

На правах рукописи

Сучков Денис Вячеславович



**УТИЛИЗАЦИЯ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА**

Специальность 1.6.21. Геоэкология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Литвинова Татьяна Евгеньевна

Официальные оппоненты:

Маслобоев Владимир Алексеевич

доктор технических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», советник генерального директора;

Свергузова Светлана Васильевна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», кафедра промышленной экологии, профессор.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится **24 сентября 2024 г. в 13:00** на заседании диссертационного совета ГУ.7 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2, **аудитория № 1171а**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 24 июля 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



АФАНАСЬЕВ
Павел Игоревич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 CO₂-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. Ennasiri) 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_3 ($D_{90} < 29$ мкм). Конверсия при тем-

пературе 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).

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

Методология и методы исследования. Комплекс используемых методов включает: системный анализ проблемы обращения с гипсосодержащими отходами по данным литературно-патентного обзора; аналитические и экспериментальные исследования с использованием высокотехнологичной 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 гид-

рохимических 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 CO_2 -содержащих дымовых газов с эффективностью до 98,8 % достигается путём конверсии отхода в карбонатных средах с получением крупнодисперсного фосфомела ($D_{90} > 45$ мкм) с улучшенными показателями фильтрации пульпы.

3. Утилизация гипсосодержащих отходов с получением крупнодисперсного фосфомела (удельный выход 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 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 использова-

ние 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, 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ проблемы обращения с гипсосодержащими отходами в России и за рубежом. Выполнен критический анализ существующих направлений утилизации ФГ с подтверждением перспектив применения карбонатной конверсии для реализации потенциала ФГ в качестве вторичного ресурса.

Во второй главе описан объект исследования – ФГ различного происхождения, представлена методология лабораторных и экспериментальных исследований.

В третьей главе представлена оценка влияния термодинамических и кинетических параметров на условия образования CaCO_3 , изложены результаты экспериментов по выбору условий конверсии, обеспечивающих увеличение крупности ФМ без потерь эффективности утилизации ФГ.

В четвертой главе представлены материальный баланс и операционная схема карбонатной конверсии ФГ. Дана эколого-экономическая оценка способа утилизации с учетом перспектив использования продукции с заданными свойствами в условиях Северо-Западного региона РФ.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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 ($K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{PO}_4} \leq 346,8$; $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{SO}_4} \leq 5,6$;
 $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{Fe}_{\text{общ}}} \leq 30,6$; $K_{\text{фон}}^{\text{Ca}} \leq 5,9$).**

Основным компонентом фосфогипса (ФГ) – попутного продукта, образующегося в процессе переработки фосфатного сырья – является $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: дигидрат (ФДГ, $n = 2$) либо полугидрат (ФПГ, $n = 0,5$) сульфата кальция. При производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) образуется 4,2–6,5 т ФГ на 1 т P_2O_5 сырья. При типичных мировых объемах производства ЭФК величина образующегося ФГ составляет более 150 млн т. В РФ можно выделить 12 предприятий-отходообразователей ФГ в 9 регионах (рисунок 1).

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. Только в Северо-Западном федеральном округе (СЗФО) находятся три гипсонакопителя с массой уже размещенного отхода до 150 млн т, причем ежегодно в накопителя дополнительно поступает более 4 млн т ФГ.

В основной состав ФГ входят примеси, представляющие собой продукты неполного разложения фосфатного сырья. Повышенное содержание оксидов тяжелых элементов (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 CaO , содержит соединения железа, титана и т.д., важным аспектом является содержание в ФГ РЗЭ. В таблице 1 представлены результаты анализа состава ФГ, образующегося на Фосфорном комплексе АО «Апатит» (г. Череповец, Вологодская обл.).

За счет хранения ФГ в отвалах открытым способом, поллютанты мигрируют в окружающую среду под воздействием процессов выветривания и смыва атмосферными осад-

ками. Для предотвращения загрязнения грунтовых вод организация ОРО должна сопровождаться подготовкой площадки с формированием противифльтрационных экранов, 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. Важно отметить, что в условиях избыточно влажной климатической зоны СЗФО полная изоляция ОРО от окружающей среды невозможна.

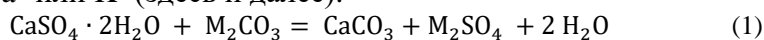
В качестве объекта, оказывающего негативное воздействие на компоненты окружающей среды, был рассмотрен гипсонакопитель на территории ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская обл.). Площадь территории, занимаемая ОРО, составляет более 45 га. Количество уже размещенного ФГ составляет более 105 млн т при объеме ежегодного образования 1,92 млн т/год. В целях оценки негативного воздействия ОРО на природную среду была отобрана серия проб подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров на расстоянии 0-1200 м от границы отвала. Карта расположения отвала с местами отбора проб представлена на рисунке 2. Результаты сравнения анализируемых показателей с ПДК_{х.п.} или фоновыми значениями представлены в таблице 2.

