

УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

УДК 550.84-026.564.3

Памяти доктора физико-математических наук, профессора В.П. Губатенко посвящается.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ФОСФОГИПСЕ ПРИ РЕШЕНИИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

© 2021 г. В. Ю. Шигаев^{1,*}, Д. А. Шелепов^{1,**}, А. Е. Хохлов^{1,***}, И. А. Меренов^{2,****}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского”,
ул. Астраханская, 83, г. Саратов, 410012 Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова”,
пл. Театральная, 1, г. Саратов, 410012 Россия

*E-mail: vital1969_08@mail.ru

**E-mail: shelepov@renet.ru

***E-mail: profsnab_hae@mail.ru

****E-mail: ivan_merenov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 22.11.2020 г.

Крупнотоннажные отвалы фосфогипса, хранящиеся под открытым небом, оказывают крайне негативное влияние на геологическую среду. Их утилизация либо вторичное использование является достаточно актуальной задачей. В настоящее время в научной литературе публикуются материалы по переработке данного сырья в электрическом поле постоянного тока, но многие вопросы остаются освещенными недостаточно широко. В связи с этим, целью данной работы является изучение электрокинетических и электрохимических явлений, возникающих в фосфогипсе под действием электрического поля постоянного тока. Рассматриваются различные варианты насыщения исходных образцов дистиллированной водой и их последующая электрообработка в геоэлектрохимическом устройстве, разработанном на кафедре геофизики СГУ (патент № 47365 РФ, от 27.08.2005). В зависимости от времени пропускания постоянного тока, окислительно-восстановительной обстановки на электродах, минерализации порового электролита и с учетом способа растворения образцов установлена последовательность и объемы выделения жидкости на катоде и аноде. Зафиксировано аномально высокое содержание ряда химических элементов в прикатодном участке установок по сравнению с их исходной концентрацией. Минералого-петрографические, химические, рентгенофазовые и другие исследования зафиксировали изменение состава и структуры исследуемых образцов. Полученные данные важно учитывать при выборе режима электрообработки отходов для извлечения из них различных металлов. Наблюдаемые электроповерхностные явления предлагается использовать при решении ряда прикладных задач в области геоэкологии, например, при подборе веществ-коагулянтов, вводимых в качестве добавок для получения композитов на основе фосфогипса.

Ключевые слова: *фосфогипс, постоянный электрический ток, время пропускания тока, электрокинетические и электрохимические явления, изменение структуры и состава образцов*

DOI: 10.31857/S0869780921020090

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем переработки фосфатной руды (апатит) является побочное образование фосфогипса. В отвалах промышленных предприятий по всему миру его скопилось более 200 млн т. Одним из объектов, осуществляющих переработку апатитов, является АО “Апатит”, расположен-

ный в г. Балаково Саратовской обл., отвалы фосфогипса которого ежегодно увеличиваются до 2,67 млн т.

Хранение данного отхода на открытом воздухе в технически и морально устаревших хранилищах является причиной загрязнения окружающей среды. Вблизи мест хранения выявлены биогео-

химические аномалии с повышенным содержанием фосфора, фтора, серы, стронция, свинца и других элементов разного класса опасности. Загрязнению радиусом от нескольких десятков метров до десятков километров подвержены воздух, почвы и водные компоненты экосистем [10, 12, 15, 26 и др.]. Большие масштабы указанного явления связаны с газопылевой эмиссией и их выносом различными водными стоками на рельеф местности и в гидросеть [1]. Совместное нахождение веществ загрязнителей и органического вещества в почвах обуславливает “синергетический эффект долговременного загрязнения окружающей среды и ее отдельных компонентов” [16, с. 70].

В связи с этим, становится понятным интерес как отечественных, так и зарубежных исследователей, направленный на разработку способов утилизации и комплексного использования данного отхода для снижения экологической нагрузки на территории [7, 21, 25 и др.].

Тем не менее, широкое внедрение предложенных технологий в промышленности и сельском хозяйстве не всегда эффективно, а в ряде случаев экологически не безопасно. Например, применение материалов на основе фосфогипса в автодорожном строительстве из-за его повышенной растворимости в воде требует дополнительного физико-химического обособления [18]. Прямое использование фосфоросодержащего сырья в качестве мелиоранта для непосредственного внесения в почву без предварительного обезвреживания ведет к гибели растений и почвенной фауны [16].

Требуется разработать системный подход к переработке и дальнейшему использованию фосфогипса при решении экологических проблем. В частности, выделение редкоземельных металлов (РЗЭ), дегидратация отходов, введение соответствующих коагулянтов и др. должны предшествовать утилизации и получению материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Одним из перспективных направлений переработки фосфогипса является его взаимодействие с постоянным полем электрического тока, что позволяет решить ряд прикладных задач и снизить неблагоприятное влияние данного отхода на окружающую среду [17, 22 и др.]. Однако в данных работах практически не уделяется внимания специфике электрокинетических и электрохимических процессов в исследуемом материале. В связи с этим ниже рассматриваются результаты физико-химического взаимодействия электрического тока и изучаемых образцов фосфогипса.

На электропреобразование структуры глинистых грунтов указывалось в работах [13, 24 и др.]. Наиболее полно, на взгляд авторов, указанные вопросы рассмотрены в монографиях [4, 6]. Важно отметить, что физические свойства и интен-

сивность электрокинетических, электрохимических процессов в них зависят от ряда факторов, в том числе от минерального состава исследуемой среды [11], а также от концентрации электролитов в поровом растворе [6]. Однако электроповерхностные явления, хорошо изученные для этих грунтов, в фосфогипсе имеют ряд особенностей.

Поэтому основная цель выполненных исследований – изучение электрокинетических и электрохимических явлений в образцах из отвалов АО “Апатит” при приложении к ним постоянного поля электрического тока.

Основное внимание авторами уделялось решению задач, связанных с оценкой электроосмотического переноса в заполненном водой капиллярно-пористом теле фосфогипса; электрохимическим концентрированием РЗЭ в образцах и дегидратацией фосфогипса, заключающейся в переводе растворимого гипса в плохо растворимые полугидрат и ангидрит.

Полученные материалы могут быть полезными при очистке отходов от РЗЭ и других металлов, снижении миграционной способности вредных компонентов в окружающую среду и способствовать уменьшению деградации природных ландшафтов вблизи промышленных предприятий по производству минеральных удобрений.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ

Макроскопически исходные образцы представляют собой не прочную, плохо сцементированную белую массу (образцы поддаются механическому разрушению руками). При обработке образцов соляной кислотой реакция “вскипания” не наблюдается, что говорит об отсутствии карбонатной составляющей [20].

