

УДК 666.914 +666.913

**НОВЫЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА КАК  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНОГО СЫРЬЯ**

**Д. С. Пикареня\***, **О. В. Орлинская\*\***, **И. В. Чушкина\*\***, **Г. В. Гапич\***,  
**Р. В. Исаенко\***

*\*Днепродзержинский государственный технический университет*

*\*\*Днепропетровский государственный аграрный университет*

Утилизация и переработка отвалов фосфогипса представляет собой серьезную экологическую задачу. Огромные объемы этого материала занимают большие площади земель и оказывают крайне негативное влияние на окружающую среду. К настоящему времени точно неизвестно, какое количество фосфогипса находится в отвалах, поскольку официальные данные имеют удивительную тенденцию к уменьшению объемов. Так, по данным «Национальных доповідей про стан навколишнього природного середовища України», в 1998 году масса накопленного фосфогипса составила 40,363 млн.т, в 2003 – 41,4 млн.т, в 2007 – 37, 277 млн.т, а в 2011 – всего 18.4 млн.т [1-4], притом что уровень его использования составил (%): в 1985 г. – 36,4; в 1990 г. – 37,0; в 1992 г. – 23,6; в 1993 г. – 9,8; в 1994 г. – 4,3; в 1995 г. – 4,7; в 1996 г. – 1,4 [5] с последующей тенденцией к уменьшению. Тем не менее, несмотря на расхождения в запасах, такие объемы позволяют рассматривать отвалы и шламохранилища фосфогипса в качестве техногенных месторождений строительного и сопутствующего сырья.

Поскольку в таких объектах неизбежно должны происходить процессы, близкие по форме и сути процессам седиментогенного минерало- и рудообразования, то закономерности полученные при изучении природных месторождений минерального сырья могут быть с достаточно большой достоверностью приложены и к отвалам фосфогипса.

Ранее авторами было изучено влияние естественных и электрических и тепловых полей на процессы гидротермально-метасоматического рудообразования [6]. В частности было показано, что при совместном воздействии этих факторов, происходит миграция вещества образцов и проб, разрушение и перекристаллизация существующих минералов с образованием более современных кристаллических форм, формирования новых минеральных видов и агрегатов, не свойственных исходным породам; также было установлено явление мобилизации и миграции связанной и кристаллической воды при температурах, на 150-250 °С ниже, чем это происходит при простом нагревании [7, 8]. Представляется несомненным, что наличие электрических токов и повышенных температур в фосфогипсовом отвале, с учетом фактора времени, приводит к определенным минеральным, структурным и, вероятно, химическим преобразованиям вещества на разных уровнях глубинности.

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния электрических и тепловых полей на физико-химические и механические свойства фосфогипса, а одной из задач – выяснение условий дегидратации фосфогипса при пониженных температурах.

В качестве материала для исследования использовался фосфогипс, полученный при производстве минеральных удобрений в г.Днепродзержинске. Были отобраны две пробы по 5 кг каждая. Первая проба взята из лежалых отвалов, покрывающих хвостохранилище Приднепровского химического завода и получила наименование «Барьер». Вторая проба представляет собой «свежий» фосфогипс – отход современного производства; она обозначена как «Пост».

Пробы достаточно сильно отличаются между собой. Так, проба «Барьер» имеет серо-грязно-белый цвет, содержит некоторое количество растительных остатков, достаточно сильно окомкованная, сухая на ощупь. Сырьем для этого фосфогипса послужил апатитовый концентрат, поставленный в свое время из месторождения Кольского полуострова или иных объектов. Сырьем для современного (проба «Пост») послужили осадочные фосфоритовые конкреции, импортируемые из южного полушария. Визуально это серовато-кремовый дезинтегрированный продукт, влажный на ощупь с характерным запахом сырости.

После сушки при комнатной температуре в течение 10 дней пробы были классифицированы по фракциям крупности. Результаты гранулометрического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Гранулометрический состав фосфогипса

Размер частиц, мм	Фосфогипс «Барьер»		Фосфогипс «Пост»	
	Масса, г	%	Масса, г	%
>2	110	37,39	95,8	35,52
2,0-1,0	33,5	11,39	119,2	44,19
1,0-0,4	27,6	9,38	11,1	4,12
0,4-0,1	32,0	10,88	12,0	4,45
<0,1	91,1	30,96	31,6	11,72
Всего	294,2	100	269,7	100

Анализ данных таблицы показывает, что для фосфогипса «Пост» характерны более крупные агрегаты, чем для фосфогипса «Барьер». Возможно, это связано с разным составом сырья и, соответственно, с разной способностью материала к агрегации.

