

Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2024. № 4. С. 83–88

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH PAPER

УДК 502.131:[691.5:658.567.1]

DOI: 10.22227/2311-1518.2024.4.83-88

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИОСФЕРНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РЕГИОНОВ РОССИИ

Ю.М. Федорчук, С.В. Бордунов, О.Н. Русина, Т.С. Цыганкова

Целью данного исследования является разработка способа оптимизации биосферной устойчивости промышленно развитых регионов России по предотвращению загрязнения окружающей среды за счет осуществления рациональных производственных технологий утилизации серосодержащих отходов производств Томского, Пермского и Норильского регионов. Задачами проведенного исследования являются способы обезвреживания серосодержащих кислых газов и твердых кислых сульфат-кальциевых отходов в ангидритовое вяжущее. Авторами предложены способы практического применения продукта переработки — ангидритового вяжущего в строительстве, технологии композитов сухих строительных смесей для штукатурных растворов, половых стяжек и изделий типа ангидрито-шлаковых блоков, каркасно-монолитных модулей помещений, листов сухой штукатурки. Новизна подтверждается полученными патентами на ангидритовое вяжущее, технологии и установки получения листов ПАНО и другого.

Ключевые слова: экологические проблемы, отходы, выбросы, фторангидрит, кальцитоангидрит, вяжущее, импортозамещение, технологии

Для цитирования: Федорчук Ю.М., Бордунов С.В., Русина О.Н., Цыганкова Т.С. Технология утилизации серосодержащих отходов для целей биосферной устойчивости регионов России // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2024. № 4. С. 83–88. DOI: 10.22227/2311-1518.2024.4.83-88

TECHNOLOGY OF DISPOSAL OF SULFUR-CONTAINING WASTE FOR THE PURPOSES OF BIOSPHERE SUSTAINABILITY OF RUSSIAN REGIONS

Yu.M. Fedorchuk, S.V. Bordunov, O.N. Rusina, T.S. Tsygankova

Environmental pollution of Russia industrially developed regions prevention is the aim of methods developing for optimizing the biosphere sustainability by implementing rational production technologies for the disposal of sulfur-containing waste from the Tomsk, Perm and Norilsk regions. The objectives of the study are methods for neutralizing sulfur-containing acid gases and solid acidic calcium sulfate waste into anhydrite binder. The authors propose methods of using processed product — anhydrite binder in building construction, dry building mixtures technology for plaster mortars, floor screeds and anhydrite-slag blocks, frame-monolithic modules of premises, dry plaster sheets. The novelty is confirmed by the obtained patents for anhydrite binder, technology and installations for the production of PANO sheets, etc.

Keywords: Environmental problems, waste, emissions, fluoride, calcitoanhydrite, binder, import substitution, technology

For citation: Fedorchuk Yu.M., Bordunov S.V., Rusina O.N., Tsygankova T.S. Technology of disposal of sulfur-containing waste for the purposes of biosphere sustainability of Russian regions. *Biosphere Compatibility: Man, Region, Technology*. 2024; 4:83-88. DOI: 10.22227/2311-1518.2024.4.83-88 (rus.).

Данная статья посвящена повышению экологической устойчивости Норильского, Пермского и Томского регионов за счет улавливания, переработки, обезвреживания и утилизации серосодержащих отходов/выбросов.

В Норильском регионе расположено предприятие АО «ГМК «Норильский никель», металлургические производства которого выбрасывают в атмосферу газообразные серосодержащие выбросы,

многократно превышающие ПДК (предельно-допустимая концентрация) [1–3]. По данным издания Коммерсант от 5 апреля 2023 г., Росприроднадзор назвал город Норильск с самым загрязненным воздухом среди городов РФ в 2022 г.

В Пермском регионе предприятие АО «Галоплимер» складировать твердые сульфаткальциевые нейтрализованные отходы фтороводородного производства на открытом полигоне хранения про-

мышленных отходов в пойме реки Кама, которые с осадками и тальми водами попадают в почву и грунтовые воды¹ [4].

В Томском регионе предприятие АО «СХК» сбрасывает твердые сульфаткальциевые нейтрализованные отходы фтороводородного производства в местный водоем Обского бассейна, загрязняя его водорастворимыми солями. Предположительно, в 2024 г. эти отходы будут складироваться также на открытом полигоне хранения промышленных отходов¹ [4].

