УДК 550.84-026.564.3

В.Ю. Шигаев
канд. геол.-мин. наук
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
геологический факультет
кафедра геофизики
доцент
vital1969_08@mail.ru

Д.А. Шелепов
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского[1]
геологический факультет
кафедра петрологии и прикладной геологии
старший преподаватель
shelepov@renet.ru

И.А. Меренов
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского[1]
геологический факультет
кафедра геофизики
магистрант
ivan_merenov@mail.ru

Изменение порового пространства отходов переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту при их электрообработке

[1]Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1.

Представлены результаты изучения динамики порового пространства образцов фосфогипса, отобранных из отвалов Балаковского филиала АО «Апатит», при их взаимодействии с полем постоянного электрического тока. Установлено, что с ростом количества электричества, затрачиваемого на эксперимент, наблюдается увеличение пористости по всему объему образцов. Выявленную закономерность необходимо учитывать при выборе режима электрообработки и в ходе подбора веществ-коагулянтов, вводимых в качестве добавок для получения композитов на основе фосфогипса

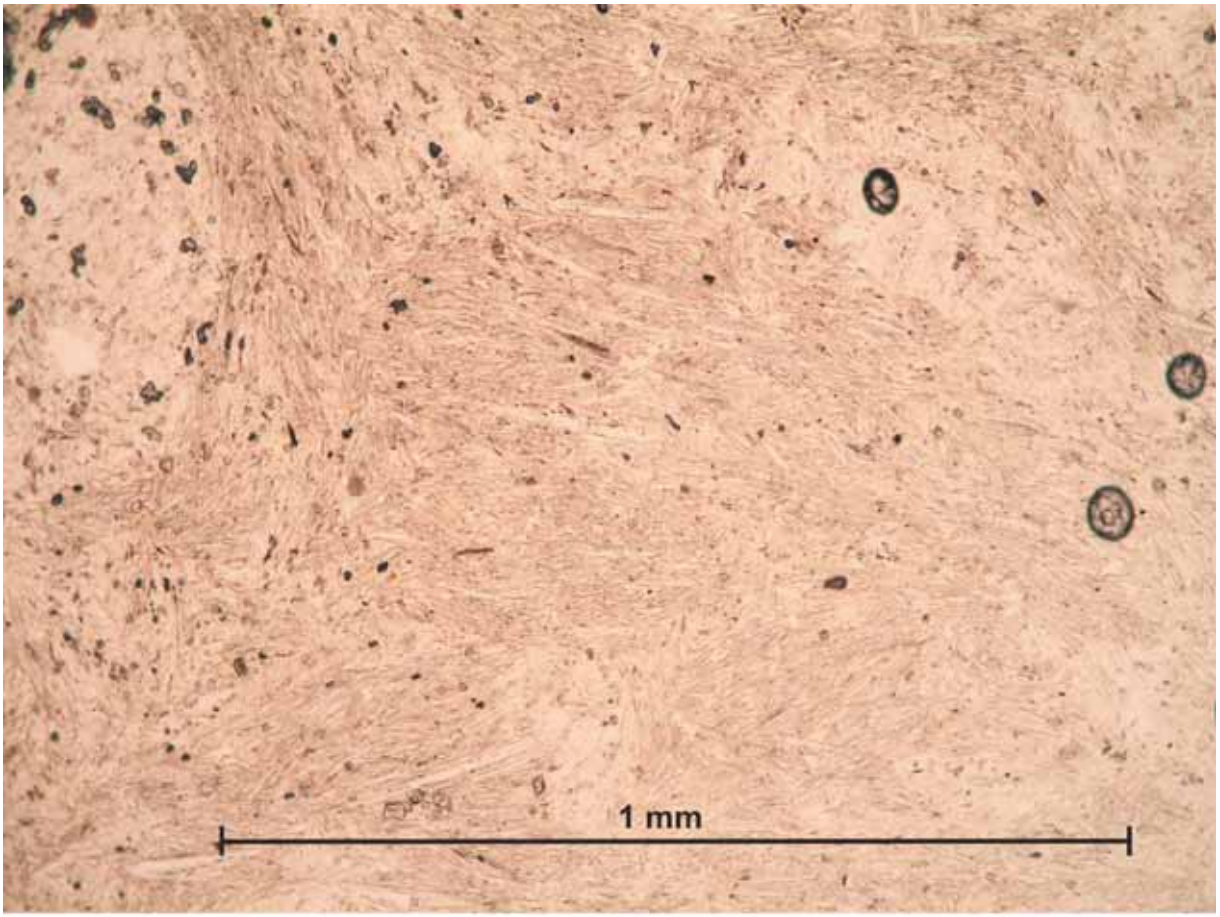
Ключевые слова: фосфогипс; экологическая нагрузка; постоянный электрический ток; электрообработка; геоэлектрохимическая ячейка; поровое пространство; коэффициент пористости; относительное сопротивление

