

УДК 538.6. 541.123:546.661:548.4

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ГРАНУЛ ФОСФОГИПСА

Л.П. Фирсова

(кафедра радиохимии; e-mail: YAS@radio.chem.MSU.ru)

**Разработаны методы введения гуминовых кислот в гранулированные многокомпонентные удобрения – мелиоранты – на основе фосфогипса. Исследовано влияние модифицирующих добавок гуминовых кислот на физико-химические и эксплуатационные параметры гранул фосфогипса, содержащего кристаллосольваты сульфата кальция, на процессы выщелачивания из гранул различных примесных компонентов.**

**Ключевые слова:** утилизация фосфогипса, свойства гранул, гуминовые кислоты.

Фосфогипс (промышленный отход переработки фосфоритов и получения фосфорной кислоты) в значительных количествах утилизируется в производстве гипсокартона и других стройматериалов. Необходимость расширения сферы утилизации фосфогипса обусловлена тем, что его многотоннажные отвалы занимают большие земельные площади, сильно пылят, загрязняют близлежащие водные источники. Экологические проблемы отягощены тем, что фосфогипс концентрирует радий и различные дочерние радионуклиды – продукты распада содержащегося в фосфоритах радиоактивного урана. В связи с этим преимущественными направлениями утилизации отвалов могут быть те, которые сопровождаются рассеянием примесных радионуклидов до концентраций, близких к фоновым. Этим условиям соответствует применение гранулированного фосфогипса в качестве мелиоранта на почвах, в том числе засоленных.

Гранулирование и введение в гранулируемый фосфогипс различных модифицирующих добавок позволяет получать на его основе комплексные химические удобрения – мелиоранты, включающие биологически активные микроэлементы (Co, Cu, Mo, Zn, Mn...), азотсодержащие вещества и другие компоненты, необходимые для питания и развития растений [1–5]. Можно ожидать, что полезными будут также добавки гуминовых веществ (ГВ), обладающих свойствами стимуляторов роста растений. Введение добавок не должно сопровождаться ухудшением существенных для использования продукта его физико-химических и эксплуатационных параметров, в частности снижением прочности гранул, необходимой для их транспортировки, хранения и применения.

В настоящей работе исследовано влияние модифицирующих фосфогипс гуминовых веществ на статическую прочность гранул, на их пылимость, на водостойкость и процессы выщелачивания из гранул биологически активных микроэлементов.

### Экспериментальная часть

Для получения гранул фосфогипса использовали промышленные отходы сернокислотного производства фосфорной кислоты, содержащие преимущественно полугидрат сульфата кальция. Порошкообразные производственные отходы для стабилизации их состава предварительно обрабатывали горячим водным раствором, насыщенным по дигидрату сульфата кальция, затем несколькими порциями ацетона, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре. Непосредственно перед гранулированием порции воздушно-сухого порошка смачивали водными растворами, содержащими целевые добавки (сульфаты цинка, меди, марганца, мочевины или фосфат мочевины, гуминовые вещества и другие компоненты). Смесь тщательно перемешивали. Приготовленную таким образом шихту окатывали в тарельчатом грануляторе. Оптимальные скорости вращения тарелки (50–80 оборот/мин), углы ее наклона (20–40 град), а также соотношения жидкость/твердое тело, обеспечивающие при окатывании максимальные доли образующихся гранул с диаметром 2–6 мм, подбирали в результате предварительных экспериментов. Полученные еще влажные гранулы переносили с тарелки гранулятора во влажную атмосферу для «дозревания» (упрочнения и стабилизации кристаллогидратного

состава). После дозревания гранулы, набравшие достаточную прочность, сушили на воздухе.