Основным природным сырьем у ОАО «Горно-металлургический комбинат «Норильский никель» (ОАО «ГМК «Норникель»)) являются сульфидные полиметаллические руды. Во время термической переработки этих руд в атмосферу выделяются огромные количества серосодержащего газа в виде сернистого ангидрида, который провоцирует выпадение кислотных дождей. Разработанные и введенные в эксплуатацию на комбинате «Норникель» технологии улавливания серосодержащего газа и получения серной кислоты и элементной серы оказались экономически не конкурентоспособны за счет транспортных затрат к потребителям¹ [2].

В связи с шахтным способом добычи указанных руд возникающие пустоты заполняют так называемыми закладочными растворами, которые после схватывания и твердения превращаются в ангидрито-цементные бетоны. В закладочных растворах в качестве пластификатора, увеличивающего подвижность раствора, и в качестве альтернативного вяжущего, параллельно цементному вяжущему, используют природный ангидрит — безводный сульфат кальция¹ [3, 4].

В 2010 г. руководство ОАО «ГМК «Норникель» предложило Томскому политехническому университету (ТПУ) разработать технологию обезвреживания газообразных серосодержащих газов, выбрасываемых в атмосферу различными производствами комбината «Норильский никель», за счет процесса нейтрализации известняком получаемой из этих газов серной кислоты, при этом образующимся техногенным безводным сульфатом кальция (кальцитоангидритом) заменить природный ангидрит в закладочных растворах [5].

При разработке исходных данных для технико-экономического расчета (ТЭР) в техническом задании Заказчика было указано расчетное количество серы в серной кислоте (92,5 %), необходимой для производства ангидрита, используемого в качестве пластификатора и частично ангидритового вяжущего

в шахтных закладочных растворах, которое должно составить 350 тыс. т в год по состоянию на 2010 г.

К 2010 г. сотрудниками ТПУ были разработаны и апробированы направления применения техногенного ангидритового вяжущего (ТАВ) (рис. 1), полученного в результате сернокислотного разложения плавикового шпата в химической, атомной, алюминиевой отраслях промышленности^{2, 3, 4}.

Фторангидрит — техногенный ангидрит (ТА), образующийся в качестве побочного продукта в технологии сернокислотного разложения плавикового шпата; заштрихованные направления использования техногенного ангидрита апробированы при участии сотрудников ТПУ в лабораторных, полупромышленных и, некоторые, в опытно-промышленных испытаниях.

Поэтому по аналогии с технологией сернокислотного разложения плавикового шпата в ТПУ были проведены исследования режимов подготовки известняка — кальцита месторождения «Скальный» Норильского региона и режимов технологии сернокислотного разложения кальцита с получением безводного сульфата кальция, названного кальцитоангидритом (КА), и получением техногенного ангидритового вяжущего (КАВ), свойства которого не отличались от ТАВ^{2, 3, 4}.

Производство серной кислоты из уловленных серосодержащих газов было осуществлено сотрудниками Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель» (ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»)) еще в прошлом веке.

Ниже приведены некоторые свойства КА и КАВ, полученные соавторами данной публикации:

1. Удовлетворительная степень нейтрализации серной кислоты наступает при избытке известняка 50 %.
2. Для нейтрализации серной кислоты необходимо измельчать природный известняк до размеров гранул не более 0,125 мм.
3. Рекомендуемое время перемешивания серной кислоты с норильским известняком в лопастном смесителе составляет 6 мин.
4. Представленные результаты испытаний ангидрито-цементных закладочных смесей с заполнителем граншлаком (отход металлургических производств) подтверждают, что при использовании кальцитоангидрита вместо природного ангидрита

² Федорчук Ю.М. Способ получения ангидритового вяжущего. Патент РФ № 2277515 от 10.06.2006 г.

³ Замятин Н.В., Федорчук Ю.М., Матвиенко В.В., Смирнов Г.В., Нарыжный Д.В., Воронков Н.Н. и др. Дисмембратор. Патент РФ № 2694313 от 11.08.2019 г.

⁴ Федорчук Ю.М., Рыбин А.С., Данекер В.А., Леонова Л.А., Грицай С.И., Носова М.В. Установка для изготовления панелей ангидритовых отделочных. Патент РФ № 2812404 от 24.07.2023 г.

