20. ГОСТ Р ИСО 14064-1-2007. Газы парниковые. Часть 1. Требования и руководство по количественному определению и отчетности о выбросах и удалении парниковых газов на уровне организации = Greenhouse gases. Part 1. Specification with guidance at the organizational level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2007 г. № 433-ст : введен впервые : дата введения 2009-01-01 / разработан Научно-техническим центром «ИНТЕК» на основе собственного аутентичного перевода стандарта. – Москва : Стандартиформ, 2010. – 17 с.

21. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году» [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye\\_doklady/gosudarstvennyu\\_doklad\\_o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii\\_v\\_2022\\_/](https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyu_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2022_/) (дата обращения 19.06.2024).

22. Губарев, А. А. Проклейка бумаги и картона в нейтральной среде с использованием серноокислого алюминия : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Губарев Александр Александрович. – Минск, 2000. – 23 с. EDN ZKPXRJ.

23. Евразийский патент № 015407 Способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и карбонат кальция : № 200900656 : заявл. 04.06.2009 : опубл. 30.12.2010 / В. Г. Казак , В. В. Долгов , Н. М. Бризицкая [и др.] ; заявитель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский

институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова».

24. Здановский, А.Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / Л. М. Абуткова, А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская [и др.]; редактор В. А. Коц; [2-е изд., перераб. и доп.] – Л.: Химия, 1975. – 429 с: ил. УДК: 541.8 (083).

25. Золотухин, С. Н. Исследования процессов структурообразования дисперсных материалов при получении строительных композитов с заранее заданными свойствами / С. Н. Золотухин, О. Б. Кукина, А. А. Абраменко [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2017. – № 5(74). – С. 93-106. DOI:10.21869/2223-1560-2017-21-5-93-106. EDN YMOZXO.

26. Иванов, В.М. Аналитическая химия натрия / В.М. Иванов, К.А. Семенов, Г.В. Прохорова, Е.Ф. Симонов. – М.: Наука, 1986. – 246 с.

27. Иващенко, Т. Г. Экологические аспекты технологий утилизации фосфогипса / Т. Г. Иващенко, И. Д. Индже // Вестник Черниговского государственного технологического университета. Серия: Технические науки. – 2014. – № 2(73). – С. 223-228. EDN TMWKAL.

28. Ивочкина, М. А. Изучение формирования свойств техногенных отложений в отвалах фосфогипса при переработке исходного сырья различных месторождений / М. А. Ивочкина // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 1(24). – С. 48. EDN PYZNCP.

29. Игленкова, М. Г. Физико-химические закономерности получения композиционных материалов на основе фосфогипса : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Игленкова Мария Геннадьевна. – Саратов, 2013. – 20 с. EDN SVFHNZ.

30. Ильинова, А. А. Перспективы и общественные эффекты проектов секвестрации и использования углекислого газа / А. А. Ильинова, Н. В. Ромашева, Г. А. Стройков // Записки Горного института. – 2020. – Т. 244. – С. 493-502. DOI:10.31897/PMI.2020.4.12. EDN MOSYUD.

31. ИТС 1-2023 Целлюлозно-бумажное производство = Pulp and paper manufacture : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : дата введения 2024-01-01 / разработан технической рабочей группой «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона» (ТРГ 1). – Москва : Бюро НДТ, 2023. – 459 с.

32. ИТС 2-2019. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот = Manufacture of ammonia, fertilizers and inorganic acids : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : дата введения 2020-03-01 / разработан технической рабочей группой N 2-2019 (ТРГ 2-2019) «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот». – Москва : Бюро НДТ, 2019. – 825 с.

33. ИТС 7-2022 Производство извести = Manufacture of lime : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : дата введения 2023-09-01 / разработан технической рабочей группой «Производство извести» (ТРГ 7). – Москва : Бюро НДТ, 2022. – 151 с.

34. ИТС 26-2017 Производство чугуна, стали и ферросплавов = Production of pig iron, steel and ferroalloys : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : дата введения 2018-07-01 / технической рабочей группой «Производство чугуна, стали и ферросплавов» (ТРГ 26). – Москва : Бюро НДТ, 2017. – 478 с.

35. ИТС 47-2023 Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности = Processing system (treatment) with waste water and exhaust gases in the chemical industry : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям : дата введения 2023-12-21 / разработан технической рабочей группой «Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности» (ТРГ 47). – Москва : Бюро НДТ, 2023. – 102 с.

36. Калиниченко, В. П. Эффективное использование фосфогипса в земледелии / В. П. Калиниченко // Вестник Международного института питания растений. – 2017. – № 1. – С. 1-33. EDN OPVNDP.

37. Кержнер, А.М. Производственные и экологические аспекты использования фосфогипса в настоящее время / А.М. Кержнер, В. А. Терсин, М. А. Трошин, Е. Е. Нартова // Материалы научно-практической конференции «Гипс, его исследование и применение». Красково, 2005. – С. 51-55.

38. Кобелева, А. Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами / А. Р. Кобелева, В. З. Пойлов // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 9. – С. 1409-1415. EDN ICCLVF.

39. Кобелева, А. Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами : специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кобелева Асия Рифовна. – Пермь, 2006. – 130 с. EDN NNSNFR.

40. Комар А. Г. Строительные материалы и изделия: Учеб. для инж.-экон. спец. строит. вузов. / А. Г. Комар ; [5-е изд., перераб. и доп.] – М.: Высш. шк., 1988. – 527 с: ил. ISBN 5-06-001250-6.

41. Компания «ФосАгро» намерена снизить объем выбросов парниковых газов на 31% к 2028 году [Электронный ресурс]. – URL: <https://madeinrussia.ru/ru/news/3855> (дата обращения 19.06.2024).

42. Коробанова, Т. Н. Мониторинг опасных геодинамических процессов при формировании отвала фосфогипса Балаковского филиала АО «Апатит» / Т. Н. Коробанова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 4. – С. 405-408. EDN TWQPOX.