Для обогащения фосфогипса в качестве увлажнителя использовали разбавленные растворы гуминовых веществ (с концентрациями по ГК до 200 мг/л), полученные в результате экстракции из бурых окисленных углей водными растворами NaOH (1%) при 150°C, аммиака (2,5%) или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2%) при 50°C. При введении гуминовых кислот в растворы, смачивающие порошок фосфогипса до гранулирования, получающиеся гранулы не имели достаточной прочности на сжатие (порядка 20 кг·см<sup>-2</sup>). Поэтому с целью обогащения фосфогипса гуминовыми кислотами была разработана методика поверхностной обработки гранул. Предварительно приготовленные, достаточно прочные относительно механических нагрузок гранулы фосфогипса после их частичного подсушивания погружали в растворы гуминовых веществ, затем отделяли от избыточной жидкости и досушивали на воздухе при температуре 17–23°C.

При визуальном осмотре поверхности различных по составу и способу получения гранул были обнаружены их отличия. Отмечено, что в результате обработки полусухих гранул фосфогипса растворами ГВ на их поверхности образуется плотный окрашенный слой, содержащий ГВ, имеющий заметно меньшую порозность, чем поверхность необработанных гранул. Характер шлифов, фиксирующих также внутренние структуры гранул, в этих двух сопоставляемых случаях различался для поверхностных слоев, отражая их рыхлость, но не имел заметных отличий для внутреннего объема. Визуальный анализ проводили с помощью металлографического микроскопа “МИМ-7” и оптического микроскопа “МБИ-14” (“ЛОМО”, Россия). Подготовленные шлифы для устранения пылевых остатков предварительно промывали ацетоном.

Для воздушно-сухих гранул любого состава и способа получения измеряли статическую механическую прочность относительно одноосного сжатия ( $\rho$ , кг·см<sup>-2</sup>), прочность относительно истирания ( $p$ , мас.%), пылимость ( $g$ , мас.%). При обработке гранул водой определяли их водостойкость ( $\chi$ , мас.%) и выщелачиваемость химических компонентов ( $\delta$ , мас.%) из гранулированного фосфогипса [6–8]. Статическую прочность ( $\rho$ ) как среднюю величину для 15–20 гранул измеряли с использованием экстензиметра “ИПГ-1” (Россия). Для определения прочности относительно истирания взвешенные порции по 50–70 сухих одинаковых по размеру и составу гранул вращали

в течение заданного времени в тарелке гранулятора, затем образовавшийся порошок отсеивали через сито с ячейками диаметром менее 0,5 мм и взвешивали. Для определения массы гранул ( $P_0$ ) и порошков ( $P_n$ ) использовали микровесы фирмы “Mettler” (Швейцария); по весу рассчитывали  $p$ , мас.% =  $P_n/P_0$ .

Измеряли также пылимость различных образцов, полученных путем истирания гранул; с этой целью собирали и взвешивали пыль, вынесенную с поверхности образцов, подвергшихся истиранию, потоком воздуха со скоростью порядка 3 м·с<sup>-1</sup>. Пылимость характеризовали относительными величинами  $g_{\text{отн}} = g_x/g_0$ , где  $g_0$  – доля собранной пыли для необработанных гуминовыми веществами гранул,  $g_x$  – доля пыли для исследуемых образцов, содержащих ГВ.

Весовой метод использовали при измерении водостойкости по массовой доле высушенного на воздухе порошка, образовавшегося в объеме воды при встряхивании в сосуде с водой навески гранул определенного состава и размера. Порошок отделяли от крупных частиц, используя сита, высушивали и взвешивали. Рассчитывали величины водостойкости исследуемого образца  $\chi_x$ , а также относительную водостойкость  $\chi_{\text{отн}} = \chi_x / \chi_0$ , где  $\chi_0$  – водостойкость необработанных гуминовыми веществами гранул.

