

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра геофизики

**«Исследование физико-химических свойств фосфогипса
геоэлектрохимическим методом»**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 261 группы
направление 05.04.01 геология
геологического ф-та
Меренова Ивана Алексеевича

Научный руководитель

К. г.-м.н., доцент

подпись, дата

В.Ю. Шигаев

Зав. кафедрой

К. г.- м.н., доцент

подпись, дата

Е.Н. Волкова

Саратов 2019

Введение. Актуальность работы. Фосфогипс является побочным продуктом переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту. При попадании в окружающую среду негативно влияет на экосистемы и здоровье человека. Учитывая то, что хранилища фосфогипса являются крупными техногенными месторождениями фтора, стронция, редкоземельных элементов (РЗЭ), вполне понятно внимание исследователей, направленное на изучение данного отхода и разработку способов его комплексного использования с извлечением из него РЗЭ, получением на его основе строительных материалов и т. д., а также решение многочисленных геоэкологических проблем [Самонов, Мелентьев, Ваньшин, 2008; Al-Thyabat, Zhang, 2015 и др.]. Отметим, что вопросам взаимодействия фосфогипса с полем постоянного электрического тока должного внимания практически не уделялось, хотя, электрообработка является одним из перспективных путей изменения физико-химических свойств природного сырья с целью решения различных прикладных задач [Королев, 2015].

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств фосфогипса лабораторным геоэлектрохимическим методом.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **основные задачи:**

1. Рассмотреть современное состояние проблемы практического использования продуктов переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту и провести обзор научной литературы по данному вопросу.
2. Изучить физико-химические основы лабораторных геоэлектрохимических исследований.
3. Разработать методику проводимых экспериментов и технико-методическое обеспечение исследований с целью возможного практического использования образцов фосфогипса, модифицированного в поле постоянного электрического тока.
4. Привести результаты, полученные автором в ходе исследования физико-химических свойств фосфогипса лабораторным геоэлектрохимическим методом.

Приведенные в работе материалы получены автором при проведении инициативных исследований на базе учебной лаборатории комплексных проблем геофизики и инженерной геологии кафедры геофизики СГУ. Они включают результаты исследований изменения окислительно-восстановительных свойств (ОВС), содержания РЗЭ, минералого-петрографических характеристик, фазового состава и растворимости электрообработанных и исходных (взятых до электрообработки) образцов фосфогипса.

Работа состоит из введения, 4 разделов (1 «Современное состояние практического использования продуктов переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту»; 2 «Физико-химические основы геоэлектрохимических исследований»; 3 «Методика проведения экспериментов и технико-методическое обеспечение исследований»; 4. «Результаты экспериментального изучения процессов прохождения электрического тока в образцах фосфогипса»), включающих 11 подразделов и 11 пунктов, заключения, списка используемых источников, 6 приложений, 54 рисунков и 10 таблиц. Общий объем работы составляет 124 страницы.

Научная новизна. Впервые установлено, что в результате прохождения электрического тока через фосфогипс, в нем происходят изменения физико-химических свойств, проявляющиеся: во-первых, в увеличении удельного электрического сопротивления образцов и общей пористости изучаемого вещества на катоде и аноде за счет выхода электроосмотического фильтрата; во-вторых, в крайней степени окисления и восстановления образцов, в аномальном содержании РЗЭ, в образовании сидеротила, аморфной фазы, ангидрит, бассанита в приэлектродных областях; в третьих, в изменчивости растворимости образцов в дистиллированной воде, связанной с фазовыми обратимыми переходами гипса.

За помощь при написании работы автор благодарен сотрудникам СГУ им Н.Г. Чернышевского: д.х.н. Казаринову И.А., к.х.н. Бурашниковой М.М., к.х.н. Никитиной Н.А., с.н.с. Былинкиной Н.Н., ст. преподавателю Шелепову Д.А., ст. преподавателю Хохлову А.Е., ведущему инженеру Тимофееву В.В., зав. лабораторией Андрушкевичу О.Ю., инженеру Андрушкевичу С.О.