По данным минералого-петрографических исследований шлифов, выполненных с помощью поляризационного микроскопа “Карл Цейс Аксиолаб А1 POL” в скрещенных (+) и параллельных (||) николях, основная масса исходного вещества представлена беспорядочно расположенными кристаллами гипса (около 85%) и фосфатного вещества (15%). Размер кристаллов гипса варьирует от 0.4 до 0.01 мм и менее. Гипс образует волокнистые, призматические бесцветные кристаллы с отчетливо диагностируемой спайностью. Проведенные иммерсионные исследования позволили установить показатели преломления $n_g = 1.520$, $n_p = 1.524$, и низкое двупреломление ($n_g - n_p$), что отражается в наличии у минерала серой интерференционной окраски.

Фосфатное вещество пелитовой размерности, буроватого цвета равномерно распределено по всему образцу и располагается в межзерновом пространстве гипса. Определение оптических констант затруднено, но относительный показатель

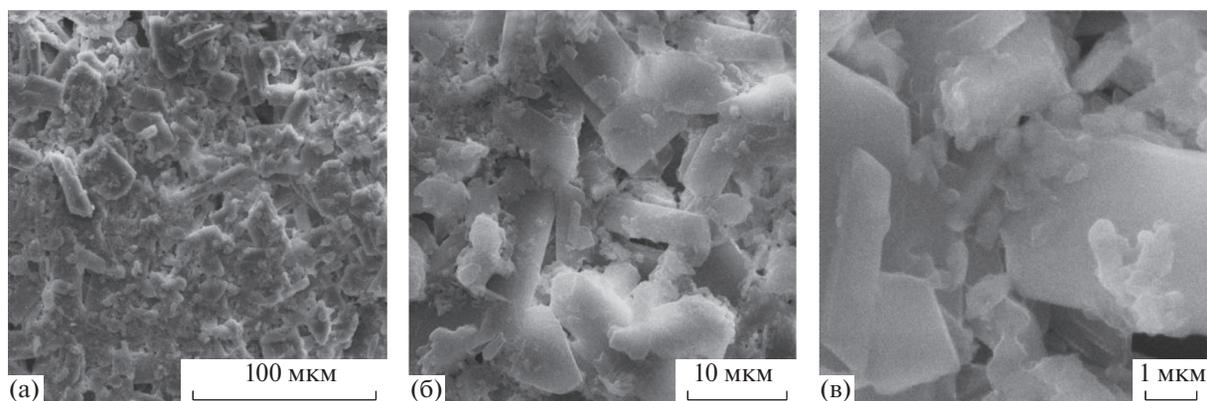


Рис. 1. Фотографическое изображение поверхности образца фосфогипса при различном увеличении: (а) – $\times 1000$, (б) – $\times 5000$, (в) – $\times 25000$.

преломления довольно высокий (около $n = 1.600$), что характерно для минералов группы фосфатов.

Структура поверхности образца изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspek Explorer, позволяющего получать увеличение $1000\times$, $5000\times$ и $25000\times$ (рис. 1). На рисунке хорошо видны игольчатые или плотные хорошо ограниченные кристаллы с характерным “гипсовым углом”, с чистой ровной поверхностью в образце до электрообработки.

По результатам рентгенофазового анализа определен фазовый состав исходного образца (количество фаз, их примерное процентное соотношение и химический состав). На 84–85%, он выполнен гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), с межплоскостными расстояниями в кристаллической решетке (Å): 7.670; 4.280; 3.710; 3.054; 2.863 и т.д. В образце, возможно, присутствуют следы целестина (SrSO_4) $\approx 2\text{--}3\%$, межплоскостные расстояния (Å): $= 3.408$; 3.286; 3.180 и аморфная фаза $\approx 12\text{--}14\%$.

Элементный состав рассматриваемого образца определялся на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU), методом фундаментальных параметров. В табл. 1 приведены данные по содержанию химических элементов в исходных образцах, отобранных в разных участках техногенных отвалов. Анализы проведены на воздухе и в вакууме. Здесь же приведены относительные ошибки определения концентраций, рассчитанные по методике, изложенной в работе [2]. Полученные данные свидетельствуют о незначительной изменчивости вещественного состава исходного образца при его определении в различных средах, а также о малых величинах ошибок при проведении рентгенофлуоресцентных исследований.

Химический состав водорастворимой фракции определялся методом водной вытяжки. В дистиллированной воде объемом 1.5 л была на 30 сут замочена навеска исследуемого материала массой

Таблица 1. Элементный состав исходного образца фосфогипса

Элемент	Содержание, масса %				Относительная средняя квадратическая ошибка	
	замер 1 (вакуум)	замер 2 (воздух)	замер 3 (вакуум)	замер 4 (вакуум)	одного анализа (замеры 1, 2)/(замеры 3, 4)	среднего из двух анализов (замеры 1, 2)/(замеры 3, 4)
Ca	72.132	69.935	69.825	69.831	0.069/0.0059	0.048/0.0042
S	17.838	19.531	19.416	19.241		
Sr	7.027	6.524	6.655	6.599		
P	1.064	2.268	2.274	2.278		
Ba	1.046	0.885	0.867	0.856		
Ce	0.533	0.472	0.471	0.474		
Fe	–	–	0.264	0.295		
K	0.193	0.168	0.187	0.199		
Y	0.039	0.035	0.038	0.038		
Nd	0.127	0.183	0.183	0.151		
Cu	–	–	0.034	0.037		

Таблица 2. Результаты количественного химического анализа водной вытяжки исходного образца фосфогипса

Наименование показателя	Единицы измерения	Результаты испытаний
Массовая концентрация хлоридов	мг/дм ³	<10.0
Массовая концентрация сульфат-ионов	– “ –	1168 ± 175
Массовая концентрация гидрокарбонатов	– “ –	57.4 ± 6.3
Массовая концентрация кальция	– “ –	601 ± 66
Массовая концентрация фосфат-ионов	– “ –	45 ± 5
Общая жесткость (Ж)	мг.экв/л	30.0 ± 2.7

300 г. После чего жидкость была отфильтрована и передана на количественный химический анализ. По результатам, представленным в табл. 2, видно, что в жидкой фазе преобладают сульфаты и ионы кальция, как доминирующая компонента сухого образца. Подчиненное значение имеют фосфаты, карбонаты и хлориды. По общей жесткости водная вытяжка относится к категории жесткой.