Побочный продукт переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту по сернокислотной технологии (фосфогипс) является неизбежным крупнотоннажным отходом, содержащим природные радионуклиды, фосфор, стронций, редкоземельные элементы. Он складируется в отвалы и хранится прямо под открытым небом, что оказывает крайне негативное влияние на экосистемы и здоровье человека [7, 10 и др.].

В литературе предлагается несколько путей снижения экологической нагрузки, связанной с распространением данных отходов в окружающую среду. Например, в работе [5] для сокращения выбросов фосфогипса и переработки существующих отвалов рассматривается метод прессования для создания искусственного гипсового камня, используемого в качестве сырья для производства гипсовых и сульфатированных гидравлических вяжущих веществ. В публикации [3] установлены физико-химические закономерности получения композиционных материалов на основе фосфогипса, термообработанного в широком интервале температур и давления с применением химических добавок на стадиях нейтрализации и формования, что дает возможность получать высокопрочные композиты на основе фосфогипса.

Д.С. Пикареня с соавторами [6] приводит результаты экспериментальных исследований влияния электрических и тепловых полей на механические свойства фосфогипса. Испытания показали, что обработка фосфогипса электрическим током с малой разностью потенциалов вызывает усиление его прочностных свойств. Безусловно, при рассмотрении изучаемой тематики заслуживает внимания монография [4], в которой В.А. Королевым отмечено электропреобразование структуры дисперсных (глинистых)

Рис. 1.
Результаты минералого-петрографических исследований исходного образца. Николи II. Ув100 .х. Пористость отсутствует



- отсутствие видимой пористости

Количество электричества, Ач	Размер пор, мм	Характеристика порового пространства
0,03	0,12–0,3	Поры в основном закрытого типа, плохо прокрашены красителем. Слияние пор и их окрашивание происходит в единичных случаях
0,06		
0,11	0,6–0,7	Поры, как правило, открытого типа, хорошо прокрашены красителем. Зачастую сливаются, образуя «каналы» и «заливы»
0,15		
0,6	0,8–0,9	Округлые поры открытого типа. Начальная стадия образования каналов циркуляции раствора
1	1,1–1,2	Бесформенные поры, пустоты сливаются, образуя каналы циркуляции раствора

Таблица 1.
Характеристика порового пространства образцов фосфогипса при электрообработке

грунтов: их уплотнение в анодной зоне за счет электроосмотического осушения, и разрыхление – в катодной за счет электроосмотического потока жидкости.

Отметим, что исследований по оценке динамики порового пространства фосфогипса в ходе электрообработки ранее не проводилось. В связи с этим авторами определена степень воздействия постоянного электрического тока на поровое пространство этого материала.

Получаемая информация актуальна при подборе веществ-коагулянтов и расчёте их достаточного количества для создания в поле постоянного электрического тока композитов на основе фосфогипса, обладающих пониженной миграционной способностью.