Для всех проб, кроме № 4 (наиболее удаленной от отвала), характерна сильно- или слабокислая реакция со значениями рН, выходящими за пределы ПДК_{х.п.}. Полученные результаты могут говорить о повышенном содержании в пробах компонентов кислотной природы, что характерно для продуктов выщелачивания ФГ. Рассчитанные коэффициенты контрастности для характерных загрязнителей – компонентов ФГ свидетельствуют о превышении ПДК_{х.п.} для всех поллютантов ($K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{PO}_4} \leq 346,8$; $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{SO}_4} \leq 5,6$; $K_{\text{ПДК}_{\text{х.п.}}}^{\text{Fe}_{\text{общ}}} \leq 30,6$), кроме Sr (по причине его изначально низкого содержания в отходе), а также

о превышении содержания Са по отношению к фоновому значению ($K_{\text{фон}}^{\text{Ca}} \leq 5,9$) (рисунок 3). В качестве фонового значения Са принята концентрация в пробе, отобранной в наиболее удаленной от ОРО точке. 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 и формирования техногенных гидрохимических потоков.

2. Совместная утилизация фосфогипса и 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.

В качестве наиболее перспективного направления, позволяющего достичь комплексной переработки отхода, выбран способ переработки ФГ на фосфомел путем конверсии в карбонатных средах (обработки ФГ карбонатным раствором M_2CO_3), который представлен в виде реакции (1), где M^+ – NH_4^+ , Na^+ или K^+ (здесь и далее):



В качестве источника карбонат-иона для получения карбонатного раствора могут выступать CO_2 -содержащие дымовые газы. Связывание CO_2 обеспечивает снижение углеродного следа предприятия.

Термодинамические показатели процесса приведены в таблице 3, зависимость изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ от температуры представлена на рисунке 4. Карбонатная конверсия ФГ является самопроизвольным процессом ($\Delta_r G_{298}^0 < 0$), который подходит для утилизации как свежего, так и отвального ФГ независимо от формы его существования, поскольку именно $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет составлять большую часть отваль-

ного ФГ с учетом климата регионов его размещения. Конверсия протекает при использовании ФДГ – эндотермически ($\Delta_r H_{298}^{\circ} > 0$); при использовании ФПГ или CaSO_4 – со слабым тепловыделением ($\Delta_r H_{298}^{\circ} < 0$), не оказывающим существенного влияния на процесс.

В рамках исследования разработана методика оценки степени превращения ФГ (E , %) по остаточному содержанию серы в осадке ФМ. Рост эффективности конверсии будет сопровождаться снижением доли остаточного содержания исходного реагента в ФМ и соответствующим снижением содержания серы в осадке ($C_s^{\text{ФМ}}$, %). Данная зависимость описывается линейным уравнением (2):

$$E = -5,3694 * C_s^{\text{ФМ}} + 100 \quad (2)$$

$C_s^{\text{ФМ}}$ определялось путем фиксации и сравнения интенсивности аналитических сигналов рентгенофлуоресцентного анализатора при использовании как образца сравнения химически чистого $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($C_s^{\text{ДГ}} = 18,62\%$).

Были выделены условия конверсии ФГ, имеющие значение с позиции регулирования степени превращения и роста кристаллов CaCO_3 : концентрация карбонатного раствора ($C_{\text{КР}}$), Ж:Т, температура T , продолжительность контакта фаз τ .

Установлено, что известные варианты конверсии ФГ сопровождаются получением мелкодисперсного CaCO_3 ($D_{90} < 29$ мкм), что является одной из причин не востребованности данного метода утилизации (рисунок 5). Конверсия выполнена по вариантам № 1 и № 2 – с использованием Na_2CO_3 , по варианту № 3 – с использованием K_2CO_3 при следующих условиях: $\tau = 35 \div 90$ мин, $C_{\text{КР}} = 238,5 \div 275$ г/дм³, $T = 70 \div 90$ °С, Ж:Т = 2,25 ÷ 4,85.

С ростом температуры при карбонатной конверсии ФГ происходит переход процесса из диффузионного режима (при $T < 60$ °С) в смешанный (при $T = 70-80$ °С), где внешняя диффузия осложняется собственно химической реакцией.

Описанный механизм подтверждает значение энергии активации $E_a = 8,8 \div 72$ кДж/моль. Формирование CaCO_3 при этом находится в метастабильной области, что приводит к получению мелкодисперсного ФМ. Для увеличения крупности CaCO_3 конверсию следует вести при $T > 80$ °С, что обеспечит переход процесса в кинетический режим ($E_a = 89,9$ кДж/моль), что сопровождается мгновенным протеканием реакции ($E = 93$ % при $\tau = 0,2$ мин) при отсутствии влияния скорости перемешивания на степень превращения. Реакция описывается уравнением формально первого порядка. Влияние T и τ на степень превращения представлено на рисунке 6; полулогарифмические зависимости скорости реакции от $1/T$ – на рисунке 7.