Основное содержание работы. В 1 разделе «Современное состояние практического использования продуктов переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту» приводится обзор научной литературы по данному вопросу. Основными потребителями фосфогипса являются [Фосфогипс и его..., 1990; Kassim, Simoneit, Williamson, 2005 и др.]:

- сельское хозяйство (подраздел 1.1) [Фосфогипс и его использование, 1990; Firsova, 2003, 2008, 2010 и др.];

- строительная отрасль (подраздел 1.2) [Михеенков, Ким, Полянский, 2010, Новые пути переработки..., 2013 и др.];

- металлургия в области РЗЭ (подраздел 1.3) [Эрайзер, Горнев, Косс, 1998; Глущенко, Козырев, Ларичкин, 2013 и др.];

- в производстве бумаги, в лакокрасочной промышленности, производстве пластмасс и прочих исследованиях (подраздел 1.4) [Фосфогипс и его..., 1990; Mukhamedzhanova, Irkakhodzhaeva, Sirazhiddinov, 1992 и др.]

Раздел 2. Электрохимические процессы в горных породах сложны и многообразны, они определяются [Рысс, 1983]: силой тока; электродным потенциалом; массой выделившегося вещества, пропорциональной количеству перенесенного электричества, в свою очередь связанному с силой тока и временем (подраздел 2.1). При изучении механизма переноса вещества горных пород в поле постоянного электрического тока установлено, что перенос электрических зарядов и массы в жидкой фазе горных пород осуществляется за счет ионов (пункт 2.1.1). Указанному процессу сопутствуют: электрокинетические (пункт 2.1.2) и электрохимические (пункт 2.1.3) процессы, а также процессы структурообразования (пункт 2.1.4).

Процессы прохождения электрического тока через горные породы (подраздел 2.2) связаны с суммарным движением заряженных частиц в капилляре (пункт 2.2.1) и во влажной пористой среде (пункт 2.2.2). Они зависят от удельного сопротивления среды, напряженности электрического поля, концентрации ионов в поровом растворе [Рысс, 1983].

Наиболее исследован процесс электрохимического извлечения элементов

из горных пород. Общая закономерность его состоит в том, что сначала происходит извлечение элементов из слабозакрепленных, а затем из все более труднорастворимых форм [Рысс, 1983]. При этом геоэлектрохимический годограф, характеризующий зависимость накопления массы (концентрации) металлов от пропущенного количества электричества описывается линейной зависимостью [Путиков, 1987].

В **3 разделе** описывается методика проведения экспериментов и технико-методическое обеспечение лабораторных геоэлектрохимических исследований образцов фосфогипса [Меренов, Шигаев, Хохлов, 2017]. В качестве экспериментального материала использовался фосфогипс, отобранный из отвалов химкомбината Балаковского филиала АО «Апатит» (группа «ФосАгро») и подготовленный по методике [Шигаев, 2012]. Подготовленные образцы массой 400 г размещаются в устройстве для мониторинга физико-химических параметров образцов горных пород (геоэлектрохимической ячейке) [Патент 47365 РФ]. Мониторинг ОВС проводился путем последовательных замеров pH и Eh до пропускания тока ($pH_{исх}$ и $Eh_{исх}$), а также после электрического воздействия в течение 10, 20, 35, 50 минут ($pH_{ток}$ и $Eh_{ток}$) по всей длине геоэлектрохимической ячейки на катоде, на расстояниях 1,5 см, 4,5 см, 8,5 см, 11,5 см от катода и на аноде (14 см от катода) [Меренов, Шигаев, Хохлов, 2017]. К исследованию образцов привлекались минералого-петрографические исследования, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, а также материалы по изучению растворимости образцов в дистиллированной воде, проводимые на специализированном оборудовании [Меренов, Шигаев, Хохлов, 2017; Меренов, Никитина, 2018; Шигаев, Шелепов, Меренов, 2019].