Рис. 2.
Результаты минералого-петрографических исследований образца, отобранного на катоде. Николи II. Ув25 .х. Наблюдаются каналы циркуляции раствора и деструкция основной массы образца

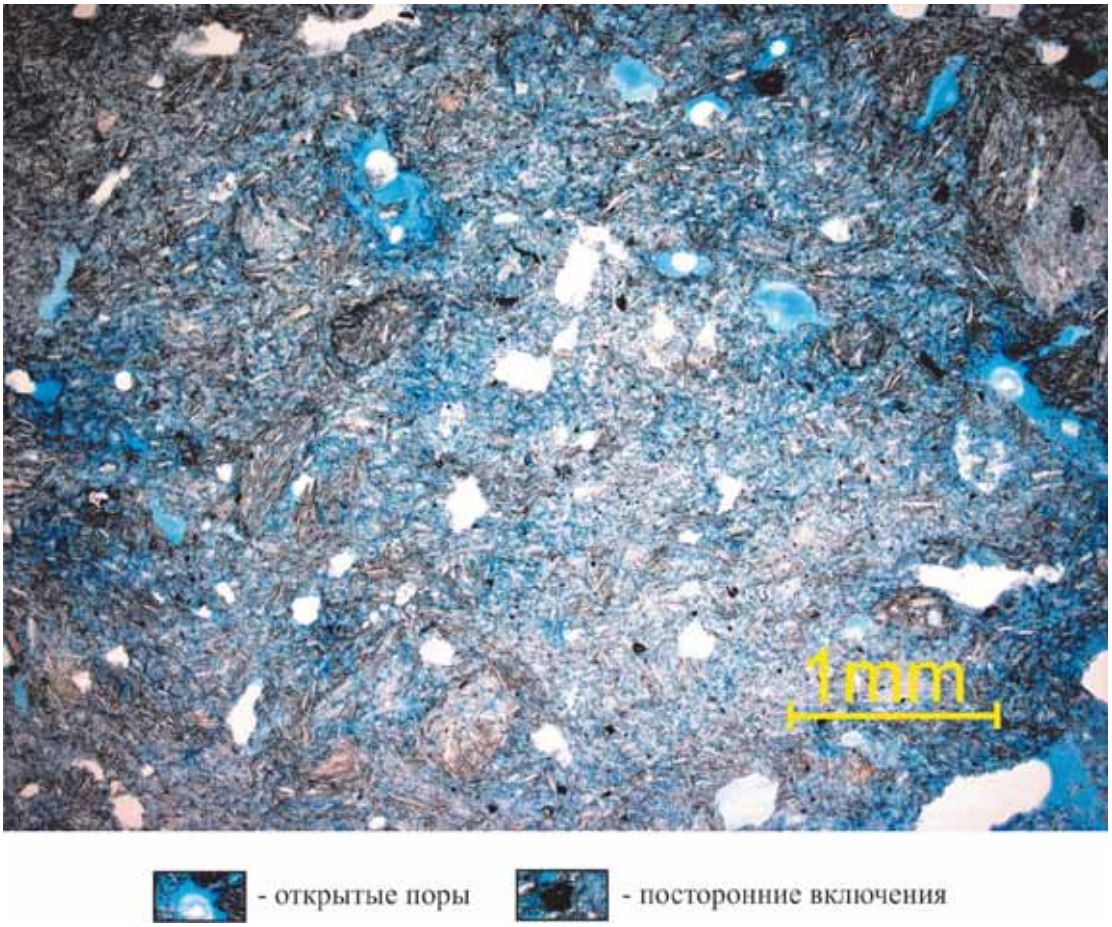


Рис. 3.
Результаты минералого-петрографических исследований образца, отобранного на аноде. Николи II. Ув25 .х. Наблюдаются каналы циркуляции раствора и деструкция основной массы образца

В экспериментах авторов объектом изучения являлись образцы фосфогипса, отобранные из отвалов химкомбината Балаковского филиала АО «Апатит» (запасы около 3 млн т) [7]. Для их проведения использовалась геоэлектрохимическая ячейка, предназначенная для мониторинга физико-химических свойств образцов горных пород. В нее загружались пробы, предварительно измельченные и насыщенные дистиллированной водой. Описание аппаратуры и оборудования, а также методика подготовки подробнее изложены в работе [9].