Оценка влияния условий конверсии ФГ с использованием Na_2CO_3 на степень превращения и крупность CaCO_3 выполнена с учетом установленных базовых диапазонов: $C_{\text{КР}} = 200-300$ г/дм³; $T = 40-105$ °С; $\tau \geq 30$ мин; Ж:Т = $2 \div 10$.

Положительный эффект на степень превращения оказывает повышение $C_{\text{КР}}$ до ≥ 275 г/дм³ (рисунок 8) и Ж:Т до $\geq 4,5$ (рисунок 9). При этом при $C_{\text{КР}} > 250$ г/дм³ скорость фильтрации пульпы снижается, а при $C_{\text{КР}} > 275$ г/дм³ уменьшается и размер частиц CaCO_3 (рисунок 10). В свою очередь, повышение Ж:Т до 10 (рисунок 11), τ до 2-3 часов (рисунок 12) и T до 95-105 °С (рисунок 13) положительно влияют как на крупность CaCO_3 , так и на скорость фильтрации пульпы.

Практически полная конверсия ФГ в CaCO_3 со степенью превращения до 98,8 % достигается путём обработки ФГ раствором Na_2CO_3 при $C_{\text{КР}} = 250-275$ г/дм³, $T = 90-105$ °С и $\tau = 2-3$ ч при соотношении Ж:Т = 10:1. В указанных условиях происходит перевод лимитирующей стадии реакции в кинетическую область и переход области формирования CaCO_3 в зону зародышеобразования, что обеспечивает скорость фильтрации пульпы до $0,09$ см⁻¹ и получение CaCO_3 крупностью до $D_{90} = 45$ мкм.

3. Утилизация гипсосодержащих отходов с получением крупнодисперсного фосфомела (удельный выход 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 CO_2 на 1 т отхода.

Конверсия ФГ в карбонатных средах представляет совокупность следующих операций (рисунок 14):

1. Приготовление раствора M_2CO_3 двумя способами: методом абсорбции МОН с использованием CO_2 -содержащих дымовых газов в качестве источника карбонат-иона (способ № 1) или растворением готового M_2CO_3 (способ № 2).

2. Конверсия ФГ при описанных выше условиях. Обеспечение при этом повышенной крупности ФМ предполагает не только более простую транспортировку пульпы на стадию фильтрации, но и расширение области его применения.

3. Фильтрация пульпы, промывка (при $T \geq 90^\circ\text{C}$) и сушка ФМ. Наличие в ФМ примесей-компонентов ФГ с учетом увеличенного размера частиц расширяет области его применения в сферах, где чистота CaCO_3 , в отличие от крупности, не является критически важным параметром (рисунок 15). После сушки ФМ представляет готовый продукт, удовлетворяющий требованиям по качеству к известнякам, применяемым в химико-металлургической промышленности.

4. Разделение фильтрата на M_2SO_4 и оборотный раствор методом кристаллизации. При этом M_2SO_4 выделяется в качестве товарного продукта, а оборотный раствор с остаточной концентрацией M_2CO_3 около 0,1 г/дм³ возвращается на стадию приготовления карбонатного раствора.

Материальный баланс процесса на примере конверсии с использованием Na_2CO_3 представлен в таблице 4. Установлено, что удельный выход продукта ФМ составит не менее 58,8%, то есть 0,588 т CaCO_3 на 1 т утилизируемого ФГ. ФМ с содержанием CaCO_3 до 98,8 % и крупностью до $D_{90} = 45$ мкм пригоден для 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.

Приготовление карбонатного раствора по способу № 1 позволяет дополнительно утилизировать до 0,84 т CO_2 на 1 т ФГ, что обеспечивает снижение углеродного следа предприятия. Данный подход отвечает целям Стратегии социально-экономического развития РФ (утв. распоряжением Правительства РФ № 3052-р от 29.10.2021). При этом технология улавливания CO_2 из дымовых газов уже внедрена на предприятии и не требует дополнительных капиталовложений.

Оценка эколого-экономической эффективности продемонстрировала (таблица 5), 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 (рисунок 16), а размер предотвращенного экологического ущерба — 40,44 млн руб/год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается новое решение актуальной научной задачи – снижения негативного воздействия на компоненты окружающей среды от объектов размещения гипсо-содержащих отходов путем совместной утилизации фосфогипса и 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 CaCO_3 из метастабильной области в зону заро-

дышеобразования 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 CaCO_3 за счет востребованности фосфомела с заданными свойствами крупности.