43. Коротаяева, А. Э. Применение данных спектральной съемки для экологического мониторинга водной растительности / А. Э. Коротаяева, М. А. Пашкевич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 5-2. – С. 231-244. DOI:10.25018/0236\_1493\_2021\_52\_0\_231. EDN DFCINP.

44. Косынкин, В. Д. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов / В. Д. Косынкин, А. К. Селивановский, Т. Т. Федулова [и др.] // Цветные металлы. – 2012. – № 3. – С. 31-34. EDN OXUBZV.

45. Левин, Б. В. Проблемы и технические решения в производстве комплексных удобрений на основе аммиачной селитры / Б. В. Левин, А. Н. Соколов // Мир серы, N, P и K. – 2004. – Т. 2. – С. 13-21.

46. Литвинова, Т. Е. Комплексный подход к утилизации техногенных отходов минеральносырьевого комплекса / Т. Е. Литвинова, Д. В. Сучков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 6-1. – С. 331-348. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2022\_61\_0\_331. EDN VWGWFK.

47. Литвинова, Т. Е. Получение легкого золобетона как перспективное направление утилизации техногенных продуктов (на примере отходов водоотведения) / Т. Е. Литвинова, Д. В. Сучков // Записки Горного института. – 2023. – Т. 264. – С. 906-918. EDN LMZCWZ.

48. Литвинова, Т. Е. Химически осаждённый фосфомел ( $\text{CaCO}_3$ ) как полезный продукт утилизации фосфогипса / Т. Е. Литвинова, Д. В. Сучков, С. А. Герасев // Управление техносферой. – 2023. – Т. 6, № 3. – С. 435-450. DOI: 10.34828/UdSU.2023.70.83.010. EDN SFIVXK.

49. Лычева, М.А. (Ивочкина, М.А.) Специфика инженерно-геологических условий при формировании отвалов фосфогипса / М.А. Лычева // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения: Труды 9-ой международной научно-практической конференции 9-ой международной научно-практической конференции; Воркута, 6-8 апреля 2011 г. // Филиал СПГГУ «Воркутинский горный институт». – 2011. – Т. 2 – С. 396-402.

50. Методика определения предотвращенного экологического ущерба Госкомэкология России: издание официальное: утвержден Председателем

Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды В.И.Даниловым-Данильяном 30 ноября 1999 г. – Москва, 1999. – 71 с.

51. Мещеряков, Ю. Г. Проблемы промышленной переработки фосфогипса в РФ, состояние и перспективы / Ю. Г. Мещеряков, С. В. Федоров // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 6-2. – С. 273-276. EDN UBKCAL.

52. Мещеряков, Ю. Г. Промышленная переработка фосфогипса / Ю. Г. Мещеряков, С. В. Федоров; Мещеряков Ю. Г., Федоров С. В.. – Санкт-Петербург : Изд-во Стройиздат СПб, 2007. – ISBN 5-87897-136-4. EDN QNENFN.

53. Мирсаев, Р. Н. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий / Р. Н. Мирсаев, В. В. Бабков, С. С. Юнусова [и др.]. – Москва : Москва «Химия», 2004. – 176 с. EDN VPARZB.

54. Мольков, А. А. Способ переработки фосфогипса / А. А. Мольков, Ю. И. Дергунов, В. П. Сучков // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – № 4. – С. 141-145. EDN IBMJQD.

55. Монастырев, А. В. Производство извести / А. В. Монастырев. – М. : Высшая школа, 1986. – 192 с.

56. Мырзахметов, Б. А. Химический состав фосфогипса и комплексный метод его переработки / Б. А. Мырзахметов, А. Шолак // Современные тенденции развития науки и производства: Сборник материалов II Международной научно-практической конференции, Кемерово, 15-16 января 2015 года / Западно-Сибирский научный центр. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 2015. – С. 67-71. EDN TZMPQR.

57. Найманбаев, М. А. Комплексное использование фосфогипса / М. А. Найманбаев, Н. Г. Лохова, Ж. А. Балтабекова // Горный журнал Казахстана. – 2009. – Т. 7. – С. 28-29.

58. Овчаренко, М. М. Приемы повышения плодородия почв (известкование, фосфоритование, гипсование) / М. М. Овчаренко, Р. В. Некрасов, Н. И. Аканова, П. В. Прудников, А. И. Осипов. – М.: Росинформагротех, 2021. – 116 с.

59. Олейник, И. Л. Повышение глубины переработки фосфатного сырья с попутным извлечением редкоземельных металлов : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Олейник Иван Леонидович, 2021. – 112 с. EDN HZEFHH.

60. Особенности состава и свойства продукта переработки фосфогипса / Ф. Л. Капустин, М. А. Афанасьева, Н. А. Митюшов, С. В. Беднягин // Инновации в материаловедении и металлургии : материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции, Екатеринбург, 15–18 декабря 2014 года / Федеральное государственное автономное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Институт материаловедения и металлургии; Ответственные за выпуск: Н. Н. Озерец, А. С. Жилин. – Екатеринбург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2015. – С. 401-404. EDN UFOPAP.

61. Патент № 2225892 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/08. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2002120079/02 : заявл. 23.07.2002 : опубл. 20.03.2004 / Э. П. Локшин, Ю. А. Вершкова, В. Т. Калинин [и др.] ; заявитель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН. – 5 с. EDN KWDLPP.

62. Патент № 2258036 С1 Российская Федерация, МПК С01F 11/00, С01F 11/06, С01F 11/46. Способ комплексной переработки фосфогипса : №

2004117641/15 : заявл. 09.06.2004 : опубл. 10.08.2005 / В. А. Колокольников, В. М. Титов, А. А. Шатов ; заявитель Открытое акционерное общество «Сода» (ОАО «Сода»). – 12 с. EDN AWHRRR.

63. Патент № 2412265 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/06, С22В 3/24. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2009127311/02 : заявл. 16.07.2009 : опубл. 20.02.2011 / Я. К. Абрамов, В. М. Веселов, В. М. Залевский [и др.] ; заявитель Закрытое акционерное общество «Твин Трейдинг Компани». – 8 с. EDN ZFXTWH.