МЕТОДИКА РАБОТ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Эксперименты в электрическом поле постоянного тока были проведены с помощью устройства, разработанного на кафедре геофизики СГУ им. Н.Г. Чернышевского (патент № 47365 РФ, бюллетень от 27.08.2005), для мониторинга физико-химических параметров образцов горных пород. Конструкция состоит из полого цилиндрического корпуса из инертного материала (пластмасса), объемом 255 см³, угольных электродов, закрепленных с торцов крышками из диэлектрика с каналами для отвода фильтрата и газов (рис. 2). В ходе эксперимента технологические отверстия

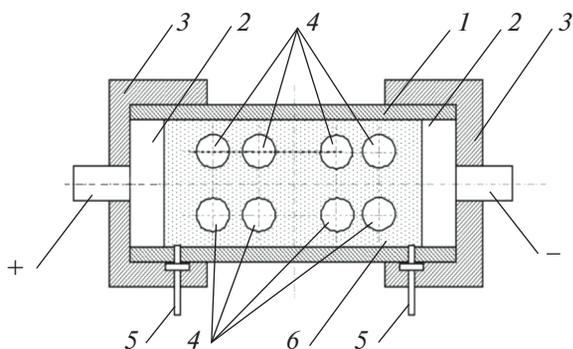


Рис. 2. Геозлектрохимическое устройство для мониторинга физико-химических параметров горных пород. 1 – пластмассовый корпус; 2 – графитовые электроды (“+” и “-” анод и катод, соответственно); 3 – пластмассовые крышки; 4 – технологические отверстия для отбора проб и проведения дополнительных измерений; 5 – каналы для отвода жидких и газообразных флюидов; 6 – фосфогипс.

герметизировались крышками из инертного материала.

В корпусе выполнены 4 пары технологических отверстий диаметром не более 14 мм, расположенные на равномерном расстоянии друг от друга, но не менее 1/5 расстояния между электродами. Каждая пара отверстий выполнена друг против друга с расстоянием между их центрами не менее 29 мм. Наличие в конструкции технологических отверстий позволяет проводить мониторинг физико-химических параметров в исследуемых образцах по всей их длине [19].

Между электродами загружались предварительно измельченные и насыщенные дистиллированной водой пробы фосфогипса. Воздействие электрического поля на образцы обеспечивалось источником питания Б5-50 в режиме стабилизации тока. После электрообработки из устройства извлекались навески, их объем был достаточен для изготовления шлифов и последующего проведения минералого-петрографических, химических анализов. Сила тока в ходе эксперимента составляла 0.25 А, напряженность – 16.92 В/см, время электрообработки последовательно увеличивалось и составляло (мин): 12; 36; 48; 72; 92; 144; 240; 960; 2400.

При проведении экспериментов важен этап наполнения исследуемого материала дистиллированной водой, перед загрузкой в устройство, который проводился двумя способами. В первом способе, насыщение образцов до полной влагоемкости проводилось непосредственно перед началом эксперимента, а их весовая влажность (*W*) составляла 75.3%.

Во втором способе образцы перед электрообработкой загружались в герметичную емкость, в которой замачивались в дистиллированной воде в течение 30 сут, их *W* была несколько выше – 76.5%, за счет растворения твердой фазы фосфогипса.

В каждом из рассмотренных случаев растворение образцов происходит в результате одновременного протекания двух процессов: разрушения структуры образца и гидратации частиц растворимого вещества. При этом в капиллярно-пористом теле, заполненном водой, наблюдается об-

Таблица 3. Выделение электролитов из образцов с учетом способа их подготовки и времени эксперимента (сила тока 0.25 А)

Способ подготовки образцов	Время пропускания электрического тока, мин					
	12	36	48	72	92	144
	Приэлектродное пространство, на котором выделен электролит: К – прикатодное, А – прианодное					
Насыщение дистиллированной водой перед электрообработкой	–	К	К, А	К, А	А	–
Замачивание в дистиллированной воде в течение 30 сут	А	К, А	–	А	–	–

разование гидратных оболочек вокруг дисперсных частиц, что обусловлено наличием адсорбционных центров на их поверхности. Далее процесс гидратации грунта переходит к “осмотическому” впитыванию влаги из раствора и формированию диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС), ионы которого вовлекают воду в электроосмотический поток [6]. Отметим, что в ходе реализации первого способа вокруг твердой фазы образуется относительно развитый ДЭС. Во второй ситуации происходит растворение гипса, концентрация порового раствора повышается и ДЭС сжимается.

Указанные особенности формирования ДЭС оказывают определяющее влияние на интенсивность электроосмоса в фосфогипсе, наблюдаемого при малых величинах электрического заряда, проходящего через образец (время пропускания тока ограничено 144 мин).

Подтверждением сказанному являются результаты, представленные в табл. 3, где отображена последовательность выделения жидкости в прикатодном и прианодном пространствах в зависимости от времени пропускания тока с учетом способа растворения образцов. В случае использования заранее замоченного образца, у которого сжаты обкладки ДЭС, выделение жидкости начинается и завершается при меньшем времени, затраченном на электрообработку, нежели в образце с развитым ДЭС, подготовленном непосредственно перед экспериментом. Соответственно насыщение образцов водой по 2-му способу способствует менее интенсивному электроосмосу в образцах за счет роста (в течение 30 сут подготовки) концентрации электролита.

Известно [6], что формирование ДЭС в дисперсных грунтах обусловлено наличием у их частиц избыточного поверхностного электрического заряда. При изменении внешних условий в постоянном поле электрического тока, например, рН порового раствора, может произойти перезарядка знака поверхностного заряда частиц. По мере снижения рН исходный отрицательный заряд частиц дисперсных грунтов может смениться на положительный, что сопровождается корен-

ной перестройкой ДЭС и сменой направления потока электроосмоса с катодного на анодное.

Отмеченный факт отражается и на величине весовой влажности образцов по окончании электрообработки, которая не зависит от способа их насыщения водой и составляет 65.7%. При этом она закономерно возрастает от прикатодной области $W = 63.6\%$ и середины образца $W = 64.2\%$ до прианодного участка, где $W = 69.9\%$.

Объем электроосмотического фильтрата Q (мл), выделившегося на электродах, оценивался по окончании эксперимента, время проведения которого составляло 144 мин (8640 с) при силе тока 0.25 А. Так в образце, насыщенном дистиллированной водой перед электрообработкой, он составил 3.1 мл, из них 1.3 мл собрано на аноде и 1.8 мл на катоде. В образце, замоченном заранее, – 3.2 мл, из них анод – 2.0 мл, катод – 1.2 мл, что указывает на схожие показатели выделения фильтрата в сравниваемых образцах, которая регистрируется как интегральный эффект сложных движений в каждом из капилляров.