8. Установлено, что совместная утилизация фосфогипса и 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Smirnov, Yu.D. Artificial soils for restoration of disturbed land productivity / Yu.D. Smirnov, A.S. Danilov, **D.V. Suchkov**, T.V. Goryunova // Eurasian Mining. - 2021. - PP. 92-96.

2. Литвинова, Т.Е. Химически осажденный фосфомел (CaCO_3) как полезный продукт утилизации фосфогипса / Т.Е. Литвинова, **Д.В. Сучков**, С.А. Герасёв // Управление техносферой: электрон. журнал. – 2023. – Т.6. – Вып.3. – С. 435–450.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS:

3. Litvinova, T.E. Lightweight ash-based concrete production as a promising way of technogenic product utilization (on the example of sewage treatment waste) / T.E. Litvinova,

D.V. Suchkov // Journal of Mining Institute. – 2023. – Vol.264. – PP. 906-918.

4. Litvinova, T.E. Comprehensive approach to the utilisation of technogenic waste from the mineral resource complex / T.E. Litvinova, **D.V. Suchkov** // Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal). – 2022. – № 6-1. – PP. 331-348. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_61_0_331.

5. Matveeva, V.A. Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer / V.A. Matveeva, Yu.D. Smirnov, **D.V. Suchkov** // Environmental Geochemistry and Health. – 2022. – Vol. 44(5). – PP. 1605-1618. DOI: 10.1007/s10653-021-00988-x.

Патент:

6. Патент № 2800284 Российская Федерация, МПК G01N 1/28 (2023.05); G01N 2001/2893 (2023.05). 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, А.А. Дука, **Д.В. Сучков**; заявитель СПГУ. – 19 с.: ил.

Таблица 1 – Состав фосфогипса различного происхождения

Проба	CaO	SO ₃	SrO	P ₂ O ₅	CeO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
ДГ	56,187	35,982	5,661	0,695	0,544	0,348	0,304	-
ПГ	58,095	30,378	8,436	1,014	0,664	0,33	0,454	-
ДПГ	57,134	32,417	7,079	1,186	0,728	0,495	0,517	0,108
Проба	∑РЗЭ, в т.ч.:	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃			
ДГ	0,28	-	0,164	0,079	0,037			
ПГ	0,629	0,31	0,227	-	0,092			
ДПГ	0,336	-	0,23	0,106	-			

«ДГ» – проба дигидрата, «ПГ» – проба полугидрата, «ДПГ» – проба смеси дигидрата и полугидрата, направляемых в общий отвал



Рисунок 2 – Карта-схема отбора поверхностных вод в зоне ООО «ПГ «Фосфорит»

Таблица 2 – Коэффициенты контрастности, рассчитанные для проб подотвальных вод и вод системы затопленных карьеров

Показатель	Ед. изм.	Номер пробы			
		1	2	3	4
Расстояние до отвала	м	0	150	300	1200
pH	ед. pH	2,7	6,3	6,4	7,0
PO ₄ ³⁻	ед. ПДК _{х.п.}	346,9	324,6	310,0	140,6
Fe _{общ}		30,7	18,0	18,7	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