В дальнейшем из ячейки извлекались навески, как до пропускания тока, так и после электрообработки. Количество электричества в ходе эксперимента последовательно увеличивалось и составляло: 0,03 Ач, 0,06 Ач, 0,11 Ач, 0,15 Ач, 0,6 Ач, 1 Ач, 4 Ач. Объем отобранных для анализа образцов был достаточен для изготовления шлифов и последующего проведения минералого-петрографических исследований [8].

Систематизированное описание анализируемых характеристик осуществлялось с помощью поляризационного микроскопа «Карл Цейс Аксиолаб А1 POL», при увеличении 25х и 100х. Фотодокументация велась с помощью камеры *Canon EOS 650D*. Ширина получаемого изображения при увеличении 100х составляет 2,2 мм, при увеличении 25х – 8,8 мм. Для придания прочности образцам при изготовлении шлифов они пропитывались эпоксидной смолой в вакуумной камере. С целью оценки пористости смола при вакуумировании окрашивалась синим красителем. Толщина препарата в шлифе 0,03 мм, все препараты покрывались покровным стеклом.

Обращает на себя внимание, что в исходном образце при увеличении в 25х и даже в 100х (***рис. 1***) наблюдается отсутствие видимой пористости, и он не прокрашивается красителем.

В образцах, взаимодействовавших с полем постоянного электрического тока, как на катоде, так и на аноде наиболее представительной является фотофиксация при увеличении 25х. Изменения порового пространства в них в зависимости от количества затраченного электричества отражены в ***табл. 1***.

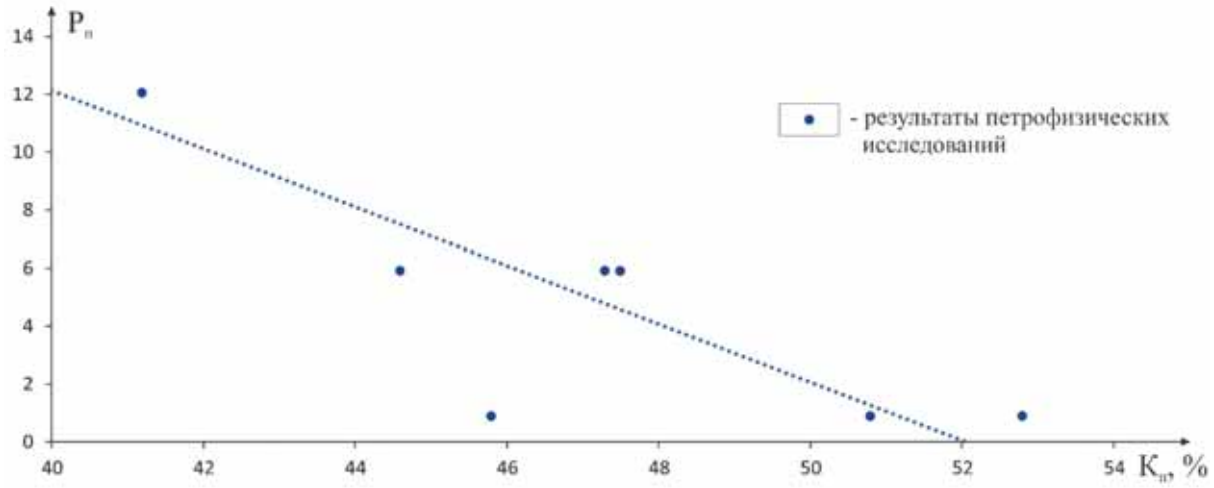


Рис. 4.
Относительное сопротивление как функция пористости в образцах фосфогипса. Коэффициент корреляции R = 0,779

Увеличение порового пространства в указанных случаях происходит, по-видимому, благодаря выделению газообразных продуктов в ходе электролиза, а также образовавшемуся под воздействием электрического поля электроосмотическому потоку [4], который при движении формирует в изучаемом материале характерные выработки.

В последующих опытах количество затраченного электричества возросло до 4 Ач, а в навесках, отобранных на катоде (***рис. 2***) и аноде (***рис. 3***) геоэлектрохимической ячейки, отмечено дальнейшее повышение открытой пористости. При этом отмечается разрушение (деструкция) основной массы «матрикса» вещества. Данный факт хорошо диагностируется после прокраски образца красителем в вакууме.