Полученные данные позволяют рассчитать коэффициент электросмоса ($K_{эо}$), который определялся по формуле, предложенной в работе [2]:

$$K_{эо} = \frac{QL}{tV_{напр}Sn},$$

где L и S – соответственно длина и площадь поперечного сечения геоэлектрохимического устройства, равные 13 см и 18.8 см²; $V_{напр}$ – напряжение в сети источника тока, составлявшее 220 В; n – относительный коэффициент открытой пористости образца, который по данным метода определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением равнялся 0.455. Согласно расчетам $K_{эо} = 0.25 \cdot 10^{-5}$ см²/В с, что хорошо согласуется с данными [4, 6 и др.].

Прекращение выделения порового электролита связано с увеличением его минерализации с 227 мг/дм³ у исходного образца до 3950 мг/дм³ у катода и 4910 мг/дм³ у анода за счет постепенного растворения солей. Большое влияние на снижение интенсивности электроосмоса оказывает защелачивание и закисление приэлектродных об-

Таблица 4. Содержание химических элементов в фосфогипсе до и после электрообработки на катоде по данным рентгенофлуоресцентного анализа (время электрообработки 2400 мин)

Элемент	Исходный образец, содержание, масса %	Катод, содержание, масса %
Ca	69.459	73.204
Sr	6.095	6.293
Ba	0.821	0.877
Ce	0.561	1.280
Fe	0.312	2.064
K	0.723	0.763
Nd	0.193	1.280
Y	0.048	0.179
Cu	0.040	0.089

ластей. При этом важно, что изложенные ранее авторами в работе [8], результаты измерения водородного показателя (рН) непосредственно в образце (до электрообработки 5.71, на катоде – 13.04, на аноде – 2.95) не отражают величины рН порового раствора фосфогипса. Причиной этому является суспензионный эффект в дисперсных грунтах, который обусловлен той частью противоионов, которые при разделении твердой и жидкой фаз уходят вместе с частицами дисперсной фазы [3].

Для нахождения рН порового раствора из отобранных суспензий через бумажный фильтр был получен электроосмотический фильтрат, как до, так и после пропускания тока, после чего произведены соответствующие измерения: исходные значения рН раствора – 5.55, в прианодной области – 1.86, в прикатодной – 12.64. Видно, что водородный показатель фильтрата сдвигается в кислотную область по сравнению с рН в образце.

Результаты эксперимента указывают на схожий характер электроосмоса в образцах, насыщенных дистиллированной водой различными способами перед электрообработкой, а повышенные временные затраты, связанные с предварительным замачиванием фосфогипса в течение 30 сут, делают такую подготовку образцов менее привлекательной для исследований электрокинетических явлений.

Отметим, что, начиная со времени пропускания тока 360 мин и более, возникает необходимость в периодическом добавлении в исследуемую среду некоторого количества дистиллированной воды через технологические отверстия для поддержания режима электрообработки, что связано с увеличением электросопротивления образца.

В дальнейшем с ростом величины электрического заряда, проходящего через изучаемую среду, видимые проявления процесса электроосмоса постепенно затухают, а сам фосфогипс и графитовые электроды подвергаются электролизу. На катоде выделяются металлы и водород, а на аноде происходит окисление ионов или молекул, поступающих из объема электролита, или принадлежащих материалу анода, и выделяется кислород [9], кроме того, фиксируется изменение структуры и состава исследуемого материала, разрушение анодов, пассивация катодов и т.д. [6, 14].

Для примера в табл. 4 показано изменение концентраций металлов в образцах на катоде после 2400 мин электрообработки в сравнении с их начальным содержанием по данным рентгенофлуоресцентного анализа. Особенно важным, на наш взгляд, является обогащение прикатодной зоны ионами РЗЭ: Се – в 2.5 раза, Nd – в 9.2 раза, Y – в 5.3 раза, по сравнению с исходными показателями. Зафиксировано также увеличение содержания Fe в 6.6 раз с образованием зоны ожелезнения (рис. 3а). Одновременно в прианодной области наблюдается окрашивание изучаемого материала в черный цвет, что связано с разрушением графитового анода в ходе электролиза (рис. 3б). Для сравнения на рис. 3в показан не измененный исходный образец.

Отмеченные изменения сопровождались фазовыми и микроструктурными преобразованиями образцов, что подтвердил рентгенофазовый анализ. На аноде доминирующей фазой оказался гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \approx 57\text{--}68\%$. Межплоскостные расстояния (Å): 7.602; 4.242; 3.770; 3.045; 2.664 и т.д. Кроме того обнаружен отсутствующий в исходном образце ангидрит $\text{CaSO}_4 \approx 30\text{--}40\%$, межплоскостные расстояния (Å): 3.475; 3.105; 2.845; 2.170; 1.739 и т.д., а также зафиксированы возможные следы целестина $\text{SrSO}_4 \approx 2\text{--}3\%$, межплоскостные расстояния (Å): 3.270; 2.378; 1.936.

На катоде доминирующая фаза представлена гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \approx 75\text{--}80\%$, межплоскостные расстояния (Å): 7.670; 4.283; 3.795; 3.054; 2.863 и т.д. Обнаружен ранее не зафиксированный в исходном образце сидерит $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx 10\%$, межплоскостные расстояния (Å): 5.702; 5.580; 5.085; 4.890; 4.550; 3.877 и т.д., а также аморфная фаза, представляется в виде гало (?) в области углов $20^\circ = 27^\circ\text{--}37^\circ$.

По результатам минералого-петрографических исследований шлифов фосфогипса особого внимания заслуживает образец, отобранный в прикатодной области (время пропускания тока 240 мин). В этом образце кроме повышения пористости в основной массе фосфогипса [20], наблюдается зона новообразованного вещества, которая в основном представлена сильно пористой, иногда сгусткообразной, мелкозернистой мас-

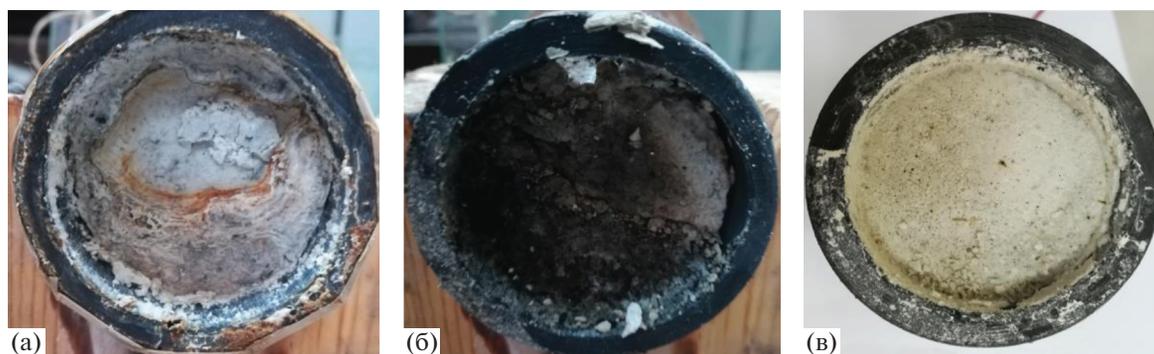


Рис. 3. Прикатодная (а) и прианодная (б) области геоэлектрохимического устройства после электрообработки (время электрообработки 2400 мин), исходный материал (в).