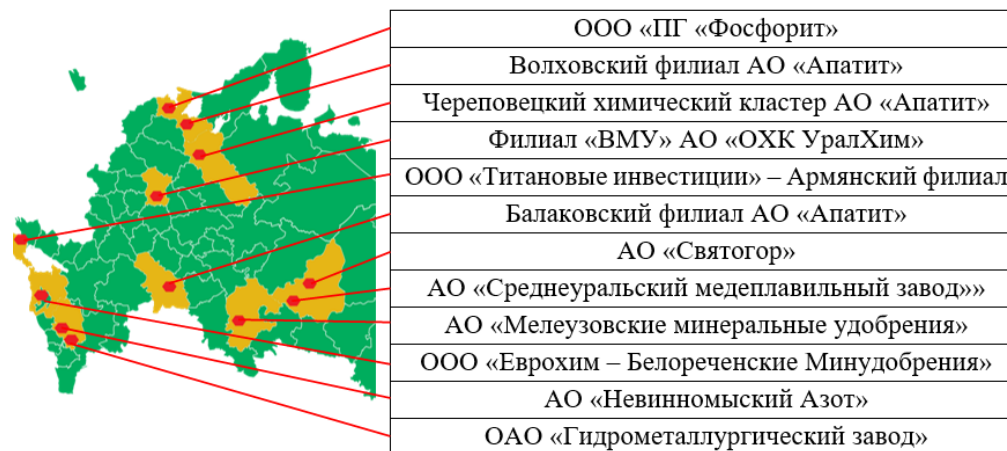


Рисунок 1 – Локализация предприятий-отходообразователей ФГ в РФ

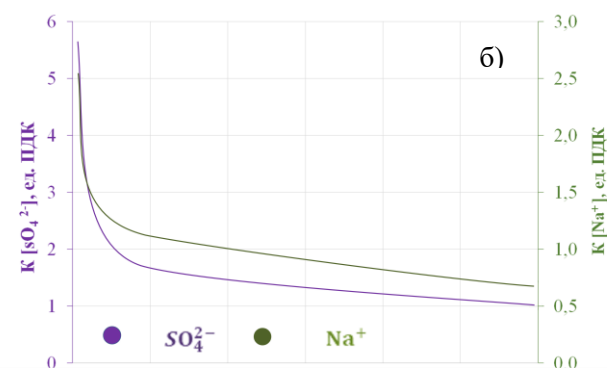
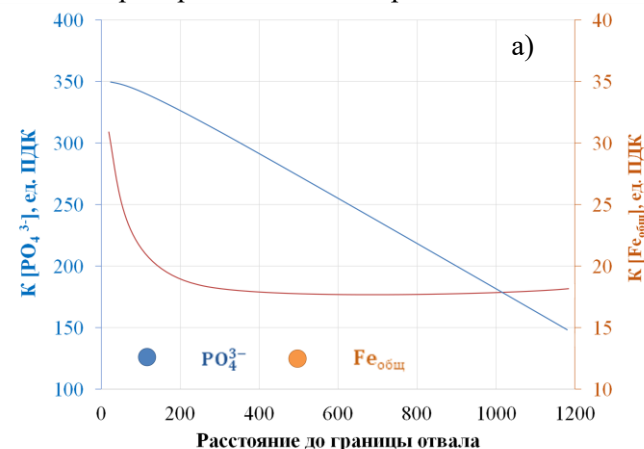


Рисунок 3 – Изменение концентрации поллютантов с удалением от гипсонакопителя а) PO₄³⁻ и Fe_{общ}; б) SO₄²⁻ и Na⁺

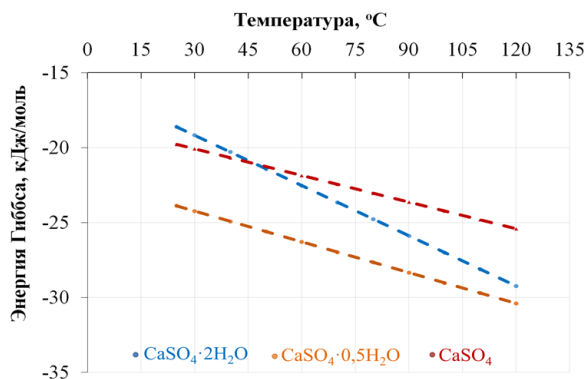


Рисунок 4 – Изменение энергии Гиббса конверсии ФГ с ростом температуры

Таблица 3 – Термодинамические характеристики конверсии ФГ

Форма ФГ	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r H_{298}^0$
	кДж/моль	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	-18,610	14,72
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	-23,885	-3,47
CaSO_4	-19,787	-2,14

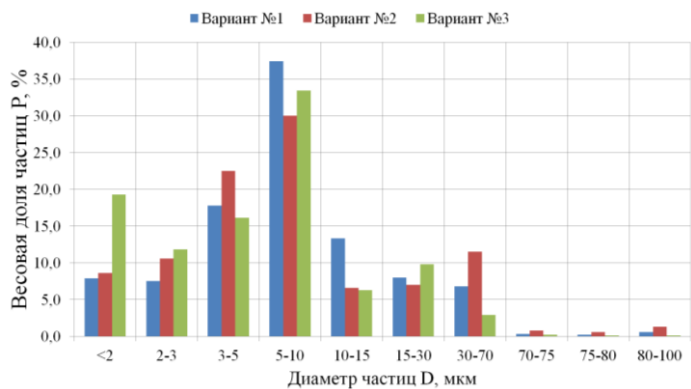


Рисунок 5 – Крупность CaCO_3 по условиям существующих решений карбонатной конверсии ФГ