Такие различия в гранулометрическом составе определили как различную естественную влажность фосфогипсов, так и характер потери связанной воды, что нашло отражение в экспериментах по определению влажности проб. Для этого взяли по 11 г каждой пробы, измельчили в порошок поместили в предварительно взвешенные фарфоровые тигли. Потом тигли поместили в сушильный шкаф и включили нагревание. Температуру в шкафу держали на уровне 120-130 °С. В течение 120 мин. Каждые полчаса тигли взвешивались и определялась потеря массы, которая была связана с удалением влаги. Результаты экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

## Результаты высушивания проб фосфогипса

Время сушки, мин	Масса фосфогипса с тиглем, г	
	Проба «Барьер»	Проба «Пост»
0	48.73	48.85
30	48.01	48.64
60	47.88	48.32
90	47.61	47.93
120	47.58	47.50

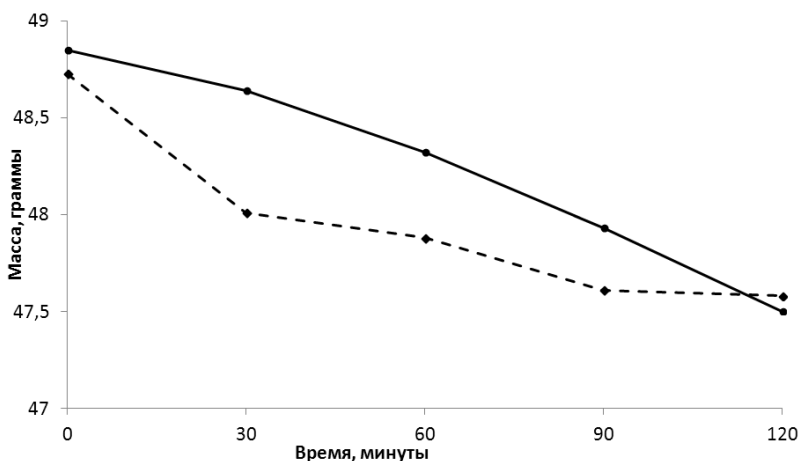


Рис. 1. Изменение массы проб фосфогипса при сушке в сушильном шкафу: сплошная линия – фосфогипс «Пост», пунктирная – «Барьер»

Из данных табл. 2 и рис. 1 видно, что процесс удаления влаги из разных проб фосфогипса протекает по-разному; это может свидетельствовать о разной кристаллической структуре материала. Расчеты влажности показали, что фосфогипс «Барьер» имеет влажность 10,5%, а фосфогипс «Пост» – 12,3%.

После исследований исходной пробы проведена серия экспериментов по изучению воздействия электрического тока на изменение физических свойств фосфогипса. Экспериментальная установка для пропускания электрического тока состояла из источника постоянного тока ВА-12 с разностью потенциалов 15,71 В, рабочей камеры и цифровых вольтметра и амперметра (бытовые электрические тестеры). Экспериментальная камера представляла собой химический лабораторный тонкостенный фарфоровый стакан внутренним диаметром 35 мм и объёмом 100 мл. На дно стакана укладывался стальной электрод в виде шайбы с припаянным изолированным медным проводом, причём положение шайбы исключало ее касание стенок стакана. На шайбу насыпалась проба фосфогипса массой 8-11 г, на нее укладывался второй электрод, полно-

стью аналогичный первому. Через отверстие в центре электрода в пробу добавлялась дистиллированная вода в количестве 6 мл для создания токопроводящей цепи между электродами. Разность потенциалов подавалась с учетом полярности, которая изменялась для каждого опыта. Также через отверстие в верхнем электроде в пробу погружался ртутный термометр, проградуированный до 100 °С с ценой деления 0,1 °С. Амперметр и вольтметр включались в электрическую цепь, их показания снимались через 5 минут одновременно со значениями температуры. По полученным значениям рассчитывалась величина электрического сопротивления экспериментального образца. Весь эксперимент проходил 55-60 минут, после чего подача тока прекращалась и фиксация значений останавливалась. Исследованию подвергались пробы фракций 1,0-2,0 мм, 0,4-1,0 мм, 0,1-0,4 мм, <0,1 мм. Рассмотрим некоторые результаты.