¹ Федорчук Ю.М., Цыганкова Т.С. Разработка способов снижения воздействия фтороводородных производств на окружающую среду : монография // Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). Томск : Изд-во ТПУ, 2010. URL: <https://expeducation.ru/ru/article/view?id=4531>

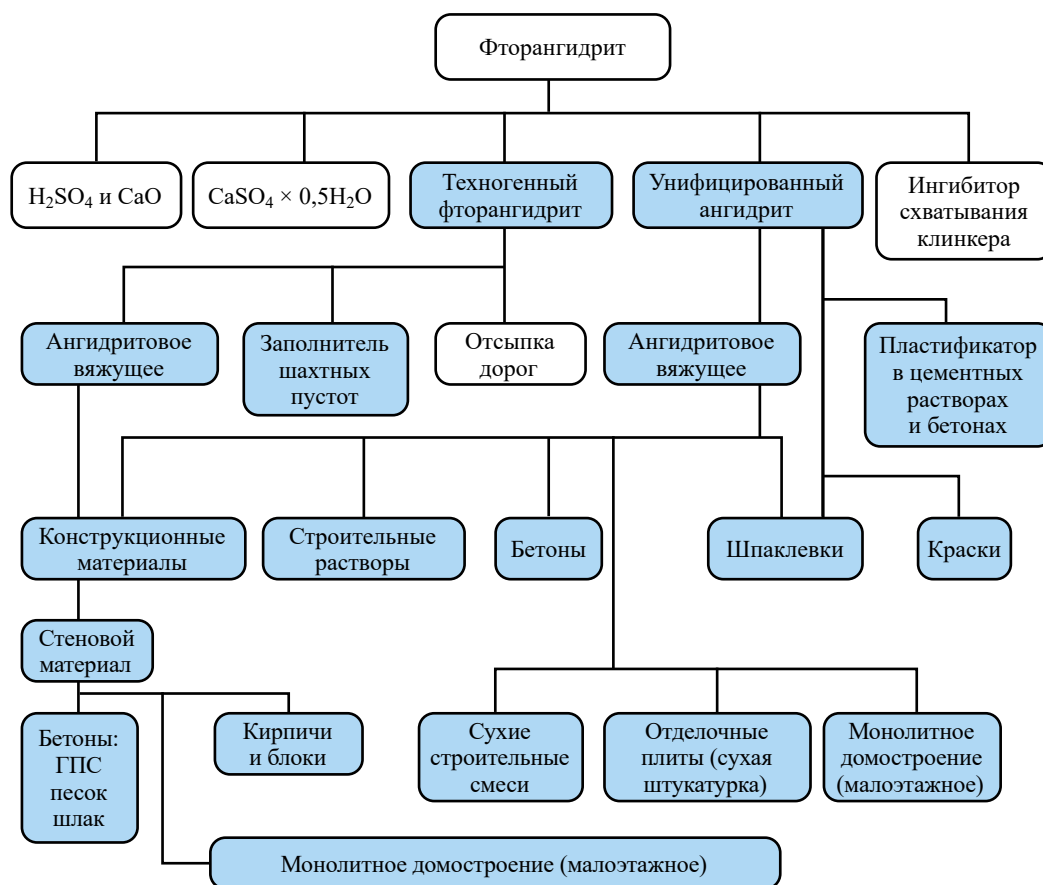


Рис. 1. Направления использования техногенного ангидрита

прочностные и реологические качества закладочных растворов значения 28-суточной прочности образцов практически совпадают.

Таким образом, техногенный ангидрит полностью заменяет природный ангидрит в шахтных закладочных растворах.

Согласно сообщениям средств массовой информации (СМИ), общее количество выбрасываемых серосодержащих газов в Норильском регионе составляет от 600 до 800 тыс. т в год, или в пересчете на элементную серу — (300–400) тыс. т в год. Расчеты показывают, для обеспечения полной замены природного ангидрита в закладочных растворах будет утилизировано 700 000 т серосодержащих уловленных газов. Чтобы утилизировать все количество поступающих в атмосферу серосодержащих газов, это около 800 000 т в год, или для исключения выбросов серосодержащих газов в атмосферу требуется 100 000 т этих газов превратить в высокоэффективную продукцию, пригодную к реализации. Такой продукцией, на взгляд авторов, могут быть строительные изделия ГВЛ (гипсоволокнистые листы), названные авторами листами ПАНО (панели ангидритовые отделочные)⁴.

В настоящее время в г. Северске Томской области образуется около 15 000 т в год таких отходов.