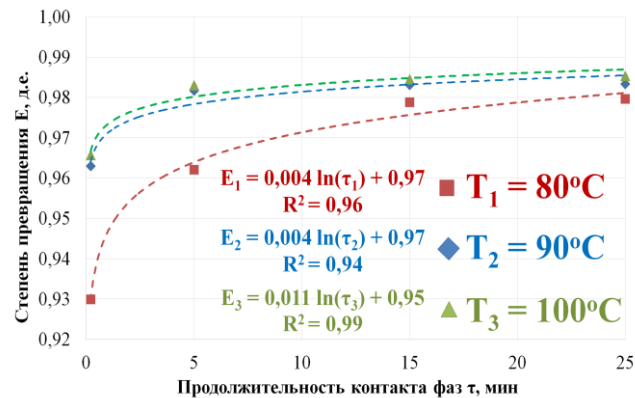


Рисунок 6 – Зависимости степени превращения от температуры и времени

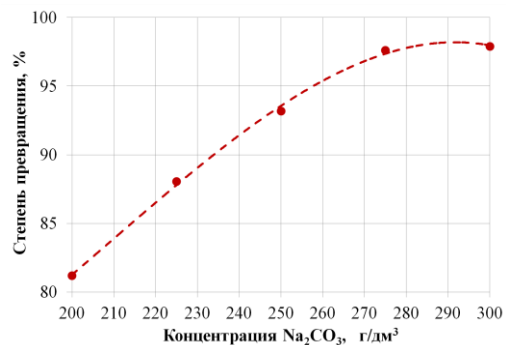


Рисунок 8 – Влияние концентрации Na_2CO_3 на степень превращения CaCO_3

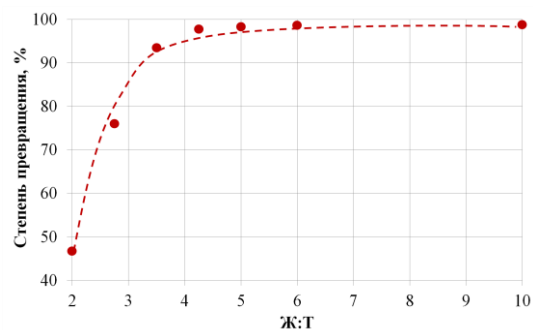


Рисунок 9 – Влияние Ж:Т на степень превращения CaCO_3

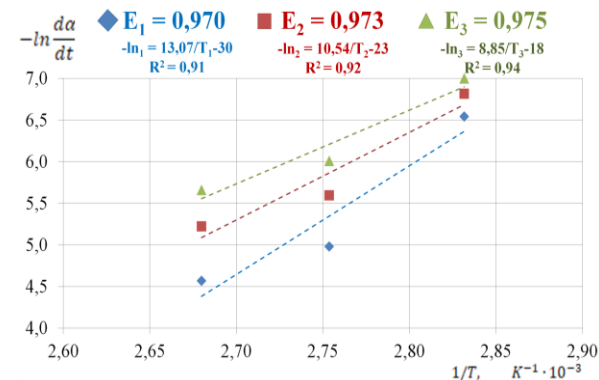


Рисунок 7 – Зависимости скорости реакции от температуры при разных значениях степени превращения

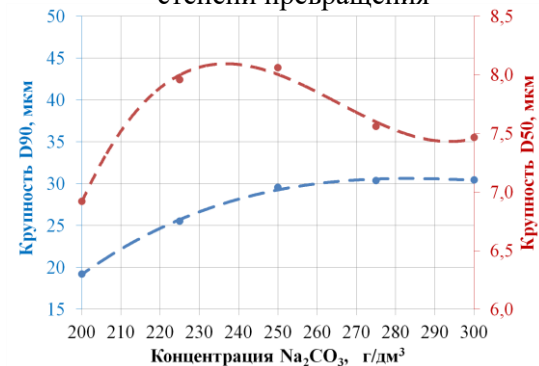


Рисунок 10 – Влияние концентрации Na_2CO_3 на параметры крупности частиц CaCO_3

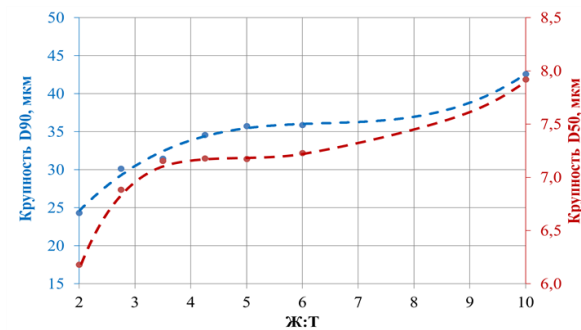


Рисунок 11 – Влияние Ж:Т на параметры крупности частиц CaCO_3

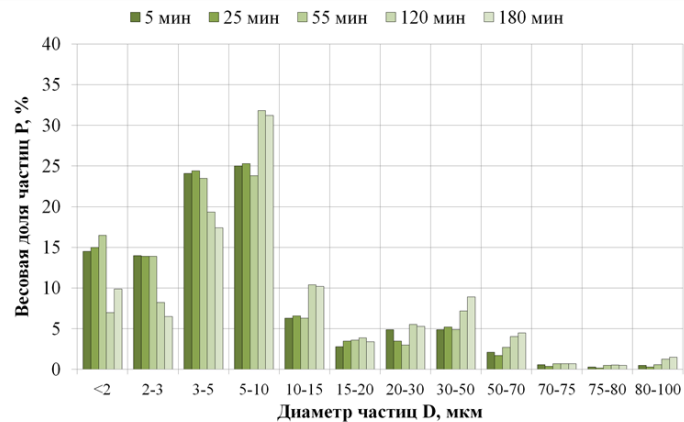


Рисунок 12 – Распределение размеров частиц CaCO₃ с изменением продолжительности контакта фаз