1. Во время эксперимента наблюдалось разогревание проб, причем иногда довольно значительное – до 68 °С (табл. 3). Вид кривой нагревания во всех случаях имеет форму параболы (рис. 2, 3).

Таблица 3  
Изменение температуры фосфогипса при пропускании электрического тока по фракциям крупности

Фосфогипс «Барьер»										Фосфогипс «Пост»					
Размер фракции										Размер фракции					
+2,0 мм		1,0 – 2,0 мм		0,4 – 1,0 мм		0,1 – 0,4 мм		- 0,1 мм		1,0 – 2,0 мм		0,4 – 1,0 мм		0,1 – 0,4 мм	
t, мин	T, °С	t, мин	T, °С	t, мин	T, °С	t, мин	T, °С	t, мин	T, °С	t, мин	T, °С	t, мин	T, °С	t, мин	T, °С
5	20	5	18	5	20	5	18	5	24	4,2	20	6	20	5	20
9	23	10	30	10	28	10	20	10	33	8,4	20	11	28	9	30
14	28	15	38	16	40	15	30	15	45	12,6	32	16	42	15	35
18	35	20	44	21	48	21	46	20	60	16,8	40	21	55	21	40
23	40	25	50	28	55	26	55	25	65	21	44	27	59	29	40
30	46	30	50	33	58	31	58	30	66	25,2	54	33	56	35	38
38	40	35	51	35	58	35	58	35	68	29,4	58	38	50	41	36
45	42	40	52	37	58	39	57	40	65	33,6	60	42	50	49	34
50	46	45	52	41	56	45	50	45	58	37,8	60	46	48	55	33
53	40	50	52	48	54	50	47	50	57	42	59	51	46		
58	36	55	50	55	50	56	44	55	56	46,2	56	58	44		
60	30	60	48	60	48	60	40	60	50	50,4	52	62	40		
										54,6	48				
										59	46				

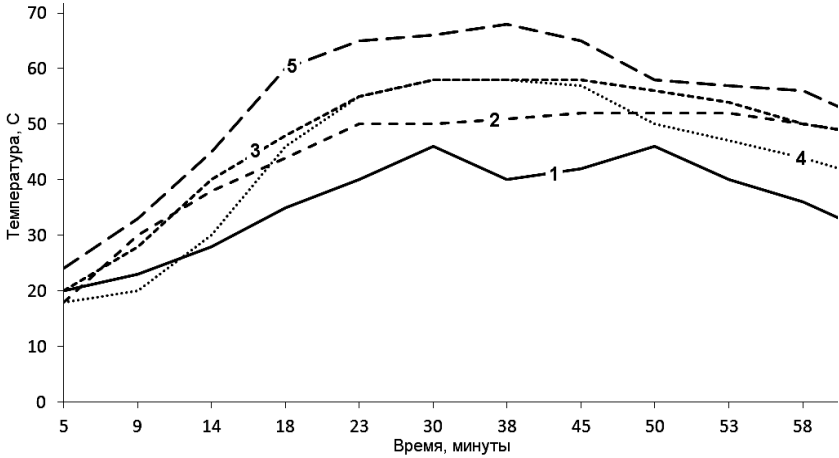


Рис. 2. Кривые изменения температуры фосфогипса пробы «Барьер» разных фракций при обработке электрическим током: 1 – фракция +2 мм; 2 – фракция 1,0-2,0 мм; 3 – фракция 0,4-1,0 мм; 4 – фракция 0,1-0,4 мм; 5 – фракция -0,1 мм

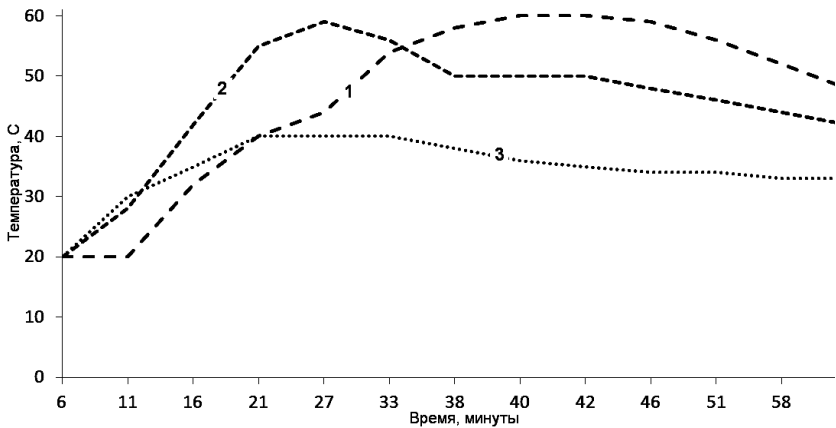


Рис. 3. Кривые изменения температуры фосфогипса пробы «Пост» разных фракций при обработке электрическим током: 1 – фракция 1,0-2,0 мм; 2 – фракция 0,4-1,0 мм; 3 – фракция 0,1-0,4 мм

2. Характер изменения силы тока при эксперименте имеет похожий вид и изменяется от 50 мА до 460 мА (табл. 4, рис. 4, 5).