сой, с размером зерен 0.01 мм. Мелкозернистая масса имеет агрегатное строение, что хорошо видно по агрегатному погасанию. Зачастую эта масса состоит из очень мелких сферолитов с перламутровой интерференционной окраской. В основном это обнаруживается только при увеличении $\times 200$ (рис. 4).

Наряду с мелкозернистой массой в этой зоне присутствуют прозрачные кристаллы призматической формы размером 0.04–0.08 мм с яркой (красно-синей) интерференционной окраской. Поскольку вещество имеет довольно высокие показатели преломления ($n = 1.569$) и высокое двулучепреломление, с большой долей вероятности можно предположить, что это промежуточная модификация полугидрата (бассанит — $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) [5].

Кроме того, данные электронной микроскопии показывают, что в этом образце кристаллическое вещество образует сплошную массу из пластинчатых кристаллов (рис. 5а). Практически отсутствуют хорошо ограненные кристаллы фосфогипса (рис. 5б), ранее отмеченные на снимках исходного образца (см. рис. 1). В редких случаях можно наблюдать кристаллы вещества с относительно хорошо выраженными кристаллографическими формами. В этих случаях края граней кристаллов, как правило, не ровные, занозистые. Очень часто наблюдается расщепление кристаллов по плоскостям спайности. Поверхность кристаллической массы не ровная, наблюдается “рыхлость” поверхности, присыпанная мелкими новообразованиями, форма которых не диагностируется даже при очень больших увеличениях (рис. 5в).

Указанный факт подтверждает предположения, сделанные при минералого-петрографических исследованиях этого образца, что новообразования, по-видимому, являются полугидратом. Отметим, что кристаллизационная вода в данном случае уходит через разрывы на поверхности кристаллов гипса, деформируя их.

В ходе электролиза в геоэлектрохимической установке наблюдалось разрушение графитового анода, впервые зафиксированное через 144 мин электрообработки, которое первоначально имело вид разрыхленной поверхности. По мере увеличения времени воздействия до 2400 мин по всей площади электрода стали видны крупные поры и мелкие каверны. Для наглядности на рис. 6а и 6б приведен внешний вид анода, соответственно, до и после электрообработки образцов.

Графитовые аноды медленно разрушаются в процессе электролиза за счет постепенного окисления графитовой поверхности до двуоксида и окиси углерода: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. Их разрушение определяется в основном скоростью окисления графита кислородом, выделяющимся на аноде при электролизе. При этом отдельные зерна графита теряют связь с основанием и выкрашиваются [23].

Одновременно с разрушением анода, на катоде наблюдается явление пассивации, которое

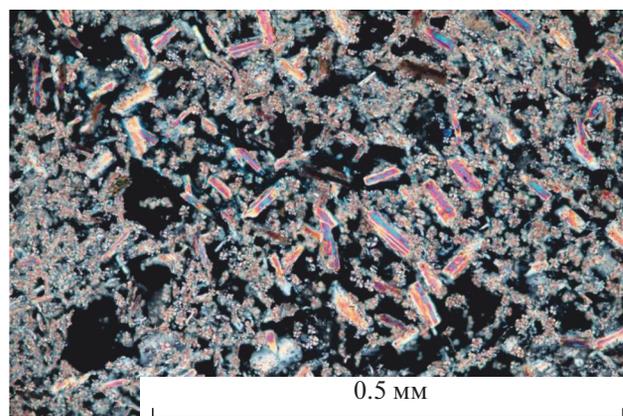


Рис. 4. Результаты минералого-петрографических исследований образца из прикатодного участка (время электрообработки 240 мин). Увеличение $\times 200$, николи X.

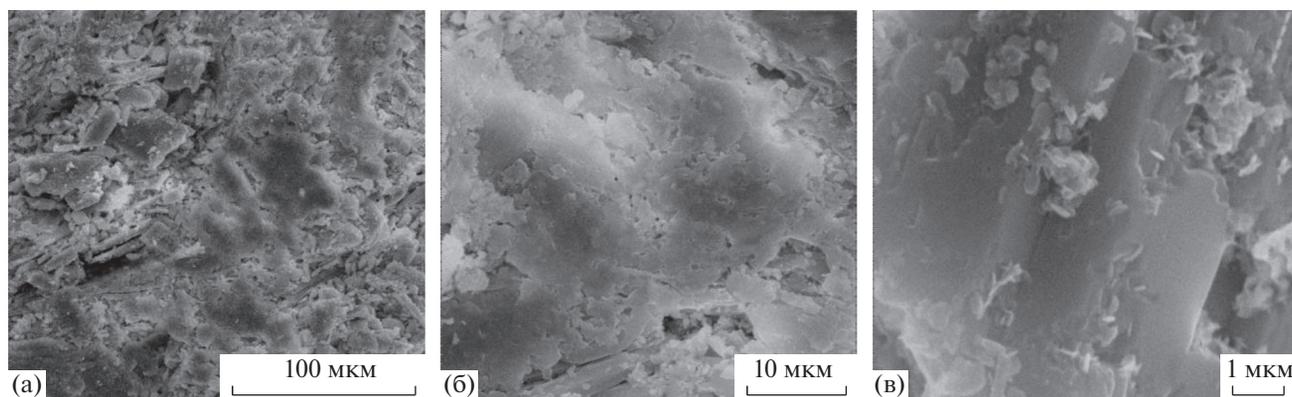


Рис. 5. Фотографическое изображение поверхности образца из прикатодного участка (время электрообработки 240 мин) при различном увеличении: (а) $\times 1000$, (б) $\times 5000$, (в) $\times 25000$.