В **4 разделе** приводятся результаты экспериментального изучения процессов прохождения электрического тока в образцах фосфогипса. По результатам изучения ОВС (подраздел 4.1) были построены геоэлектрохимические годографы, как показано на рисунке 1. Основные изменения расчетных параметров происходят в первые 40 минут.

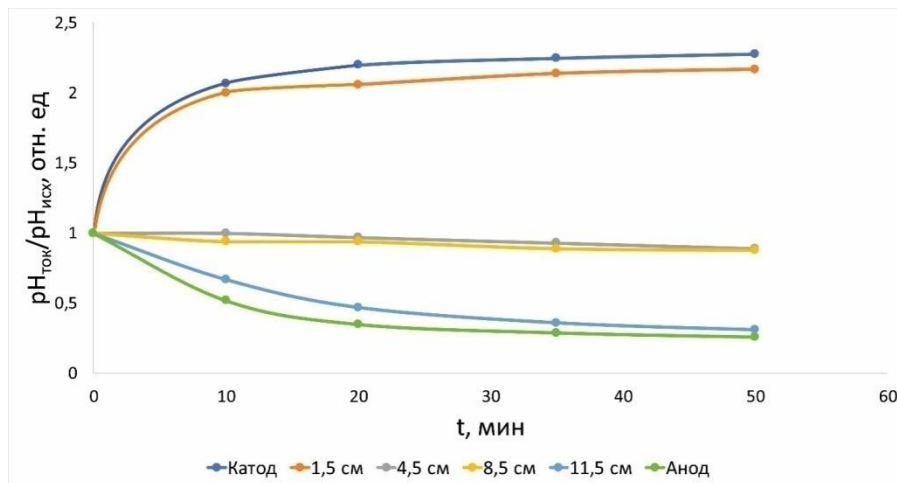


Рисунок 1 - Геоэлектрохимические годографы параметра $pH_{\text{ток}}/pH_{\text{исх}}$ на катоде, на расстояниях 1,5 см, 4,5 см, 8,5 см, 11,5 см от катода и на аноде

На рисунке 1 наблюдается либо рост pH, либо его снижение. Отметим также, что восстановительные процессы в образцах идут сильнее, чем окислительные, что подтверждают данные изменений параметра $Eh_{\text{ток}}/Eh_{\text{исх}}$. Отмеченные факты позволяют считать оптимальным временем пропускания тока 50 минут [Меренов, Шигаев, Хохлов, 2017].

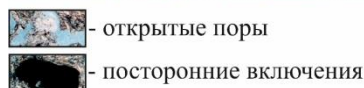
По результатам рентгенофлуоресцентного анализа (подраздел 4.2) было определено содержание РЗЭ в исходных и электрообработанных образцах фосфогипса. Установлено, что в исходных образцах содержание РЗЭ составляет доли процента (Ce – 0,505%, Nd – 0,138%, Y – 0,034%, Σ РЗЭ – 0,677%) [Меренов, 2019]. Были рассчитаны относительный ΔU и комплексный $K_{\text{п}}$ геоэлектрохимические параметры [Шигаев, 2012] и построены геоэлектрохимические годографы. Главным элементом которых являются изменения в содержании РЗЭ (Ce, Nd, Y) и их суммы при количестве пропущенного электричества 10 Ач. Содержание Ce увеличилось в 2,53 раза, Nd в 9,59 раз, Y в 5,44 раза. В общем, суммарная концентрация РЗЭ повысилась в 4,12 раза. Данный факт говорит о том, что выбранная методика извлечения РЗЭ из образцов является действенным инструментом накопления катионов металлов в приэлектродных участках геоэлектрохимической установки. Отметим, что применение параметра $K_{\text{п}}$ для исследуемого вещества мало информативно, в отличие от результатов, полученных в песчано-глинистых породах [Шигаев, 2012]. Причиной этому служит

одновременное увеличение и уменьшение содержания РЗЭ на соответствующих электродах.