Расчетная рентабельность использования сульфат-кальциевых отходов будет составлять около 100 %.

Такие же отходы ежегодно образуются и накапливаются на отвальном поле в г. Перми на предприятии АО «Галополимер» только уже в количестве 70 000 т ежегодно, используется около 10 000 т в год.

Поэтому авторы предлагают тиражировать технологию получения техногенного ангидритового вяжущего и ресурсосберегающие технологии в строительной промышленности на основе нового вяжущего, пока не используемого в промышленности, в виде композитов типа сухих строительных смесей для штукатурных растворов, половых стяжек и изделий типа ангидрито-шлаковых блоков, каркасно-монолитных модулей помещений, листов сухой штукатурки, получивших наименование листы ГВЛ (гипсоволокнистые листы сухой штукатурки), и др.² [4].

В лабораторных условиях в ТПУ апробирована ресурсосберегающая технология получения листов ПАНО, которые будут являться импортозамещающей продукцией в строительной промышленности листов немецкой фирмы «Knauf» типа ГВЛ. Эта технология по грубым подсчетам будет обладать рентабельностью выше 200 %.

Из СМИ стало известно о планах ПАО «ГМК «НорильскНикель» улавливать серосодержащие

газы заводов по получению никеля и меди в виде гипса и складировать в виде твердых отходов.

Авторы предлагают улавливать серосодержащие газы в виде безводного сульфата кальция (техногенный ангидрит) с последующим использованием его частично для применения в закладочных шахтных растворах (около 1,7 млн т в год), а остальное количество (более 0,5 млн т в год) техногенного ангидритового вяжущего использовать для получения листов ПАНО (около 12 млн листов в год) в г. Норильске, эти строительные изделия будут рентабельны и в г. Красноярске, куда в летний период их можно транспортировать по р. Енисей.

В Томском политехническом университете была предложена и испытана в лабораторных масштабах технология получения кальцитоангидрита (продукт химического взаимодействия кальцита (карбоната кальция) с серной кислотой, полученной из уловленных серосодержащих газов металлургического процесса выплавки меди на предприятии Норникель). Полученный кальцитоангидрит — безводный сульфат кальция, обладающий вяжущими свойствами, предназначался для получения шахтных закладочных растворов и заполнения шахтных пустот после выработки медной и никелевой руды. Экспертные испытания шахтного закладочного раствора на основе кальцитоангидрита в лаборатории шахты Тайлахской (г. Норильск) в 2011 г. показали положительные результаты с экономией 10 % цемента марки 400 или экономией 10 % природного ангидрита, используемого в качестве вяжущего в указанных растворах⁴.

За счет утилизации серосодержащих газов металлургических заводов (на примере ЗФ ПАО «ГМК «Норникель» — это заводы по выплавке меди и никеля) будет осуществляться решение сразу 4 экологических проблем: уменьшение загрязнения атмосферы кислыми газами, заполнение шахтных пустот техногенным кальцитоангидритовым материалом, снижение затрат на шахтные растворы за счет экономии цемента или природного ангидрита или того и другого компонентов, и получение экономически эффективной ресурсосберегающей строительной импортозамещающей продукции — листов ПАНО⁴. При годовой программе использования шахтных растворов в количестве 2,4 млн м³ в Норильске экономия цемента составит 12 тыс. т или ориентировочно около 100 млн руб. в год (в ценах 2011 г.). На примере этого же предприятия существует возможность параллельно шахтным закладочным растворам получать высокоэффективную (коэффициент рентабельности выше 200 %) импортозамещающую продукцию в строительной промышленности в виде листов сухой штукатурки (ПАНО), аналог листам ГВЛ немецкой фирмы «Knauf».

Ожидаемая экономическая эффективность от внедрения результатов НИОКР (научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы)

В 2008 г. стоимость 1 листа ПАНО в Томске ориентировочно составляла 65–68 руб., а оптовая закупочная цена в магазинах со строительной продукцией (лист ГВЛ фирмы «Knauf») равнялась (160/170) руб. за лист при розничной цене 280–320 руб. за лист. В конце 2021 г. розничная цена 1 листа ГВЛ «Knauf» в Томске составляла 700 руб. Если считать коэффициент рентабельности в 2008 и 2021 гг. одинаковым на листы ГВЛ, тогда оптовая стоимость будет равняться $700/(320/170) = 372$ руб. Экономическая эффективность 1 листа в Томске составит $700 - 372 = 328$ руб.