Изучаемые навески направлялись на петрофизические исследования по определению открытой пористости жидкостенасыщением [1]. Установлено, что открытая пористость в образцах возрастает пропорционально затраченному количеству электричества и их коэффициент пористости $К_п$ изменяется от 41,2% до 52,8%.

С учетом значительных затрат труда и времени на определение прямых петрофизических характеристик пористости ($К_п$) авторами предпринята попытка использовать для этих целей методику определения пористости по косвенному показателю, которая применяется при изучении разрезов буровых скважин [2]. Для этого рассчитывалось относительное сопротивление $P=\rho_{пв}/\rho_в$, где $\rho_{пв}$ – удельное сопротивление водонасыщенного образца фосфогипса, $\rho_в$ – удельное сопротивление поровой воды в образце.

Сопротивление $\rho_{пв}$ определялось с помощью электроразведочной четырехэлектродной установки *AMNB*. В качестве питающих электродов использовались графитовые электроды, размещенные с торцов геоэлектрохимической ячейки. Приемными электродами служили щупы мультиметра, надежно «заземленные» в технологические отверстия, расположенные по оси ячейки. Сопротивление $\rho_в$ пересчитывалось из проводимости, замеренной кондуктометром модели *DIST-4* в водной вытяжке из образца, обогащенной за период подготовки солями Ca, Fe, Cu и др.

Зависимость относительного сопротивления как функции пористости представлена на ***рис. 4***. Полученные данные позволяют определять $К_п$ в образцах, не прибегая к лабораторным петрофизическим исследованиям.

Таким образом, в отличие от глинистых пород, увеличение порового пространства фосфогипса при электрообработке зафиксировано как на аноде, так и на катоде геоэлектрохимической ячейки, что обусловлено возрастающим в ходе эксперимента электроосмотическим потоком жидкости и выделением газообразных продуктов в ходе электролиза на электродах. Данный факт необходимо учитывать в дальнейшем при разработке технологии электроукрепления рассматриваемого сырья, в частности, при выборе режима пропускания постоянного электрического тока, а также на этапе подбора количества и химического состава веществ-коагулянтов, вводимых в качестве добавок для получения композитов на основе фосфогипса. Укрепленные при электрообработке и после ввода коагулянтов отходы будут обладать пониженной миграционной способностью, что значительно снизит экологически опасную нагрузку на окружающую среду.

Литература

1. ГОСТ 26450.1–85. Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением. 1986-01-07. М. 1985. 8 с.
2. Дахнов В.Н. Интерпретация результатов геофизических исследований разрезов скважин. М.: Гостоптехиздат. 1955. 492 с.
3. Игленкова М.Г. Физико-химические закономерности получения композиционных материалов на основе фосфогипса: автореферат канд. хим. наук: 02.00.04 – физическая химия. Саратов. 2013. 20 с.
4. Королев В.А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. М. 2015. 468 с.
5. Михеенков М.А., Ким В., Полянский Л.И. Производство искусственного гипсового камня //Строительные материалы. 2010. № 7. С. 13–17.
6. Пикареня Д.С. и др. Новые пути переработки фосфогипса как экологически опасного сырья //Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Безопасность жизнедеятельности. 2013. Вып. 71. С. 179–186.
7. Самонов А.Е., Ваньшин Ю.В., Мелентьев Г.Б. Экологическое воздействие хранилищ фосфогипса и пиритных огарков на среду обитания и перспективы их комплексной переработки с получением высоколиквидной товарной продукции //Экология промышленного производства. 2008. № 2. С. 65–76.
8. Сиротин К.М. Практическая петрография: Минералы магматических и метаморфических пород под микроскопом. Саратов. 1988. 311 с.
9. Шигаев В.Ю. Геоэлектрохимические исследования геологической среды. Саратов. 2012. 184 с.
10. Phosphogypsum: potential uses and problems–a review. E. Saadaoui, N. Ghazel, C. Ben Romdhane, Massoudi N. International Journal of Environmental Studies, 2017, vol. 74, no. 4, pp. 558-567.