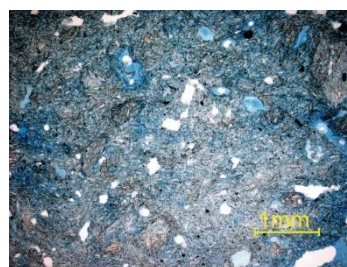
Подраздела 4.3 включает данные минералого-петрографических исследований (пункт 4.3.1) и изучение фазового состава образцов, по материалам рентгенофазового анализа. Результаты минералого-петрографических наблюдений показали, что основная масса изучаемых образцов представлена беспорядочно расположенными кристаллами гипса (около 85%) и фосфатного вещества (15%). В образце, отобранном с катода после электрообработки количеством электричества 1 Ач, наблюдается зона новообразованного вещества – бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), который является промежуточной модификацией перехода гипса в ангидрит [Дир, Хауи, Зусман, 1965]. Образование этого минерала подтверждено материалами сканирующей электронной микроскопии.

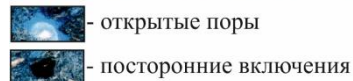
По результатам определения открытой пористости жидкостенасыщением [ГОСТ 26450.1–85] установлено, что открытая пористость в образцах, электрообработанных количеством электричества 4 Ач, возрастает пропорционально затраченному количеству электричества и их коэффициент пористости $K_{\text{п}}$ изменяется от 41,2 % до 52,8 %, как показано на рисунках 2 а и 2 б [Шигаев, Шелепов, Меренов, 2019].



 - открытые поры
- посторонние включения

а



 - открытые поры
- посторонние включения

б

Место отбора образцов: а – на катоде, б – на аноде. Николи П. Увеличение 25х.

Рисунок 2 - Результаты минералого-петрографических исследований образцов электрообработанных количеством электричества 4 Ач

С учетом значительных затрат труда и времени на определение прямых петрофизических характеристик пористости ($K_{\text{п}}$) автором предпринята попытка

использовать для этих целей методику определения пористости по косвенному показателю, которая применяется при изучении разрезов буровых скважин [Дахнов, 1955]. Рассчитывалось относительное сопротивление $P = \frac{\rho_{не}}{\rho_е}$. Удельное сопротивление водонасыщенного образца фосфогипса $\rho_{не}$ определялось с помощью электроразведочной четырехэлектродной установки. Удельное сопротивление поровой воды в образце $\rho_е$ измерялось кондуктометром модели Hanna DIST-4. Строилась зависимость $P=f(K_{п})$, которая характеризуется коэффициентом корреляции $R=0,779$ и позволяет определять $K_{п}$, не привлекая петрофизические наблюдения [Шигаев, Шелепов, Меренов, 2019].

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав исходного образца представлен главным образом гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), так же, возможно, присутствуют следы целестина (SrSO_4) $\approx 2-3\%$. После электрообработки (количество затраченного электричества 10 Ач) изменился фазовый состав образцов, отобранных вблизи электродов. В образце, взятом с анода, кроме гипса обнаружен ангидрит (CaSO_4) $\approx 30-40\%$, так же, по всей видимости, присутствуют следы целестина ($\approx 2-3\%$), в образце, отобранном с катода, помимо гипса выявлен сидерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $\approx 10\%$, кроме этого, фиксируется аморфная фаза.

В подразделе 4.4 приводится характеристика электрокинетических и электрохимических явлений при электрообработке образцов. Обратим внимание, что в ходе подготовки экспериментов подготовка образцов осуществлялась двумя способами (образцы замачивались либо перед экспериментом, либо заранее за более чем 30 суток до начала работ). Специфика электроосмотического течения жидкости в образцах фосфогипса (пункт 4.4.1) приводится в таблице 1. Из приведенных результатов видно, что в образцах фосфогипса не наблюдается «классического» электроосмотического движения жидкости по направлению от анода к катоду [Злочевская, 1969; Шигаев, 2012; Королев, 2015], которое в заранее замоченных образцах совпадает с электрофоретическим переносом воды гидратированными ионами и ее выделением на катоде и аноде.