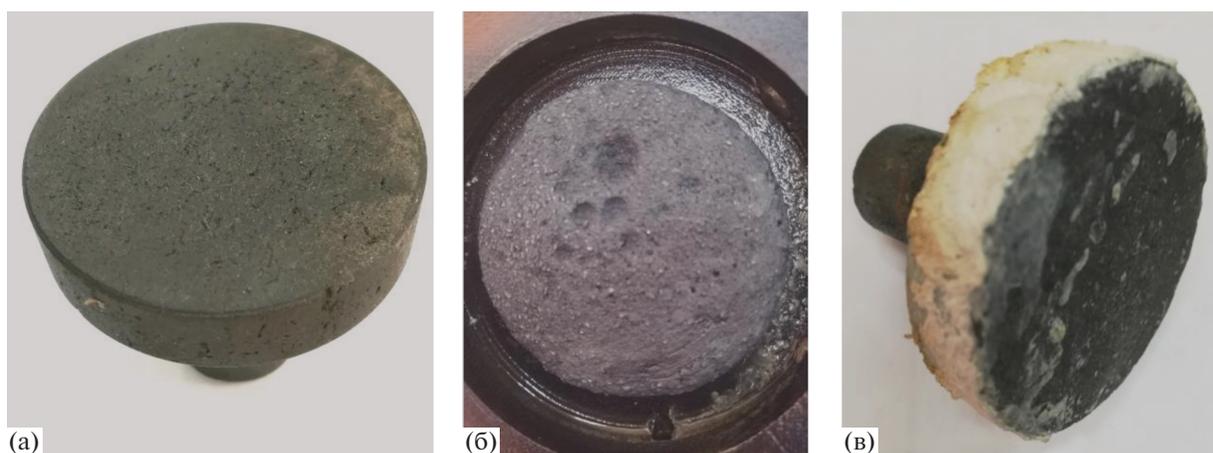


Рис. 6. Внешний вид электродов: (а) анод до электрообработки, (б) анод после электрообработки, (в) катод после электрообработки. Время электрообработки 2400 мин.

связано с химическим взаимодействием металлов, входящих в состав фосфогипса, с электролитом, часто приводящим к образованию окисных, сульфидных и других пленок. С повышением концентрации электролита увеличивается скорость пассивации катода и уменьшается величина его активной поверхности, что при отсутствии добавления воды в технологические отверстия приводит к разрыву электрической цепи в устройстве. Как видно из рисунка бв, на основной поверхности электрода в отдельных его частях фиксируется наличие тонких, предположительно оксидных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования электрокинетических и электрохимических явлений в образцах из отвалов АО «Апатит» позволили оценить коэффициент электроосмоса в заполненном дистиллированной водой капиллярно-пористом теле

фосфогипса, который практически не зависит от способа подготовки образцов перед электрообработкой и равен $0.25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В с}$. При этом появляется возможность создания композитных материалов на основе отходов, путем доставки на капиллярном уровне различных веществ коагулянтов вместе с электроосмотическим фильтратом в любой объем образцов, что затруднительно добиться при механическом перемешивании. Совместно с дегидратацией в постоянном поле электрического тока, указанные явления способствуют получению образцов с пониженной миграционной способностью – ангидрит $\approx 30\text{--}40\%$, сидеритил $\approx 10\%$, целестин $\approx 2\text{--}3\%$ и др.

Концентрирование на катоде РЗЭ позволило увеличить их концентрацию по сравнению с исходной: Се в 2.5 раза, Nd – в 9.2 раза, Y – в 5.3 раза. С учетом больших объемов фосфогипса, хранящегося в отвалах, можно рассматривать его отходы как источник стратегически важной редкоземельной продукции. Полученные результаты

позволяют считать высокоэффективным применение системного, двухэтапного подхода к переработке и последующему использованию фосфогипса при решении экологических проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белобров В.П., Гребенников А.М., Куленкам А.Ю. и др.* Особенности биологической рекультивации отвала фосфогипса балаковского филиала АО "Апатит" // Экологический вестник Северного Кавказа. 2015. № 1. С. 20–25.
2. *Большаков В.Д.* Теория ошибок наблюдений. М.: Недра, 1983. 223 с.
3. *Водяницкий Ю.Н., Минеев В.Г.* Различия в значениях pH гидроморфных почв при полевом и лабораторном анализе // Вестник Московского университета. Сер. 17: Почвоведение. 2016. № 1. С. 3–9.
4. *Гончарова Л.В.* Основы искусственного улучшения грунтов. М.: МГУ, 1973. 376 с.
5. *Дир У.А., Хауи А.Р., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 1. Ортосиликаты и кольцевые силикаты. М.: Мир, 1965. 404 с.
6. *Королев В.А.* Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. М.: ООО "Сам полиграфист", 2015. 468 с.
7. *Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. и др.* Фосфогипс и его использование. М.: Химия, 1990. 224 с.
8. *Меренов И.А., Шигаев В.Ю., Хохлов А.Е.* Исследования окислительно-восстановительных свойств фосфогипса при взаимодействии с полем постоянного электрического тока // Сб. научных трудов по материалам VI междунар. научной конференции. Екатеринбург: НИЦ "Л-Журнал", 2017. С. 52–55.
9. *Никитина Н.Г., Гребенькова В.И.* Общая и неорганическая химия. Ч. 1. Теоретические основы. М.: Юрайт, 2018. 211 с.
10. *Окорков В.В.* Влияние фосфогипса на поведение стронция и других тяжелых металлов при мелиорации солонцов // Сб. научных трудов по матер. V Междунар. научной экологической конференции. Краснодар: ФГБОУ ВО "Кубанский государственный аграрный университет", 2017. С. 107–116.
11. *Осипов В.И.* Внутрикристаллическое разбухание глинистых минералов // Геоэкология. 2011. № 5. С. 387–398.
12. *Плеханова И.О., Аймалетдинов Р.А.* Влияние отходов производства фосфорных удобрений на экологическое состояние близлежащих территорий // Проблемы агрохимии и экологии. 2014. № 1. С. 50–54.
13. *Простов С.М., Покатилов А.В., Рудковский Д.И.* Электрохимическое закрепление грунтов. Томск: Томский университет, 2011. 294 с.
14. *Путиков О.Ф.* Основы теории нелинейных геоэлектрохимических методов поисков и разведки. СПб.: СПГГИ им. Г.В. Плеханова, 2008. 534 с.
15. *Самонов А.Е., Борисовский С.Е.* Нетрадиционная безотходная переработка апатитового концентрата и фосфогипса // Экология и промышленность России. 2005. № 7. С. 8–11.
16. *Самонов А.Е., Мелентьев Г.Б., Ваньшин Ю.В.* 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.
17. *Семенов А.А.* Технология разделения редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса, с получением диоксида церия и оксида неодима: дис. канд. тех. наук. М., 2016. 126 с. URL: <http://www.dslib.net/tehnologia-neorganiki/tehnologija-razdelenija-redkozemel'nogo-koncentrata-vydelennogo-iz-fosfogipsa-s.html>
18. *Солдаткин С.И., Хохлов А.Е.* Проблемы использования фосфогипса в дорожном строительстве // Недра Поволжья и Прикаспия. 2019. № 97. С. 58–61.
19. *Шигаев В.Ю.* Геоэлектрохимические исследования геологической среды. Саратов: СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2012. 184 с.
20. *Шигаев В.Ю., Шелепов Д.А., Меренов И.А.* Изменение порового пространства отходов переработки фосфорсодержащего сырья в фосфорную кислоту при их электрообработке // Недропользование XXI век. 2019. № 2. С. 154–159. URL: http://naen.ru/journal_nedropolzovanie_xxi/arkhiv-zhurnala/2019/2_90_let_geologicheskikh_pobed
21. *Abyleva I. Yu., Plyatsuk L. D., Kotsyuba I. G.* Features of the process of processing sludge by chemical method using phosphogypsum // Bulletin of Zhytomyr State Technological University. Series: Technical Sciences, 2013. № 4 (67). P. 84–88.
22. *Pikarenka D.S., Orlinskaya O.V., Chushkina I.V. et al.* New ways of processing phosphogypsum as environmentally hazardous raw materials // Construction. Materials science. Engineering. Series: life Safety, 2013. № 71 (1). P. 179–186.
23. *Rabah M.A., Nassif N., Abdul Azim A.A.* Electrochemical wear of graphite anodes during electrolysis of brine // Carbon, 1991. № 29 (2). P. 165–171.
24. *Schaad W.* Praktische Anwendungen der Electro-Osmose im Gebiete des Grundbaues // Die Bautechnik, 1958. № 35 (6). P. 210–215.
25. *Walawalkar M.* Extraction of Rare Earth Elements from Phosphogypsum (Fertilizer Production By-product: dis. master of applied science). Toronto. 2016.
26. *Wang M., Tang Y., Anderson W.N.C., Jeyakumar P., Yang J.* Effect of simulated acid rain on fluorine mobility and the bacterial community of phosphogypsum // Environmental Science and Pollution Research, 2018. V. 25. P. 15336–15348. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29564699/> (accessed 03.08.2020)