64. Патент № 2456358 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/04, С22В 3/18. способ переработки фосфогипса : № 2010144166/02 : заявл. 29.10.2010 : опубл. 20.07.2012 / Т. В. Башлыкова, А. В. Вальков, А. Б. Живаева [и др.] ; заявитель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Общество с ограниченной ответственностью «НВП Центр-ЭСТАгео». – 6 с. EDN ZGKKMX.

65. Патент № 2680589 С1 Российская Федерация, МПК С05В 11/00, С05В 13/06. Способ переработки фосфогипса на фосфорное удобрение : № 2018119259 : заявл. 24.05.2018 : опубл. 22.02.2019 / Е. В. Горбачев, Т. Г. Мильбергер, С. Н. Ахмедов, А. Ю. Афанасьев ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Гибридные удобрения». – 8 с. EDN YFGZTE.

66. Патент № 2739409 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/06. способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2020111605 : заявл. 19.03.2020 : опубл. 23.12.2020 / Д. Г. Медянцева, А. В. Шиляев, М. Л. Фокина ; заявитель Акционерное общество «Объединенная химическая компания «УРАЛХИМ» (АО «ОХК «УРАЛХИМ»). – 5 с. EDN WEXWAE.

67. Патент № 2763074 С1 Российская Федерация, МПК С22В 3/04, С22В 59/00, С01F 11/18. Способ комплексной переработки фосфогипса : №

2021117361 : заявл. 16.06.2021 : опубл. 27.12.2021 / И. Л. Олейник, И. Т. Жадовский, С. А. Герасев, Т. Е. Литвинова; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 10 с. EDN RKLQFS.

68. Патент № 2800284 С1 Российская Федерация, МПК G01N 1/28. Способ изготовления многокомпонентных образцов сравнения для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород: № 2022129509 : заявл. 15.11.2022 : опубл. 19.07.2023 / И. П. Сверчков, Ю. Д. Смирнов, М. А. Чукаева [и др.]; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 19 с. EDN ZDKBXN.

69. Петров, Д. С. Оценка и анализ гидрохимического режима обводненных карьеров по добыче фосфоритовых руд / Д. С. Петров, А. С. Данилов // Вода и экология: проблемы и решения. – 2020. – № 3(83). – С. 63-69. DOI:10.23968/2305-3488.2020.25.3.63-69. EDN RYDXTE.

70. Писарев, С. В. Фосфогипсовый гранулят как замена гипсового камня при помоле цементного клинкера / С. В. Писарев, К. А. Фролов // Инновации в науке. – 2014. – № 40. – С. 68-72. EDN TDOXFP.

71. Пляцук, Л. Д. Системный подход к экологическому мониторингу в районе отвалов фосфогипса / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш, Е. Н. Яхненко, И. А. Трунова // Экологический вестник. – 2015. – № 4. – С. 77-84. EDN WBUPGL.

72. Послание Президента РФ Федеральному Собранию от 15.01.2020 «Послание Президента Федеральному Собранию» – 2020. – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_342959/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_342959/) (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

73. Приказ Минприроды России от 30 июня 2015 г. № 30 «Методические указания и руководство по количественному определению объема выбросов парниковых газов организациями, осуществляющими хозяйственную и иную

деятельность в Российской Федерации». – 2015. – URL: <https://base.garant.ru/71283290/> (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

74. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник: Справ, изд. 2-е, испр. и доп. / В.А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1991. – 392 с.

75. Распоряжение Правительства РФ № 3052-р от 29 октября 2021 г. «Стратегия социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г.». – 2021. – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_399657/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_399657/) (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

76. Российская Федерация. Законодательные материалы. Постановление Правительства Российской Федерации от 17 апреля 2024 г. N 492 «О применении в 2024 году ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду». – 2024. – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_474953/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_474953/) (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

77. Российская Федерация. Законодательные материалы. Указ Президента Российской Федерации от 4 ноября 2020 г. № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов». – 2020. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/74756623/> (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

78. Российская Федерация. Законы. Налоговый кодекс Российской Федерации Часть вторая : НК : текст с изменениями и дополнениями на 26 февраля 2024 года : [принят Государственной Думой 19 июля 2000 года : одобрен Советом Федерации 26 июля 2000 года]. – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_28165/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_28165/) (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

79. Российская Федерация. Законы. О страховых тарифах на обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний на 2022 год и на плановый период 2023 и

2024 годов: Федеральный закон № 413 ФЗ: текст с изменениями и дополнениями на 22 декабря 2021 года: [принят Государственной Думой 9 декабря 2021 года: одобрен Советом Федерации 15 декабря 2021 года]. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/403164866/?ysclid=lxlsbihnhc466797202> (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

80. Российская Федерация. Законы. Об ограничении выбросов парниковых газов: Федеральный закон № 296 ФЗ: [принят Государственной Думой 01 июня 2021 года: одобрен Советом Федерации 23 июня 2021 года]. – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_388992/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_388992/) (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

81. Савойская, Е. В. Перспективы развития и экономическая эффективность использования материально-сырьевых ресурсов / Е. В. Савойская // Вестник РАЕН. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 122-127. EDN ZBETNH.

82. Сайкина, О. Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов в процессе переработки фосфогипса / О. Ю. Сайкина, О. В. Юрасова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 7-4(49). – С. 107-111. DOI:10.18454/IRJ.2016.49.186. EDN WEYJRD.

83. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: утвержден постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. № 2. – Москва. – 2021. – 469 с.

84. Свергузова, С. В. Безобжиговый способ переработки фосфогипса / С. В. Свергузова, Г. И. Тарасова, Н. В. Чернышева, М. Мтибаа. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2009. – 142 с. EDN QNETPH.

85. Сизяков, В. М. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и

новых продуктов / В. М. Сизяков, С. В. Нутрихина, Б. В. Левин // Записки Горного института. – 2012. – Т. 197. – С. 239-244. EDN QZEREN.