Предположительно, экономический эффект от утилизации фторангидрита АО «СХК» (без учета экологического ущерба) составит около 130 млн руб./год, если весь фторангидрит (это около 15 000 т в год) направлять на получение листов ПАНО.

В Пермском регионе (по аналогии ежегодных выбросов на полигон промышленных отходов в количестве около 60 000 т фторангидрита) этот эффект будет составлять 480 млн руб. в год.

Из серосодержащих газов г. Норильска образуется 2,2 млн т кальцитоангидрита; 1,7 млн т будет уходить на собственные нужды Норникеля, т.е. для приготовления необходимого количества шахтных закладочных растворов, а из оставшихся 0,5 млн т можно получить около 12 млн листов ПАНО в год, в результате реализации которых будет получен следующий экономический эффект.

Технико-экономический расчет предполагаемой технологии переработки серной кислоты, получаемой из отходящих газов обжига сульфидного сырья ОАО ГМК «Норильский никель», с получением 2,213 млн т кальцитоангидрита.

На основании лабораторных исследований получены следующие исходные данные для проектирования:

1. Известняк карьера «Скальный» (фракция менее 0,1 мм): 2 020 740 т в год.

2. Серная кислота 92,5 % масс.: 1 170 618 т в год.

В результате взаимодействия указанного количества исходных реагентов образуется кальцитоангидрит в количестве 2 212 707 т в год.

Предлагается следующая технологическая схема цеха измельчения (подготовки) известняка карьера «Скальный» (рис. 2)⁴ [4].

Ниже приведен ориентировочный расчет стоимости оборудования цеха измельчения и классификации известняка для обеспечения обезвреживания всего количества выделяемых сернистых газов