INVESTIGATION OF ELECTROKINETIC AND ELECTROCHEMICAL PHENOMENA IN PHOSPHOGYPSUM IN SOLVING GEOECOLOGICAL PROBLEMS

V. Yu. Shigaev^{a,#}, D. A. Shelepov^{a,##}, A. E. Khokhlov^{a,###}, and I. A. Merenov^{b,####}

^a Chernyshevsky Saratov National Research State University, ul. Astrakhanskaya, 83, Saratov, 410012 Russia

^b Vavilov Saratov State Agricultural University, Teatral'naya pl., 1, Saratov, 410012 Russia

[#]E-mail: vital1969_08@mail.ru

^{##}E-mail: shelepov@renet.ru

^{###}E-mail: profsnab_hae@mail.ru

^{####}E-mail: ivan_merenov@mail.ru

Large-capacity phosphogypsum dumps stored in the open air exert an extremely negative impact on ecosystems and human health. Therefore, their disposal or reuse is an important and urgent task. Currently, there are many studies (both Russian and foreign) dedicated to phosphogypsum processing by a direct current (DC) electric field, but many issues related to such process are not covered widely enough. Thus, the purpose of this paper is to study the electrokinetic and electrochemical processes developing in phosphogypsum after its exposure to a DC electric field. The paper discusses various options of initial sample saturation with distilled water and their subsequent electrical processing in a geoelectrochemical device developed at the Department of Geophysics, Chernyshevsky Saratov State University (Russian Federation patent no. 47365, August 27, 2005). The device consists of a cylindrical plastic case with access holes for monitoring physical and chemical properties. Inert graphite electrodes are embedded at the ends of the housing and are supplied with a direct electric current. We determined the sequence and volume of liquids released at the cathode and anode depending on the direct current transmission time, redox reactions occurring at the electrodes, mineralization of the electrolyte that fills the pores, as well as the method of dissolving the samples. Abnormally high contents of Ce (2.5 times greater than its initial concentration), Nd (9.2 times), Y (5.3 times), and Fe (6.6 times) were recorded in the cathode section of the device. Mineral and petrographic, chemical, X-ray and other studies also have recorded changes in the composition and structure of the samples under study. It is important to take these data into account when choosing the method of electrical treatment used to extract various metals from waste. Electrical surface processes (electric osmosis, electrophoresis etc.) in the studied samples are proposed to be used in solving a number of applied geoeological problems, particularly, the selection of coagulating substances introduced as additives for obtaining phosphogypsum-based composite materials.

Keywords: *phosphogypsum, constant electric current, current transmission time, electrokinetic and electrochemical phenomena, changes in the structure and composition of samples*

REFERENCES

1. Belobrov, V.P., Grebennikov, A.M., Kulenkamp, A.Yu., Ryashko, A.I., Torochkov, E.L. *Osobennosti biologicheskoi rekul'tivatsii otvala fosfogipsa Balakovskogo filiala AO "Apatit"* [Features of biological reclamation of the phosphogypsum dump at the Balakovo branch of JSC "Apatit"]. *Ekologicheskii vestnik Severnogo Kavkaza*, 2015, no. 1, pp. 20–25. (in Russian).
2. Bolshakov, V.D. *Teoriya oshibok nablyudenii* [Theory of observation errors]. Moscow, Nedra Publ., 1983, 223 p. (in Russian)
3. Vodyanitskii, Yu.N., Mineev, V.G. *Razlichie v znacheniyakh pH gidromorfnykh pochv pri polevom i laboratornom analizakh* [Difference in pH values of hydromorphic soils in field and laboratory analyses]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 17: Pochvovedenie*, 2016, no. 1, pp. 3–9. (in Russian).
4. Goncharova, L.V. *Osnovy iskusstvennogo uluchsheniya gruntov* [Fundamentals of artificial soil improvement]. Moscow, MGU Publ., 1973, 376 p. (in Russian)
5. Dir, U.A., Howie, A.R., Zusman, J. *Porodoobrazuyushchie mineraly* [Rock-forming minerals]. Vol. 1. Orthosilicates and ring silicates. Moscow, Mir Publ., 1965, 404 p. (in Russian)
6. Korolev, V.A. *Teoriya elektropoverkhnostnykh yavlenii v gruntakh i ikh primenenie* [Theory of electrochemical phenomena in soils and their application]. Moscow, Sam polygraphist Publ., 2015, 468 p. (in Russian)
7. Ivanitskii, V.V., Klassen, P.V., Novikov, A.A., Stonis, S.N., Evenchik, S.D., Yakovleva, M.E. *Fosfogips i ego ispol'zovanie* [Phosphogypsum and its use]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 224 p. (in Russian)
8. Merenov, I.A., Shigaev, V.Yu., Khokhlov, A.E. *Issledovanie oksiditel'no-vosstanovitel'nykh svoystv fosfogipsa pri vzaimodeistvii s polem postoyannogo elektricheskogo toka* [Investigation of redox properties of phosphogypsum in interaction with a direct electric current field]. Proc. VI Intern. Sci. Conference, Yekaterinburg, L-Zhurnal Publ., 2017, pp. 52–55. (in Russian)
9. Nikitina, N.G., Grebenkova, V.I. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya* [General and inorganic chemistry]. Part 1. Theoretical fundamentals. Moscow, Yurait Publ., 2018, 211 p. (in Russian)