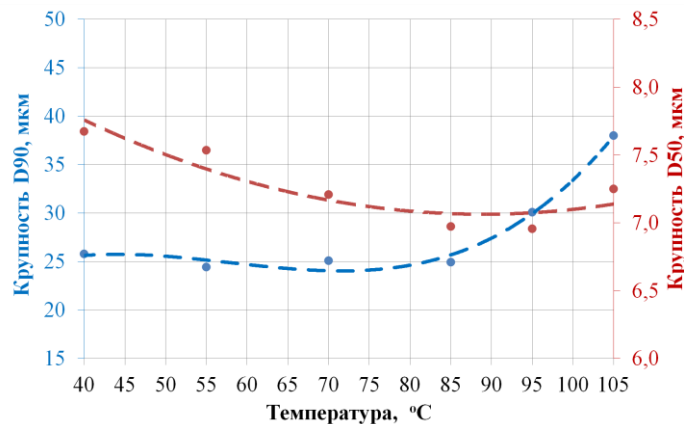


Рисунок 13 – Влияние температуры конверсии на параметры крупности частиц CaCO₃

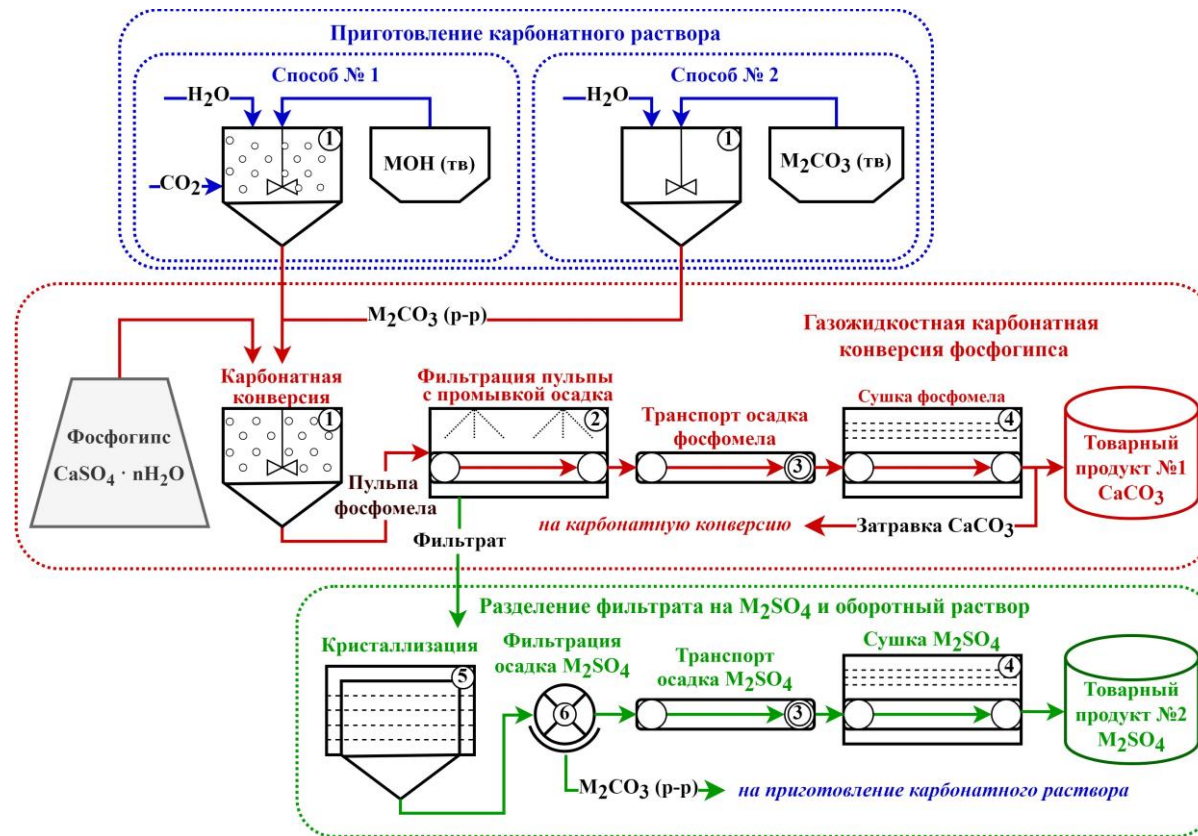


Рисунок 14 – Структурная блок-схема технологического процесса карбонатной конверсии ФГ