86. СП 131.13330.2020. Строительная климатология = Building climatology: свод правил: издание официальное: утвержден и введен в действие приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 24 декабря 2020 г. № 859/пр: введен впервые: дата введения 2021-06-25 / разработан Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук» (НИИСФ РААСН) при участии Федерального государственного бюджетного учреждения «Главная геофизическая обсерватория имени А.И.Воейкова» (ФГБУ «ГГО»). – 2021. – 145 с.

87. **Сучков, Д. В.** Использование отходов минерально-сырьевого комплекса для получения продукции с заданными свойствами / **Д. В. Сучков** // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Киров, 24 ноября 2021 года. – Киров: Вятский государственный университет, 2021. – С. 27-32. EDN GSLLPF.

88. **Сучков, Д. В.** Особенности комплексной переработки техногенного сырья на примере гипсосодержащих отходов минерально-сырьевого комплекса / **Д. В. Сучков** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Материалы Международной научной конференции, Алушта-Белгород, 30 мая – 03 2022 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 357-361. EDN YZKLBU.

89. **Сучков, Д. В.** Особенности процессов комплексной переработки и утилизации горнопромышленных отходов как вторичного ресурса (на примере фосфогипса) / **Д. В. Сучков, К. Д. Шайкина** // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXVI Международного симпозиума имени академика

М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 90-летию со дня рождения Н.М. Рассказова, 120-летию со дня рождения Л.Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова, Томск, 04–08 апреля 2022 года. Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – С. 328-330. EDN FAQUBQ.

90. **Сучков, Д. В.** Разработка технологии полезной утилизации многотоннажных отходов минерально-сырьевого комплекса (на примере фосфогипса) / **Д. В. Сучков** // Новые идеи в науках о Земле : Материалы XV Международной научно-практической конференции: в 7 т., Москва, 01–02 апреля 2021 года. Том 3. – Москва: Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе, 2021. – С. 224-227. EDN PXGXLР.

91. **Сучков, Д. В.** Утилизация фосфогипса путем комплексной переработки на ряд товарных продуктов: проблемы и перспективы / **Д. В. Сучков** // Актуальные проблемы недропользования : тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–21 мая 2022 года. Том 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 288-290. EDN JKESBA.

92. **Сучков, Д. В.** Фосфогипс как техногенное сырье для получения товарных продуктов с заданными свойствами / **Д. В. Сучков, Т. Е. Литвинова** // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности : Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых, Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 2022. – С. 69-72. EDN GPTNER.

93. Тарасов, А.С. Влияние алюминатов на структуру и свойства фосфогипсобетона / А.С. Тарасов, Ю.Д. Чистов // Материалы II Всероссийского семинара с международным участием «Повышение

эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. Уфа, 2004 г. С. 151 – 158.

94. Технологии производства извести: «Придонхимстрой Известь» [Электронный ресурс]. – URL: [https://newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=4780](https://newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4780) (дата обращения 19.06.2024).

95. Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации». – 2011. – URL: <https://base.garant.ru/55171684/> (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

96. Указ Президента РФ от 28 февраля 2024 г. № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации». – 2024. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/408518353/> (дата обращения 19.06.2024). – Текст: электронный.

97. Фосфогипс и его использование / Иваницкий, В.В., Классен П.В., Новиков А.А.; под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Новикова. – М.: Химия, 1990. – 224 с. ISBN 5-7245-0088-4.

98. Хуснутдинов, В.А. Производство извести и диоксида углерода. Добыча солей и очистка рассолов: учеб. пособие: [по направлениям подготовки 18.02.03 «Химическая технология неорганических веществ», 18.03.01 Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов] / В.А. Хуснутдинов, Р.Х. Хузиахметов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Казанский государственный технологический университет. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2008. – 103 с. – ISBN 5-7245-0005-1. – Текст: электронный. – URL: [https://rusneb.ru/catalog/000200\\_000018\\_RU\\_NLR\\_bibl\\_1243740/](https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_RU_NLR_bibl_1243740/) (дата обращения 19.06.2024).

99. Шеуджен, А. Х. Использование фосфогипса нейтрализованного на посевах риса в качестве поликомпонентного удобрения. Сообщение I / А. Х. Шеуджен, Т. Н. Бондарева // Политематический сетевой электронный

научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2015. – № 113. – С. 244-262. EDN UZLKEJ.

100. Юркова, Р. Е. Приемы инактивации тяжелых металлов и восстановления почвенного плодородия орошаемых земель / Р. Е. Юркова // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. – 2012. – № 1(5). – С. 120-131. EDN OSKLDN.

101. Agayr, K. Study on the kinetics of the conversion of Moroccan phosphogypsum into  $X_2SO_4$  ( $X= Na, NH_4$ ) / K. Agayr, H. Chanouri, B. Achiou [et al.] // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2022. – Vol. 24. – No. 5. – P. 2015-2029. DOI:10.1007/s10163-022-01461-2.

102. Al-Hwaiti, M. S., Ranville J. F., Ross P. E. Bioavailability and mobility of trace metals in phosphogypsum from Aqaba and Eshidiya, Jordan / M. S. Al-Hwaiti, J. F. Ranville, P. E. Ross // Geochemistry. – 2010. – Vol. 70. – No. 3. – P. 283-291. DOI: 10.1016/j.chemer.2010.03.001.

103. Althyabat S. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum / S. Althyabat, P. Zhang // Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C. 2015. Vol. 124. Iss. 3. P. 143-150.: DOI 10.1179/1743285515Y.0000000002.

104. Altiner, M. Effect of alkaline types on the production of calcium carbonate particles from gypsum waste for fixation of  $CO_2$  by mineral carbonation / M. Altiner // International Journal of Coal Preparation and Utilization. – 2019. – T. 39. – №. 3. – С. 113-131. DOI: 10.1080/19392699.2018.1452739.