Таблица 1 - Выделение электролитов из образцов с учетом способа их растворения и затраченного количества электричества

Способ подготовки образцов	Количество электричества (Ач)					
	0,05	0,15	0,2	0,3	0,38	0,59
	Электрод, на котором выделен электролит. К – катод, А – анод					
Насыщение дистиллированной водой перед электрообработкой	-	К	К, А	К, А	А	-
Замачивание в дистиллированной воде в течение более чем 30 суток	А	К, А	-	А	-	-

Различие связано со спецификой образования и разрушения гидратных оболочек вокруг частиц растворенного материала [Некрасов, 1974].

Косвенным показателем осушения фосфогипса в ячейке является увеличение удельного электрического сопротивления (ρ_{en}) образца от 5,87 кОм·м до 253,12 кОм·м, которое возрастает по мере потери влаги при прохождении тока. Кроме того, на интенсивность электроосмоса существенно влияет E_h и рН порового раствора, она резко снижается [Королев, 2015] в кислой (рН=0,89) и щелочной областях (рН=12,67). Отметим, что после завершения эксперимента (количество электричества 10 Ач) непосредственно в прианодной области визуально наблюдается наличие «наносов» – переотложенных частичек исследуемого вещества, которые были привнесены к аноду направленным жидкостным потоком.

Из электрохимических процессов (пункт 4.4.2), проходящих в образцах при электрообработке, зафиксированы химические изменения вещества, а также пассивация катода и растворение анода, произошедшие под влиянием крайне агрессивной кислотнo-щелочной обстановки на электродах. Взаимодействие постоянного электрического тока с образцами приводит к их нагреванию на электродах до 100 °С, и в середине геоэлектрохимической установки до 70-75 °С. Повышение температуры приводит к переходу гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в

растворимый ангидрит (γ -CaSO₄), который легко обратим при остывании среды. Кроме растворимого ангидрита в прикатодной области отмечено появление сидеротила (FeSO₄·5H₂O), представляющего собой соединение сульфата железа с гидроксильной и молекулярной водой, описываемое формулой FeSO₄+5H₂O→FeSO₄·5H₂O [Яхонтова, Зверева, 2000].

В ходе электролиза в геоэлектрохимической установке наблюдалось разрушение графитового анода, за счет постепенного окисления графитовой поверхности до двуокиси и окиси углерода. При этом отдельные зерна графита теряют связь с основанием и выкрашиваются. На катоде зафиксировано образование «оксидных пленок», которые пассивируют этот электрод при прохождении тока, что приводит к разрыву электрической цепи в установке.

Оценка изменения минерализации дистиллированной воды при растворении фосфогипса (подраздел 4.5) показала, что электрообработка образцов различным количеством пропущенного электричества (от 0,03 до 10 Ач) влияет на их растворимость. Установлено, что минерализация водной вытяжки исходного образца значительно не изменяется на протяжении всего времени растворения (от 1 до 60 мин), в отличие от электрообработанных образцов.

Например, на катоде наблюдается рост минерализации со временем от 227 мг/дм³ до 1510 мг/дм³. При этом изменение минерализации в зависимости от количества пропущенного электричества происходит крайне нелинейно. Первоначально она плавно увеличивается (до 0,6 Ач), затем начинают происходить ее резкие периодические повышения и понижения. Первый максимум приурочен к количеству электричества 1 Ач (минерализация 12078 мг/дм³), второй к 3 Ач (минерализация 20006 мг/дм³), минимумы к 2 Ач (минерализация 2559 мг/дм³) и 10 Ач (минерализация 1401 мг/дм³) соответственно. Следует отметить, что минерализация водных вытяжек данных образцов в указанных максимумах достигает наибольших значений в ходе исследований.