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

Таблица 4 – Материальный баланс карбонатной конверсии фосфогипса с использованием Na_2CO_3

РАСХОД				ПРИХОД	
Способ №1		Способ №2		Ресурс	Масса, т
Ресурс	Масса, т	Ресурс	Масса, т		
Фосфогипс	1,00	Фосфогипс	1,00	Фосфомел (98 % CaCO_3)	0,59
Na_2CO_3 (р-р) [*] в т.ч.:	10,00	Na_2CO_3 (р-р), в т.ч.:	10,00	Na_2SO_4 (тв)	0,93
• NaOH (р-р)	1,53	• Na_2CO_3 (безв.)	2,03	Оборотный р-р	8,57
• CO_2	0,84	• H_2O	7,97	Потери	0,91
• H_2O	7,97	ИТОГО:	11,00	ИТОГО:	11,00
ИТОГО:	11,00				

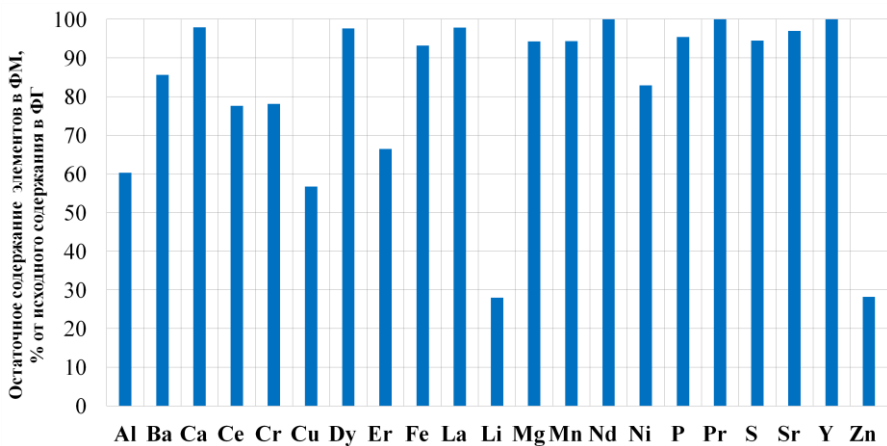


Рисунок 15 – Переход примесей-компонентов фосфогипса в фосфомел

Таблица 5 – Экономический эффект от внедрения технического решения

Наименование показателя		Значение
Общие капитальные затраты, млн руб.		2500,00
Эксплуатационные затраты, млн руб/год	Затраты на оплату труда	7,06
	Затраты на электроэнергию	14,82
	Амортизационные отчисления	55,56
	Прочие расходы	0,66
	Общие эксплуатационные затраты	78,03
Доход, млн руб/год	Экономия на платежах за размещение отхода	0,52
	Доход от продажи продукции	868,00
	Общий доход	868,51
Предотвращенный экологический ущерб, млн руб/год		40,44

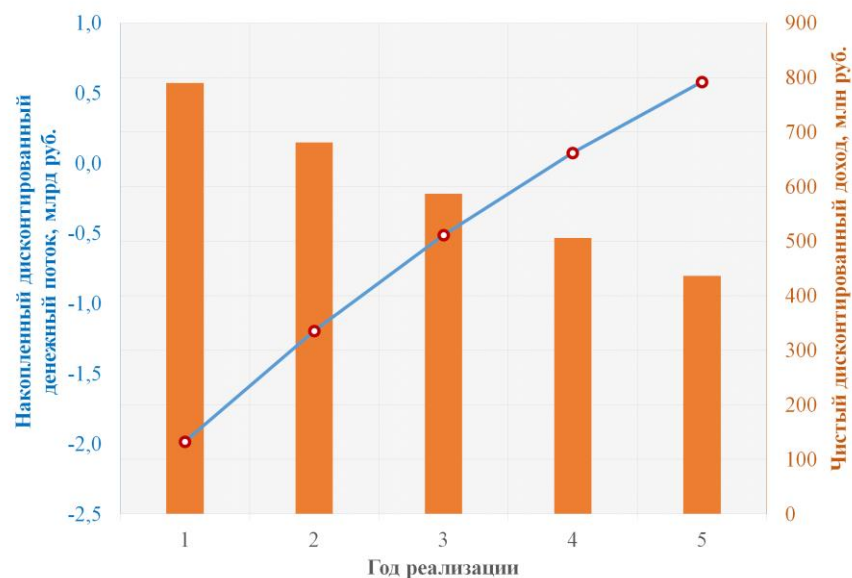


Рисунок 16 – Экономическая эффективность природоохранного мероприятия с учетом дисконтирования