105. Brückner, L. Extraction of Rare Earth Elements from Phospho-Gypsum: Concentrate Digestion, Leaching, and Purification / L. Brückner, E. Tobias, S. Thomas // Metals. – 2020. – Vol. 10. – No. 1. – P. 131. DOI: 10.3390/met10010131.

106. Carvalho, M. C. S., Van Raij B. Calcium sulphate, phosphogypsum and calcium carbonate in the amelioration of acid subsoils for root growth / M. C. S. Carvalho, B. Van Raij // Plant and Soil. – 1997. – Vol. 192. – No. 1. – P. 37-48. DOI: 10.1023/A:1004285113189.

107. Cheng, H. Morphological investigation of calcium carbonate during ammonification – carbonization process of low concentration calcium solution / H. Cheng, X. Zhang, H. Song // *Journal of Nanomaterial.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-8. DOI: 10.1155/2014/503696.

108. Contreras, M. Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO<sub>2</sub> sequestration / M. Contreras, R. Pérez-López, M. J. Gázquez [et al.] // *Waste Management.* – 2015. – Vol.45. – P. 412-419. DOI:10.1016/j.wasman.2015.06.046.

109. Danielik, V. Kinetics of the conversion reaction of gypsum with ammonium carbonate / V. Danielik, P. Fellner, J. Jurišová, M. Králik // *Chemical Papers.* – 2018. – Vol. 72. – P. 2631-2639. DOI:10.1007/s11696-018-0493-8.

110. Danilov, A. S. Use of biological adhesive for effective dust suppression in mining operations / A. S. Danilov, Y. D. Smirnov, M. A. Pashkevich // *Journal of Ecological Engineering.* – 2015. – Vol. 16, No. 5. – P. 9-14. DOI:10.12911/22998993/60448. EDN VALVYH.

111. Degirmenci, N. Application of phosphogypsum in soil stabilization / N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi // *Building and environment.* – 2007. – Vol. 42. – No. 9. – P. 3393-3398. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.08.010.

112. El-Didamony, H. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing / H. El-Didamony, H. S. Gado, N. S. Awwad [et al.] // *Journal of Hazardous Materials.* – 2013. – Vol.15. – P. 596-602. DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.10.053.

113. Ennaciri, Y. Comparative study of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum / Y. Ennaciri, H. El Alaoui-Belghiti, M. Bettach // *Journal of Materials Research and Technology.* – 2019. – Vol. 8. – No. 3. – P. 2586-2596. DOI:10.1016/j.jmrt.2019.02.013.

114. Ennaciri, Y. Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution / Y. Ennaciri, F. E. Mouahid, A. Bendriss, M. Bettach // *MATEC Web of Conferences.* – EDP Sciences, 2013. – Vol. 5. – P. 04006. DOI: 10.1051/mateconf/20130504006.

115. Free, M. L. The effect of PEO and organic sulfonates in enhancing phosphogypsum filtration / M. L. Free, J. S. Zhu, B. M. Moudgil // *International journal of mineral processing*. – 1999. – Vol. 57. – No. 1. – P. 25-42. DOI: 10.1016/S0301-7516(99)00004-6.

116. Gezer, F. Natural radionuclide content of disposed phosphogypsum as TENORM produced from phosphorus fertilizer industry in Turkey / F. Gezer, Ş. Turhan, F. A. Uğur [et al.] // *Annals of Nuclear Energy*. – 2012. – T. 50. – C. 33-37. DOI:10.1016/j.anucene.2012.07.018.

117. Grabas, K. Study on the properties of waste apatite phosphogypsum as a raw material of prospective applications / K. Grabas, A. Pawełczyk, W Stręk [et al.] // *Waste and Biomass Valorization*. – 2019. – Vol.10. – P. 3143-3155. DOI:10.1007/s12649-018-0316-8.

118. Hilton J. Phosphogypsum (PG): uses and current handling practices worldwide / J. Hilton // *Proceedings of the 25th Annual Lakeland Regional Phosphate Conference*; London, UK October 13-14 2010. – 2010.

119. Hurtado, M. D. Drain flow and related salt losses as affected by phosphogypsum amendment in reclaimed marsh soils from SW Spain / M. D. Hurtado, S. M. Enamorado, L. Andreu, // *Geoderma*. – 2011. – Vol. 161. – No. 1-2. – P. 43-49. DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.12.004.

120. Isteri, V. Ferritic calcium sulfoaluminate belite cement from metallurgical industry residues and phosphogypsum: Clinker production, scale-up, and microstructural characterisation / V. Isteri, K. Ohenoja, T. Hanein [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2022. – Vol. 154. – P.106715. DOI:10.1016/j.cemconres.2022.106715.

121. Jin, Z. Preparation of eco-friendly lightweight gypsum: Use of beta-hemihydrate phosphogypsum and expanded polystyrene particles / Z. Jin, B. Ma, Y. Su [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 297. – P. 123837. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123837.

122. Karapetian, K. Modern technologies of complex processing of phosphates / K. Karapetian, N. Dzhevaga // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2017. – Vol. 12. – No. 15. – P. 4588-4594. EDN XNJGBE.

123. Kolokolnikov, V. A. Phosphogypsum Processing into Sodium Sulphate and Technical Grade Calcium Carbonate / V. A. Kolokolnikov, A. A. Shatov // *Chemistry for Sustainable Development*. – Vol. 16. – P. 401-405.

124. Kulczycka, J. Evaluation of the recovery of Rare Earth Elements (REE) from phosphogypsum waste – case study of the WIZÓW Chemical Plant (Poland) / J. Kulczycka, Z. Kowalski, M. Smolc, W.H. Herbert // *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – V. 113. – P. 345-354: DOI:10.1016/j.jclepro.2015.11.039.

125. Lee, J. Y. Hydrogeological investigation and discharge control of a nutrient-rich acidic solution from a coastal phosphogypsum stack at Yecheon, Korea / J. Y. Lee, Y. C. Kim, M. J. Yi, K. K. Lee // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2004. – Vol. 151. – P. 143-164. DOI: 10.1023/B:WATE.0000009915.92365.83.