При исследовании образцов, отобранных с технологических отверстий и с анода, наблюдается не равномерное уменьшение диапазона значений минерализации. При исходной минерализации всех образцов, равной 227 мг/дм³ мак-

симум растворимости достигает: на расстоянии 1,5 см от катода – 9443 мг/дм³, на расстоянии 4,5 см, 8,5 см от катода – 4938 мг/дм³, на расстоянии 11,5 см от катода – 7640 мг/дм³, на аноде – 6410 мг/дм³. При этом на кривых минерализации также наблюдаются области минимальных и максимальных значений.

Полученный характер изменения минерализации, по всей видимости, объясняется фазовыми легко обратимыми переходами гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в метастабильную фазу – растворимый ангидрит ($\gamma\text{-CaSO}_4$), которые происходят из-за изменения температуры в среде [Дир, Хауи, Зусман, 1965], а также повышением растворимость многих малорастворимых соединений на катоде за счет восстановления там ионов водорода [Прикладная электрохимия, 1975].

Заключение. В работе проанализированы материалы, полученные автором при проведении инициативных исследований на базе учебной лаборатории комплексных проблем геофизики и инженерной геологии кафедры геофизики СГУ. Рассмотрено современное состояние проблемы практического использования продуктов переработки фосфогипса, проведен обзор научной литературы по данному вопросу. Изучены физико-химические основы лабораторных геоэлектрохимических исследований. Разработана методика проведения экспериментов и технико-методическое обеспечение исследований. При написании работы использовались результаты, полученные автором в ходе исследований физико-химических свойств фосфогипса лабораторным геоэлектрохимическим методом.

Установлено, что воздействие постоянного электрического тока на образцы фосфогипса изменяет окислительно-восстановительную характеристику в них, причем наиболее интенсивно на электродах геоэлектрохимической ячейки. Выявлены изменения в содержании РЗЭ в образцах после их электрообработки. На катоде зафиксированы повышенные в несколько раз содержания Се, Nd и Y.

Анализ результатов минералого-петрографических исследований показал, что, в отличие от глинистых пород, увеличение порового пространства фосфогипса при электрообработке происходит 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. Кроме того на катоде зафиксировано образование басанита, что подтверждено материалами сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что воздействие поля постоянного электрического тока на исследуемое вещество ведет к формированию новых фаз, изначально не присутствующих в нем. Новообразования появляются в приэлектродных зонах (на катоде – сидерит и аморфная фаза, на аноде – ангидрит) и обнаруживаются посредством рентгенофазового анализа.

Автором зафиксировано электроосмотическое и электрофоретическое течение жидкости в геоэлектрохимической ячейке, отмечено частичное разрушение анода и пассивация катода при электролизе, образование зоны ожелезнения в прикатодной области и наличие «наносов» (переотложенных частичек исследуемого вещества) в прианодной зоне. Изменение химического состава образцов подтверждено результатами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов.

Оценены изменения минерализации дистиллированной воды при добавлении образцов фосфогипса. Процесс растворения образцов, отобранных из разных зон геоэлектрохимической ячейки, весьма различен. Изменение минерализации в зависимости от количества электричества происходит крайне нелинейно. Эти изменения обоснованы фазовыми легко обратимыми переходами гипсов метастабильную фазу – растворимый ангидрит, которые происходят из-за изменения температуры в среде, и выделением ионов водорода.

Таким образом, при прохождении электрического тока через исследуемую среду происходят качественные и количественные изменения (в особенности в непосредственной близости от электродов) изучаемого вещества. Отмеченные изменения фиксируются, главным образом, в виде новообразований с измененными физико-химическими свойствами и аномального содержания микроэлементов в изучаемом материале. Объем выполненных исследований и полученные результаты позволяют считать цель работы достигнутой.