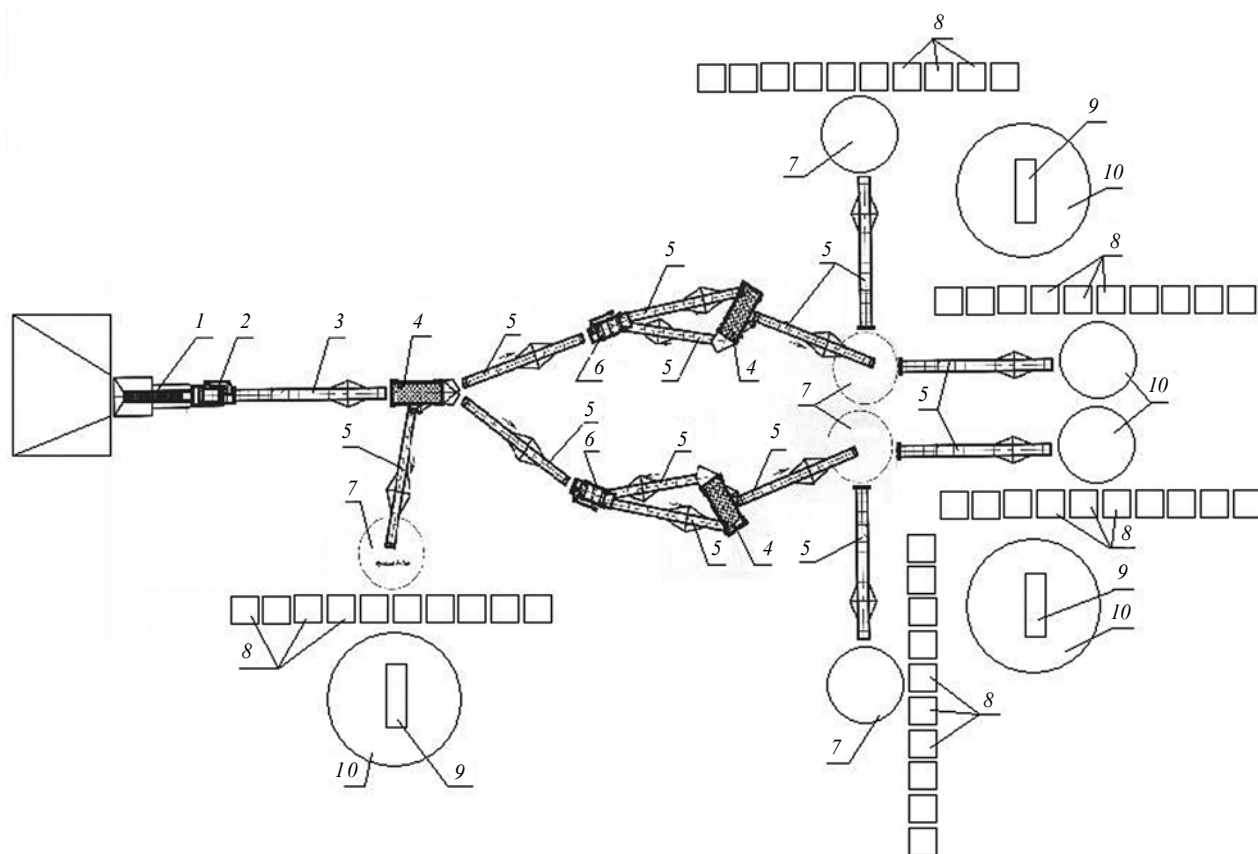


Рис. 2. Технологическая схема цеха подготовки известняка карьера «Скальный»: 1 — питатель пластинчатый; 2 — дробилка молотковая СМ-1708 (135 м³/час); 3 — конвейер ленточный ($B = 0,8$ м, $L = 15$ м); 4 — грохот Гис-42 (180 м³/час); 5 — конвейер ленточный ($B = 0,65$ м, $L = 15$ м); 6 — дробилка молотковая ДРО-577 (100 м³/час); 7 — бункер для промежуточного продукта ($V = 150$ м³); 8 — дисмембратор (186 шт., 1,5 т/час); 9 — батарейные циклоны КПЗУ (4000 м³/час); 10 — бункер с готовой продукцией ($V = 1000$ м³, гранулометрический состав — не более 100 мкм)

в металлургических производствах Норильского региона в ценах 2012 г.:

- питатель пластинчатый ДРО-604 — 1 800 000 руб.;
 - дробилка молотковая СМ-170В — 4 500 000 руб.;
 - дробилка молотковая ДРО-577 — $3500 \cdot 2 = 7\,000\,000$ руб.;
 - грохот Гис-42 — $750 \cdot 3 = 2\,370\,000$ руб.;
 - конвейер ленточный $B = 0,8$ м, $L = 15$ м — 1 шт. — 380 000 руб.;
 - конвейер ленточный $B = 0,65$ м, $L = 15$ м — 9 шт. — 3 150 000 руб.;
 - помещение оператора со шкафом управления — 450 000 руб.;
 - дисмембратор Д-1500 — 186 шт. — 93 000 000 руб.;
 - бункер промежуточный $V = 150$ м³ — 7 шт. — 6 300 000 руб.;
 - бункер с кальцитангидритом $V = 1000$ м³ — 3 шт. — 18 000 000 руб.;
 - циклоны батарейные КПЗУ — 3 комплекта — 750 000 руб.
- Итого: 137 700 000 руб.

Из 1 т кальцитангидрита можно получать 40 листов ПАНО. Лист ПАНО весит 41 кг.

Себестоимость листа ПАНО в Норильске = 400–450 руб./шт.

Транспортные расходы по р. Енисей из Норильска в Красноярск 1 листа ПАНО = 160–200 руб.

Торговая наценка магазина — 20 %, т.е. $(450 + 200) \cdot 1,2 = 780$ руб.

Стоимость 1 листа ГВЛ фирмы «Кнауф» 27.04.2022 г. в г. Красноярске = 875 руб.

Следовательно, экономический эффект = $(875 - 780 \text{ руб.}) \cdot 12\,000\,000 \text{ шт.} = 1,14$ млрд руб. в год.

Ориентировочно потребность в листах ГВЛ составляла в 2010 г. в Томской области 10 листов на 1 жителя. В Красноярском крае население составляет 2,9 млн человек, ежегодно происходит рост объемов строительства примерно на 10 %, т.е. коэффициент равен 1,1, тогда потребность в листах ГВЛ на 2022 г. должна составить:

$$2022-2008 \text{ г.} = 14; 1,1^{14} = 4,177;$$

$$2,9 \cdot 10 \cdot 4,11 = 120 \text{ млн листов в год.}$$

Таким образом, в результате улавливания и утилизации серосодержащих газов металлургических

заводов ПАО «ГМК «Норильский никель», утилизации фторангидрита АО «СХК», АО «Галополимер» будет предотвращено загрязнение окружающей среды северных регионов Сибири и Урала и обеспечен Красноярский, Пермский край, Томская область и близлежащие регионы (Иркутская и Кемеровская области, Республика Хакасия, Алтайский край) импортозамещающей экономически эффективной строительной продукцией.