126. Lee M.G. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO<sub>2</sub> sequestration / M.G. Lee, Y.N. Jang, K.W. Ryu [et al.] // *Energy*. – 2012. – Vol. 47. – No. 1. – P. 370-377. DOI:10.1016/j.energy.2012.09.009.

127. Litvinova, T. The kinetic aspects of the dissolution of slightly soluble lanthanoid carbonates / T. Litvinova, R. Kashurin, I. Zhadovskiy, S. Gerasev // *Metals*. – 2021. – Vol. 11. – No. 11. DOI: 10.3390/met11111793. EDN EVTKLW.

128. Matveeva, V. A. Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer / V. A. Matveeva, Y. D. Smirnov, **D. V. Suchkov** // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2022. – Vol. 44, No. 5. – P. 1605-1618. DOI: 10.1007/s10653-021-00988-x. EDN AIGLWW.

129. Matveeva, V. Application of steel-smelting slags as material for reclamation of degraded lands / V. Matveeva, T. Lytaeva, A. Danilov // *Journal of Ecological Engineering*. – 2018. – Vol. 19. – No. 6. – P. 97-103. DOI:10.12911/22998993/93511. EDN HBKHVM.

130. Mulopo, J. Phosphogypsum Conversion to Calcium Carbonate and Utilization for Remediation of Acid Mine Drainage / J. Mulopo, D. Ikhu-Omoregbe

// Journal of Chemical Engineering and Process Technology. – 2012. – Vol. 3. – No. 2. – P.1-6. DOI:10.4172/2157-7048.1000129.

131. Papastefanou, C. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact / C. Papastefanou, S. Stoulos, A. Ioannidou, M. Manolopoulou // Journal of environmental radioactivity. – 2006. – Vol. 89. – No. 2. – P. 188-198. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2006.05.005.

132. Pe'rez-Lo'pez, R., A' Ivarez-Valero A.M., Nieto J.M. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes / R. Pe'rez-Lo'pez, A.M. A'Ivarez-Valero, J.M. Nieto // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 148. – No. 3. – P. 745-750. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.068.

133. Pérez-Moreno, S.M. CO<sub>2</sub> sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments / S.M. Pérez-Moreno, M.J. Gázquez., J.P. Bolívar // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 262. – P. 737-746. DOI:10.1016/j.cej.2014.10.023.

134. Petrova, T. A. Rehabilitation of Disturbed Lands with Industrial Wastewater Sludge / T. A. Petrova, E. Rudzisha, A. V. Alekseenko [et al.] // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – No. 3. DOI:10.3390/min12030376. EDN VCAIEL.

135. Podbiera-Matysik, K. The ways of rare earth elements applications and obtaining, Tech / K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z Wzorek // Trans. – 2012. – Vol. 16. – P. 147-156.

136. Pratap, B. Mechanical and durability analysis of geopolymer concrete incorporating bauxite residue, phosphogypsum, and ground granulated blast slag / B. Pratap, S. Mondal, B.H. Rao // Asian Journal of Civil Engineering. – 2023. – Vol. 25. – No. 1. – P. 317-326. DOI:10.1007/s42107-023-00777-0.

137. Shang, Q. L., Pei Q. L., Su F. W. Preparation of Nano-CaCO<sub>3</sub> from Phosphogypsum by Gas–Liquid–Solid Reaction for CO<sub>2</sub> Sorption / Q. L. Shang, Q. L. Pei, F. W. Su // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55. – No. 38. – P. 10172–10177. DOI:10.1021/acs.iecr.6b02551.

138. Shirakawa, M. A. Susceptibility of phosphogypsum to fungal growth and the effect of various biocides / M. A. Shirakawa, S. M. Selmo, M. A. Cincotto // *International biodeterioration & biodegradation*. – 2002. – Vol. 49. – No. 4. – P. 293-298. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00062-8.

139. Sizyakov, V. M. Geochemical aspects of the mining and processing of the large-tonne mineral resources of the hibirian alkaline massif / V. M. Sizyakov, V. N. Brichkin, R. Kawalla // *Chemie der Erde - Geochemistry*. – 2019. – Vol. 80. – No. 3. – P. 125506. DOI:10.1016/j.chemer.2019.04.002. EDN YINYKN.

140. Smirnov, Y. D. Artificial soils for restoration of disturbed land productivity / Y. D. Smirnov, **D. V. Suchkov**, A. S. Danilov, T. V. Goryunova // *Eurasian Mining*. – 2021. – Vol. 36, No. 2. – P. 92-96. DOI: 10.17580/em.2021.02.19. EDN NWCZIM.

141. Strizhenok, A. Ecology-economical assessment of new reclamation method for currently working technogenic massifs / A. Strizhenok, P. Tsvetkov // *Journal of Ecological Engineering*. – 2017. – Vol. 18, No. 1. – P. 58-64. DOI:10.12911/22998993/66251. EDN WIJHFC.

142. **Suchkov, D. V.** Features of integrated processing and utilization of mining wastes as a secondary resource (on the example of phosphogypsum) / **D. V. Suchkov**, T. E. Litvinova, K. D. Shaykina // X International Siberian Early Career GeoScientists Conference: Proceedings of the Conference, Novosibirsk, 13–17 июня 2022 года. – Novosibirsk State University: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. – P. 189-190. EDN GCTJRC.

143. Sun, T. A new eco-friendly concrete made of high content phosphogypsum based aggregates and binder: Mechanical properties and environmental benefits / T. Sun, W. Li, F. Xu [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 400. – P. 136555. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.136555.

144. Szlauer, B. Hydrobiological characteristics of ponds collecting effluents from a phosphogypsum tip of the polyc chemical works near Szczecin / B. Szlauer,

M. Szwanefeld, H.W. Jakubiec, K. Kolasa // *Acta Hydrobiologica*. – 1990. – Vol. 32. – No. 1-2. – P. 27-34.

145. Toma, M. Effects of phosphogypsum on amelioration of strongly acid nonallophanic Andosols / M. Toma, M. Saigusa // *Plant and soil*. – 1997. – Vol. 192. – P. 49-55. DOI: 10.1023/A:1004258629525.