10. Okorokov, V.V. *Vliyanie fosfogipsa na povedenie strontsiya i drugikh tyazhelykh metallov pri melioratsii solontsov* [Influence of phosphogypsum on the behavior of strontium and other heavy metals in land reclamation of solonchets]. Proc. V International Scientific Ecological Conference, Krasnodar, Kuban State Agricultural Univ., 2017, pp. 107–116. (in Russian)
11. Osipov, V.I. *Vnutrikristallichesкое razbukhanie glinistykh mineralov* [Intraclastic swelling of clay minerals]. *Geoekologiya*, 2011, no. 5, pp. 387–398. (in Russian)
12. Plekhanova, I.O., Aimaletdinov, R.A. *Vliyanie otkhodov proizvodstva fosfornykh udobrenii na ekologicheskoe sostoyanie blizlezhashchikh territorii* [Impact of wastes from the production of phosphorus fertilizers on the ecological state of nearby territories]. *Problemy agrokhimii i ekologii*, 2014, no. 1, pp. 50–54. (in Russian)
13. Prostov, S.M., Pokatilov, A.V., Rudkovsky, D.I. *Elektrokhimicheskoe zakreplenie gruntov* [Electrochemical stabilization of soils]. Tomsk, Tomsk University Publ., 2011, 294 p. (in Russian)
14. Putikov, O.F. *Osnovy teorii nelineynykh geoelektrokhimicheskikh metodov poiskov i razvedki* [Fundamentals of the theory of nonlinear geoelectrochemical methods of prospecting]. St. Petersburg, Plekhanov SPGGI Publ., 2008, 534 p. (in Russian)
15. Samonov, A.E., Borisovskii, S.E. *Netraditsionnaya bezotkhodnaya pererabotka apatitovogo koncentrata i fosfogipsa* [Non-traditional waste-free processing of apatite concentrate and phosphogypsum]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2005, no. 7, pp. 8–11. (in Russian)
16. Samonov, A.E., Melent'ev, G.B., Van'shin, Yu.V. *Ekologicheskoe vozdeistvie khranilishch fosfogipsa i piritykh ogarkov na sredu obitaniya i perspektivy ikh kompleksnoi pererabotki s polucheniem vysokolikvidnoi tovarnoi produktsii* [Environmental impact of phosphogypsum and pyrite cinder storage facilities on the environment and prospects for their complex processing to obtain highly liquid marketable products]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*, 2008, no. 2, pp. 65–76. (in Russian)
17. Semenov, A.A. *Tekhnologiya razdeleniya redkozemel'nogo koncentrata, vydelenogo iz fosfogipsa s polucheniem dioksida tseriya i oksida neodima* [Technology of separation of rare earth concentrate extracted from phosphogypsum to produce cerium dioxide and neodymium oxide]. Cand. Sci. (Technical) Dissertation. Moscow, 2016, 126 p. (in Russian)
18. Soldatkin, S.I., Khokhlov, A.E. *Problemy ispol'zovaniya fosfogipsa v dorozhnom stroitel'stve* [Problems of using phosphogypsum in road construction]. *Nedra Povolzh'ya i Prikaspiya*, 2019, no. 97, pp. 58–61. (in Russian)
19. Shigaev, V.Yu. *Geoelektrokhimicheskie issledovaniya geologicheskoi sredy* [Geoelectrochemical studies of the geological environment]. Saratov, Chernyshevsky State University Publ., 2012, 184 p. (in Russian)
20. Shigaev, V.Yu., Shelepov, D.A., Merenov, I.A. *Izmenenie porovogo prostranstva otkhodov pererabotki fosfoderzhashchego syr'ya v fosfornuyu kislotu pri ikh elektroobrabotke* [Changing the pore space of waste from processing of phosphorous-containing raw materials into phosphoric acid during their electrical processing]. *Nedropol'zovanie XXI vek*, 2019, no. 2, pp. 154–159. Available at: http://naen.ru/journal_nedropolzovanie_xxi/arkhiv-zhurnala/2019/2_90_let_geologicheskikh_pobed/ (accessed 03.08.2020) (in Russian)
21. Abyeva, I.Yu., Plyatsuk, L.D., Kotsyuba, I.G. Features of the process of processing sludge by chemical method using phosphogypsum. *Bulletin of Zhytomyr State Technological University. Series: Technical Sciences*, 2013, no. 4 (67), pp. 84–88.
22. Pikarenaya, D.S., Orlynskaia, O.V., Chushkina, I.V., Gapich, G.V., Isaenko, R.V. New ways of processing phosphogypsum as environmentally hazardous raw materials. *Construction. Materials science. Engineering. Series: Life Safety*, 2013, no. 71 (1), pp. 179–186.
23. Rabah, M.A., Nassif, N., Abdul Azim, A.A. Electrochemical wear of graphite anodes during electrolysis of brine. *Carbon*, 1991, no. 29 (2), pp. 165–171.
24. Schaad, W. Praktische Anwendungen der Electro-Osmose im Gebiete des Grundbaues. *Die Bautechnik*, 1958, no. 35 (6), pp. 210–215.
25. Walawalkar, M. Extraction of rare earth elements from phosphogypsum (fertilizer production by-product): dis. master of applied science. Toronto, 2016.
26. Wang, M., Tang, Y., Anderson, W.N.C., Jayakumar, P., Yang, J. [Effect of simulated acid rain on fluorine mobility and the bacterial community of phosphogypsum]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, pp. 15336–15348. Available at: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29564699/> (accessed 03.08.2020).