Таблица 4

Изменение величины силы тока, проходящего через фосфогипс различных фракций крупности

Фосфогипс «Барьер»										Фосфогипс «Пост»					
Размер фракции										Размер фракции					
+2,0 мм		1,0 – 2,0 мм		0,4 – 1,0 мм		0,1 – 0,4 мм		- 0,1 мм		1,0 – 2,0 мм		0,4 – 1,0 мм		0,1 – 0,4 мм	
t, мин	J, mA	t, мин	J, mA	t, мин	J, mA	t, мин	J, mA	t, мин	J, mA	t, мин	J, mA	t, мин	J, mA	t, мин	J, mA
4,5	10	5	70	5	50	5	110	5	40	5	90	5	170	2	90
9	30	10	120	10	100	12	150	10	200	9	140	10	270	10	40
13,5	60	15	120	16	140	16	170	15	310	13	160	15	290	20	30
18	70	20	140	21	150	20	190	20	390	20	200	20	310	30	20
22,5	70	25	140	28	140	26	210	25	450	25	200	25	220	40	10
31,5	80	30	130	33	130	31	130	30	460	29	210	30	190	50	10
36	90	35	120	35	135	37	70	35	400	35	160	35	160		
45	80	40	120	37	120	42	60	40	300	40	150	40	140		
49,5	90	45	110	41	100	45	55	45	280	44	120	45	130		
53	100	50	110	48	100	49	50	50	210	51	90	50	120		
57,5	90	55	100	55	80	55	50	55	190	55	85	55	100		
61	90	60	90	61	80	61	40	60	180						

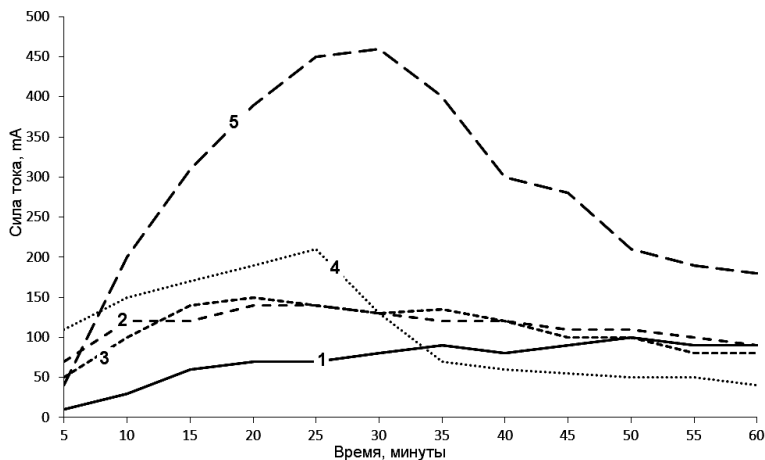


Рис. 4. Кривые изменения силы тока при пропускании его через различные фракции крупности фосфогипса «Барьер»: 1 – фракция +2 мм; 2 – фракция 1,0-2,0 мм; 3 – фракция 0,4-1,0 мм; 4 – фракция 0,1-0,4 мм; 5 – фракция –0,1 мм