146. Vyshpolsky, F. Optimizing the rate and timing of phosphogypsum application to magnesium-affected soils for crop yield and water productivity enhancement / F. Vyshpolsky, K. Mukhamedjanov, U. Bekbaev [et al.] // *Agricultural Water Management*. – 2010. – Vol. 97, No. 9. – P. 1277-1286. DOI:10.1016/j.agwat.2010.02.020. EDN XKKABP.

147. Wang, H. Carbon dioxide sequestration with flue gas desulfurization (FGD) gypsum / H. Wang , N. Sun , R. J. Donahoe // 2009 International conference on environmental science and information application technology. – IEEE, 2009. – Vol. 1. – P. 673-676. DOI:10.1109/ESIAT.2009.114.

## СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

### ***РИСУНКИ***

Рисунок 1.1 – Схема производства ЭФК по стадиям процесса [32]

Рисунок 1.2 – Сухое складирование полугидратного ФГ на АО «Апатит» (череповецкий химический кластер Группы «ФосАгро»)

Рисунок 1.3 – Локализация объектов-отходообразователей ФГ в РФ

Рисунок 1.4 – Особенности химического состава ФГ с точки зрения перспектив утилизации

Рисунок 1.5 – Структура гипсонакопителя

Рисунок 1.6 – Зоны увлажнения РФ

Рисунок 1.7 – Карта-схема отбора проб поверхностных вод в зоне гипсонакопителя ООО «ПГ «Фосфорит»

Рисунок 1.8 – Изменение концентрации поллютантов с удалением от гипсонакопителя а)  $PO_4^{3-}$  – и  $Fe_{общ}$ ; б)  $SO_4^{2-}$  – и  $Na^+$

Рисунок 1.9 – Направления использования фосфогипса

Рисунок 1.10 – Технологическая схема комплексной переработки ФГ для получения концентрата РЗЭ с предварительной карбонизацией

Рисунок 1.11 – Технологическая схема комплексной переработки ФГ для получения  $CaCO_3$  с использованием гидроксида калия и карбонизации

Рисунок 1.12 – Принципиальная схема газожидкостной карбонатной конверсии ФГ

Рисунок 2.1 – Отбор проб фосфогипса: а) цех производства ЭФК; б) ленточный конвейер ФДГ; в) узел отгрузки ФПГ; г) проба ФДГ

Рисунок 2.2 – РФА-спектры образцов ФГ: а) ФДГ; б) ФПГ

Рисунок 2.3 – Зависимость энергии Гиббса от температуры при дегидратации  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  до  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$

Рисунок 2.4 – Зависимость давления паров воды от температуры при дегидратации  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  до  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$

Рисунок 2.5 – Влияние температуры и влажности воздуха на степень превращения при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 2.6 – Зависимость энергии Гиббса от температуры при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4$

Рисунок 2.7 – Зависимость энергии Гиббса от температуры при дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaSO}_4$

Рисунок 2.8 – Лабораторно-экспериментальная база

Рисунок 2.9 – Зависимость степени превращения ФГ от содержания серы в осадке карбонатной конверсии

Рисунок 2.10 – Изменение плотности растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с ростом концентрации

Рисунок 3.1 – Изменение энергии Гиббса конверсии ФГ с ростом температуры

Рисунок 3.2 – Крупность осадка  $\text{CaCO}_3$ , получаемого по условиям существующих технических решений карбонатной конверсии

Рисунок 3.3 – Результаты электронной микроскопии осадка

Рисунок 3.4 – Диаграмма избытка-недостатка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Рисунок 3.5 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на ключевые результирующие параметры конверсии

Рисунок 3.6 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.7 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на скорость фильтрации пульпы  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.8 – Распределение размеров частиц  $\text{CaCO}_3$  с изменением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Рисунок 3.9 – Влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.10 – Влияние температуры на ключевые результирующие параметры конверсии

Рисунок 3.11 – Влияние температуры конверсии на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.12 – Распределение размеров частиц  $\text{CaCO}_3$  с изменением температуры конверсии

Рисунок 3.13 – Влияние температуры конверсии на скорость фильтрации пульпы  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.14 – Влияние температуры конверсии на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.15 – Влияние Ж:Т на ключевые результирующие параметры конверсии

Рисунок 3.16 – Влияние Ж:Т на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.17 – Влияние Ж:Т на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.18 – Распределение размеров частиц  $\text{CaCO}_3$  с изменением Ж:Т

Рисунок 3.19 – Влияние Ж:Т на скорость фильтрации пульпы  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.20 – Влияние продолжительности контакта фаз на ключевые результирующие параметры конверсии

Рисунок 3.21 – Влияние продолжительности контакта фаз на степень превращения  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.22 – Распределение размеров частиц  $\text{CaCO}_3$  с изменением продолжительности контакта фаз

Рисунок 3.23 – Влияние продолжительности контакта фаз на параметры крупности частиц  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.24 – Влияние продолжительности контакта фаз на скорость фильтрации пульпы  $\text{CaCO}_3$

Рисунок 3.25 – Линейная аппроксимация I порядка

Рисунок 3.26 – Линейная аппроксимация II порядка

Рисунок 3.27 – Зависимости степени превращения от температуры и продолжительности контакта фаз

Рисунок 3.28 – Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры при разных значениях степени превращения

Рисунок 4.1 – Переход компонентов фосфогипса в фосфомел

Рисунок 4.2 – Диаграмма состояния системы  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Рисунок 4.4 – Диаграмма состояния системы  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Рисунок 4.3 – Политерма системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Рисунок 4.5 – Структурная блок-схема технологического процесса карбонатной конверсии ФГ

Рисунок 4.6 – Динамика образования отходов производства и потребления в РФ

Рисунок 4.7 – Динамика утилизации и обезвреживания отходов производства и потребления в РФ