Помимо снижения загрязнения окружающей среды в Норильском, Пермском и Томском регионах и повторного использования серосодержащих отходов в ресурсосберегающих строительных технологиях общий экономический эффект составит:

- Норильский регион — 100 000 000 руб. (экономика цемента) + 1 140 000 000 руб. (утилизация серосодержащих отходов) = 2,24 млрд руб/год;
- Пермский регион — 60 000 (т/год)/0,041 т × × 328 руб/лист = 480 млн руб/год (утилизация серосодержащих отходов);
- Томский регион — 15 000 (т/год)/0,041 т × × 328 руб/лист = 120 млн руб/год (утилизация серосодержащих отходов).

Итого: 2240 млн руб/год + 480 млн руб/год + 120 млн руб/год = 2,84 млрд руб/год.

В настоящее время установлены факты данного проекта: достигнуты положительные результаты лабораторных, полупромышленных и опытно-промышленных испытаний получения техногенного ангидритового вяжущего (ТАВ) марки 100 (10,0 МПа — предел прочности сжатия образцов из фторангидрита после затворения водой и выдержки в процессе схватывания и твердения этих образцов на протяжении

28 суток согласно ГОСТ 18105–2018⁵); достигнуты положительные результаты лабораторных и полупромышленных испытаний получения техногенного ангидритового вяжущего той же марки 100 из кальцитоангидрита; достигнуты положительные результаты лабораторных (у исполнителей-соавторов данной информации) и экспертных (у сотрудников Талнахской химической лаборатории рудника «Талнахский») испытаний закладочных растворов с использованием кальцитоангидритового техногенного вяжущего (КАВ), проведены и получены положительные результаты в лабораторных масштабах изготовления в непрерывном исполнении листов ПАНО на основе ТАВ.

С целью исключения рисков утилизации серосодержащих отходов производства химической, металлургической, алюминиевой отраслей промышленности [2, 3] и получения высокоэффективной импортозамещающей серосодержащей строительной продукции, реализация которой будет способствовать предотвращению загрязнения окружающей среды и обеспечению биосферной совместимости человека в регионах с серосодержащими отходами [1] благодаря ресурсо- и энергосберегающим технологиям, необходимо выполнить проект полупромышленной, а после получения положительных результатов непрерывного процесса получения листов ПАНО — такую же работу осуществить в масштабе опытно-промышленных испытаний технологии получения вышеуказанной импортозамещающей строительной продукции.

⁵ ГОСТ 18105–2018. Бетоны. Правила контроля и оценки прочности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ильичев В.А., Емельянов С.Г. Инновационные технологии в строительстве городов // Биосферная совместимость и человеческий потенциал. Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2019. 308 с.
2. Рахимов Г.Б., Муртазаев Ф.И. Усовершенствование утилизации дымовых газов на установке получения серы (Шуртанский газохимический комплекс) // ИНТЕРНАУКА. 2020. № 43–1 (172). С. 60–62. EDN AUCHEC.
3. Abdurakhmanov A.G., Madiev R.M., Alikhonova Z.S., Nurullaev Sh.P., Ismailova N.A. Physical and chemical properties of purifying sulfur-containing gas emissions from production // Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС : сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения–2023», Минск, 6–8 декабря 2023 г. : в 3 т. Минск : БГТУ, 2023. Т. 2. С. 155–161.
4. Fedorchuk J., Sadenova M., Rusina O.N. Automation of the technological process to produce building frame-monolithic modules based on fluoranhydrite // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 671 (1). P. 012050. DOI: 10.1088/1742-6596/671/1/012050
5. Федорчук Ю.М., Похолков Ю.П., Цыганкова Т.С., Михеев В.Н. Способ утилизации и применения техногенного ангидрита, полученного из отходящих серосодержащих газов // Экология и промышленность России. 2012. № 7. С. 34–35. EDN PALLMP.

Об авторах: Ю.М. Федорчук, С.В. Бордунов, О.Н. Русина, Т.С. Цыганкова.

About the authors: Fedorchuk Yu.M., Bordunov S.V., Rusina O.N., Tsygankova T.S.