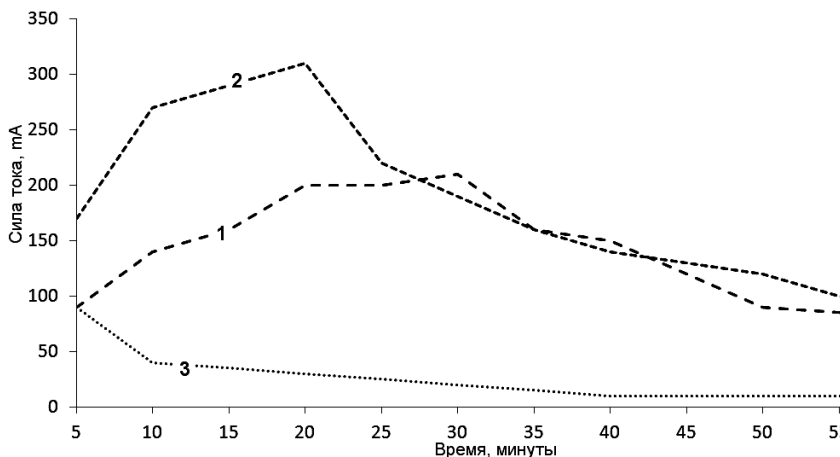


Рис. 5. Кривые изменения силы тока при пропускании его через различные фракции крупности фосфогипса «Пост»: 1 – фракция 1,0-2,0 мм; 2 – фракция 0,4-1,0 мм; 3 – фракция 0,1-0,4 мм

Анализ изменения температуры и силы тока в разных пробах фосфогипса показывает, что материал пробы «Барьер» и пробы «Пост» достаточно сильно отличается друг от друга по электропроводящим свойствам. Причины этого пока не установлены и требуют дальнейших исследований.

Для оценки изменения физико-механических свойств фосфогипса проведены исследования его прочностных свойств. Для этого материал всех пробы, прошедших эксперименты, и материал исходных проб фосфогипса подвергся двухчасовому обжигу в муфельной печи при температуре 500 °С. В результате весь фосфогипс стал порошком пылевидной структуры. Затем к 2 г порошка проб «Барьер» и «Пост» фракции 0,4-1,0 мм, и такого же обожженного материала исходных проб добавили по 1 мл воды, скатали шарики и оставили затвердевать при комнатной температуре в течение двух суток.

Испытания прочности шариков проводились на измерителе прочности гранул ИПГ-1 – стационарном лабораторном приборе циклического действия, предназначенном для измерения величины силы разрушения гранулы карбамида при определении ее статической прочности согласно ГОСТ 21560.2-82 в лаборатории ПО «ДнепрОАзот» (г. Днепродзержинск). Прибор Зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 5652-03 (сертификат об утверждении типа RU.C.28.005.A № 15030) и позволяет проводить измерения в диапазоне 0-2,5 кгс/гран. Оказалось, что шарик, слепленный из обожженного необработанного фосфогипса «Барьер» разрушился при значениях 1,9 кгс/гран, шарик из обожженного обработанного фосфогипса «Пост» - при 2,2

кгс/гран, а шарик из обработанного обожженного фосфогипса «Барьер» не разрушился вообще при достижении прибором максимальных усилий – 2,5 кгс/гран.

*Выводы.* Таким образом, обработка фосфогипса электрическим током с малой разностью потенциалов вызывает усиление его прочностных свойств и может открыть широкие пути для применения этого материала в производстве строительных материалов. Учитывая огромные запасы фосфогипса на территории Украины и его экологическую опасность такой способ утилизации его как отхода производства может оказаться весьма перспективным. Полученные первые результаты показывают, что исследования влияния электрических полей на изменение свойств фосфогипса необходимо продолжать и развивать далее.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища України в 1998 році. – К.: Видавництво Раєвського, 2000. – 184 с.
2. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища України в 2003 році. – К.: Видавництво Раєвського, 2006. – 200 с.
3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища України в 2007 році. – К.: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2009. – 302 с.
4. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища України в 2011 році. – К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, LAT & K. – 2012. – 258 с.
5. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 1996 році: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://file.menr.gov.ua/publ/nreport/nd96/ukrvers/index.htm>
6. Орлинская О. В. О влиянии электромагнитных полей на образование гидротермально-метасоматических рудных формаций / О. В. Орлинская, Д. С. Пикареня, Г. М. Стюас [та ін.] // Зб. наук. праць УкрДГРІ. – 2007. – № 2. – С. 98–104.
7. Орлинская О. В. Экспериментальные исследования по изучению влияния термоэлектрических полей на горные породы и минералы / О. В. Орлинская, Д. С. Пикареня, Н. В. Билан [та ін.] // Науковий вісник НГУ. – 2005. – № 9. – С. 45–48.
8. Пикареня Д. С. Экспериментальные исследования по изучению воздействия тепловых и электромагнитных полей на породы коры выветривания серпентинитов / Д. С. Пикареня, О. В. Орлинская, П. И. Гладун // Науковий вісник НГУ. – 2008. – № 3. – С. 44–48.