Рисунок 4.8 – Производство извести мокрым способом [96]

Рисунок 4.9 – Удельные выбросы ПГ на предприятиях ПАО «ФосАгро»

Рисунок 4.10 – Валовые выбросы ПГ на предприятиях ПАО «ФосАгро»

Рисунок 4.11 – Экономическая эффективность природоохранного мероприятия

## **ТАБЛИЦЫ**

Таблица 1.1 – Объекты-отходообразователи фосфогипса в РФ

Таблица 1.2 – Сведения о некоторых ОРО, на которых производится складирование ФГ

Таблица 1.3 – Особенности химического состава ФГ по данным литературного анализа

Таблица 1.4 – Содержание РЗЭ в ФГ и апатитовом сырье

Таблица 1.5 – Результаты определения состава подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров

Таблица 1.6 – Коэффициенты контрастности  $K$ , рассчитанные для проб подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров

Таблица 1.7 – Балансовые месторождения, содержащие РЗЭ [59]

Таблица 2.1 – Термодинамические свойства двуводного сульфата кальция

Таблица 2.2 – Термодинамические свойства безводного сульфата кальция

Таблица 2.3 – Термодинамические свойства полуводного сульфата кальция

Таблица 2.4 – Состав ФГ череповецкого химического кластера АО «Апатит»

- Таблица 2.5 – Климатические параметры регионов, где расположены ОРО ФГ
- Таблица 2.6 – Исходные условия конверсии и контролируемые свойства продуктов
- Таблица 2.7 – Используемое оборудование и его назначение
- Таблица 2.8 – Содержание элементов в компонентах ФМ
- Таблица 2.9 – Расчет масс.% серы в ФМ при разном отношении компонентов
- Таблица 2.10 – Условия существующих решений карбонатной конверсии ФГ
- Таблица 2.11 – Обоснование начальных условий конверсии
- Таблица 3.1 – Термодинамические свойства карбоната кальция
- Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики конверсии ФГ
- Таблица 3.3 – Обоснование начальных условий. Результаты конверсии
- Таблица 3.4 – Обоснование начальных условий. Результаты оценки скорости фильтрации
- Таблица 3.5 – Условия и результаты конверсии при изменении концентрации КР
- Таблица 3.6 – Условия и результаты конверсии при изменении температуры
- Таблица 3.7 – Условия и результаты конверсии при изменении Ж:Т
- Таблица 3.8 – Условия и результаты конверсии при изменении продолжительности контакта фаз
- Таблица 3.9 – Лимитирующая стадия процесса карбонатной конверсии при низких температурах
- Таблица 3.10 – Зависимость степени превращения от продолжительности конверсии и температуры
- Таблица 3.11 – Время, необходимое для достижения заданной степени превращения (мин)
- Таблица 3.12 – Мгновенные скорости  $dEdt$  реакции конверсии ФГ
- Таблица 3.13 – Расчет энергии активации конверсии ФГ при  $T = 80 \div 100^\circ\text{C}$
- Таблица 4.1 – Теоретический расчет конверсии  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Характеристики продуктов

Таблица 4.2 – Материальный баланс карбонатной конверсии ФГ с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Таблица 4.3 – Примерный состав известнякового компонента агломерационной шихты

Таблица 4.4 – Оценка экономического эффекта от внедрения технического решения

Таблица 4.5 – Результаты оценки чистой дисконтированной стоимости мероприятия

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Акт внедрения



## ООО «Компания «ГрандПроект»

Утверждаю

Генеральный директор  
ООО «Компания «ГрандПроект»  
Горюнова Татьяна Валерьевна

Дата «22» мая 2023 г.



АКТ

о внедрении (использовании) результатов  
кандидатской диссертации  
Сучкова Дениса Вячеславовича  
по научной специальности (1.6.21 Геозкология)

Комиссия в составе:

Председатель Горюнова Татьяна Валерьевна;Члены комиссии: Шматова Анна Константиновна, Сунцова Алена Александровна.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему **«Утилизация гипсосодержащих отходов минерально-сырьевого комплекса»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы ООО «Компания «ГрандПроект» при разработке Проекта технической документации «Рекультивант на основе гипса» в виде:

- экспериментальных данных по исследованию физико-химических закономерностей, лежащих в основе процессов извлечения ценных компонентов из отхода фосфогипса, включая: результаты лабораторной оценки состава и свойств отхода, а также результаты экспериментальных исследований процесса конверсии отхода в карбонатных средах с выбором и обоснованием условий конверсии, позволяющих получить продукцию с заданными свойствами крупности;
- рекомендаций по производству фосфомела (основной компонент –  $\text{CaCO}_3$ ) на основе фосфогипса – товарной продукции с заданными свойствами, перспективной для применения в различных отраслях промышленности и хозяйства.

Решение о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации утверждено протоколом № 22/05-2023 от 22.05.2023. Дата начала внедрения 29 мая 2023.

Использование указанных результатов позволит:

- повысить качество проектирования технической документации за счет использования результатов исследования гипсосодержащих отходов для обоснования выбора направления полезного использования в соответствии с нормативным законодательством в области утилизации отходов;
- повысить эффективность утилизации гипсосодержащих отходов за счет использования малоотходного способа карбонатной конверсии фосфогипса;
- сократить затраты на производство товарной продукции с заданными свойствами за счет использования рекомендованных условий карбонатной конверсии фосфогипса.

**Председатель комиссии**

Генеральный директор

ООО «Компания «ГрандПроект»



Горюнова Т.В.

**Члены комиссии:**

Главный эколог

Инженер-эколог



Шматова А.К.

Сунцова А.А.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2800284

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ  
ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА  
ГОРНЫХ ПОРОД**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сверчков Иван Павлович (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU), Чукаева Мария Алексеевна (RU), Дука Арина Александровна (RU), Сучков Денис Вячеславович (RU)*

Заявка № 2022129509

Приоритет изобретения 15 ноября 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 19 июля 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 15 ноября 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