UDC 550.84-026.564.3

Vitalii Shigaev, PhD, Associate Professor, Department of Geophysics, Geological Faculty, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky[1], vital1969_08@mail.ru
Dmitry Shelepov, Senior Lecturer, Department of Petrology and Applied Geology, Geological Faculty, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky[1], shelepov@renet.ru
Ivan Merenov, Master Student, Department of Geophysics, Geological Faculty, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky[1], ivan_merenov@mail.ru

[1]83, building 1, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia.

Change in the Pore Space of Waste Recycling Phosphorus-containing Raw Materials into Phosphoric Acid During their Electroprocessing

Abstract. The results of the study of the dynamics of the pore space of phosphogypsum samples taken from the dumps of the Balakovo branch of Apatit, with their interaction with a field of constant electric current are presented. It has been established that with an increase in the amount of electricity expended on the experiment, an increase in porosity is observed over the entire volume of the samples. The revealed regularity must be taken into account when choosing the electroprocessing mode and during the selection of coagulant substances introduced as additives for the production of phosphogypsum composites.

Keywords: phosphogypsum; environmental load; constant electric current; electroprocessing; geoelectrochemical cell; pore space; porosity coefficient; relative resistance.

References

1. *GOST 26450.1–85. Porody gornye. Metod opredeleniya koefficienta otkrytoj poristosti zhidkostenasyshcheniem. 1986-01-07* [GOST 26450.1–85. Mountain rocks. Method for determination of open porosity coefficient by fluid saturation]. Moscow, 1985, 8 p.
2. Dahnov V.N. *Interpretaciya rezul'tatov geofizicheskih issledovanij razrezov skvazhin* [Interpretation of well survey results]. Moscow, Gostoptekhizdat Publ., 1955, 492 p.
3. Iglenkova M.G. *Fiziko-himicheskie zakonomernosti polucheniya kompozicionnyh materialov na osnove fosfogipsa* [Physico-chemical patterns of obtaining composite materials based on phosphogypsum]. Abstract of PhD. Saratov, 2013, 20 p.
4. Korolev V.A. *Teoriya elektropoverhnostnyh yavlenij v gruntah i ih primenenie* [Theory of electro-surface phenomena in soils and their application]. Moscow, 2015, 468 p.
5. Miheenkov M.A., Kim V., Polyanskij L.I. *Proizvodstvo iskusstvennogo gipsovogo kamnya* [Production of artificial gypsum stone]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2010, no. 7, pp. 13–17.
6. Pikarenya D.S. i dr. *Novye puti pererabotki fosfogipsa kak ekologicheski opasnogo syr'ya* [New ways of processing phosphogypsum as an environmentally hazardous raw material]. *Stroitel'stvo. Materialovedenie. Mashinostroenie. Seriya: Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti* [Building. Materials Science. Engineering. Series: Life Safety], 2013, issue 71, pp. 179–186.
7. Samonov A.E., Van'shin Yu.V., Melent'ev G.B. *Ekologicheskoe vozdejstvie hranilishch fosfogipsa i piritnyh ogarkov na sredu obitaniya i perspektivy ih kompleksnoj pererabotki s polucheniem vysokolikvidnoj tovarnoj produkcii* [The environmental impact of phosphogypsum and pyrite ogark storage facilities on the habitat and the prospects for their integrated processing to produce highly liquid commercial products]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial production], 2008, no. 2, pp. 65–76.
8. Sirotin K.M. *Prakticheskaya petrografiya: Mineraly magmaticheskih i metamorficheskih porod pod mikroskopom* [Practical petrography: Minerals of igneous and metamorphic rocks under a microscope]. Saratov, 1988, 311 p.
9. Shigaev V.Yu. *Geoelektrohimicheskie issledovaniya geologicheskoj sredy* [Geoelectrochemical studies of the geological environment]. Saratov, 2012, 184 p.
10. Phosphogypsum: potential uses and problems–a review. E. Saadaoui, N. Ghazel, C. Ben Romdhane, Massoudi N. International Journal of Environmental Studies, 2017, vol. 74, no. 4, pp. 558-567.