Выщелачивание биологически активных компонентов из порции гранул исследовали при температуре 19±2°C. Навески гранул одного размера (с диаметром 2, 4 или 6 мм), содержавших соли меди, марганца или цинка, помещали в стеклянные сосуды, заливали дистиллированной водой (соотношение твердое тело/жидкость = 1/5–1/10) и встряхивали. Через заданное время контакта гранул с водой твердую и жидкую фазы разделяли центрифугированием и фильтрованием. В отделенном фильтрате спектрофотометрически измеряли содержание ионов меди, марганца или цинка. В случае марганца применяли пероксодисульфатный метод с переводом ионов Mn<sup>2+</sup> в перманганат-ионы и с последующим сопоставлением оптической плотности исследуемых и стандартных растворов. При измерении содержания цинка использовали дитизиновый метод, а медь определяли в виде аммиачного комплекса [9]. Оптическую плотность для окрашенных растворов измеряли с помощью фотоэлектрических колориметров “ФЭК-56” М (Россия) или “KF-77” (Польша). Параметром сравнения эффективности выщелачивания марганца, меди и цинка из гранул, обработанных растворами гуминовых веществ и необработанных, была степень извлечения

Таблица 1

Параметры прочности гранул ( $\rho$ , кг·см<sup>-2</sup>;  $p$ , мас.%; пылимость  $g$ ; водостойкость  $\chi$ )

Тип гранул	$\rho$ , кг·см <sup>-2</sup>	$p$ , мас.%	$g_{отн}$	$\chi_{отн}$
Без ГВ	20±2	0,9 ±0,1	1,0	1,0
С ГВ в объеме	8±2	–	2,3	0,8
С ГВ на поверхности	21±1	0,7±0,1	0,8	1,5

Таблица 2

Степень выщелачивания Cu (II), Zn (II), Mn(II)

Тип гранул	Степень выщелачивания, мас.%		
	Cu (II)	Zn (II)	Mn(II)
Без ГВ	76±9	71±5	74±7
С ГВ в объеме	59±7	61±9	63±6
С ГВ на поверхности	45±5	39±4	42±5

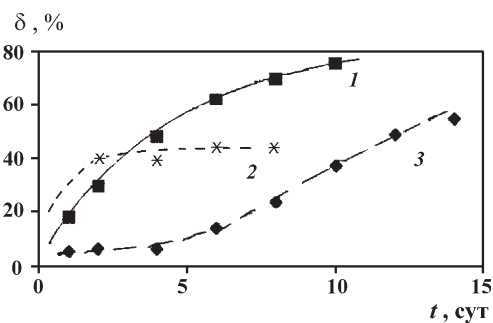
соответствующих микроэлементов из твердой фазы. Величины  $\delta$  (мас.%) рассчитывали в предположении нулевых концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^-$  в дистиллированной воде. В некоторых случаях дополнительно была изучена кинетика выщелачивания.

Результаты проведенной работы по определению параметров прочности, пылимости, водостойкости, выщелачиваемости гранул фосфогипса приведены в табл. 1, 2.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, параметры прочности гранул зависели не только от присутствия ГВ в составе гранул, но и от способа введения и формы нахождения ГВ на поверхности или в объеме матрицы, сформированной кристаллосольватами сульфата кальция.

Из данных табл. 2 следует, что степень выщелачивания микроэлементов при фиксированном времени контакта гранул с водой зависит от способа введения и формы нахождения ГВ на поверхности или в объеме матрицы из кристаллосольватов сульфата кальция. Легче всего выщелачивались микроэлементы из

необработанного гуминовыми веществами фосфогипса, минимальные степени выщелачивания были в случае гранул, обработанных гуминовыми вытяжками с поверхности. Результаты исследования кинетики выщелачивания, представленные на рисунке, показывают, что соотношения степеней выщелачивания зависят также от его продолжительности. Начальные участки кривых выщелачивания  $\text{Cu}^{2+}$  из гранул, отличающихся способом получения, имеют существенные различия. Кривая для образцов с ГВ, введенными в объем, имеет крутой начальный участок. С несколько меньшей скоростью на начальном этапе вымываются ионы меди из гранул без ГВ. Характер начального участка кинетической кривой в случае гранул с ГВ на поверхности свидетельствует о возможном торможении выщелачивания. По-видимому, различия в характере начальных этапов выщелачивания определяются в основном разрушением гранул водой при встряхивании и находятся в согласии с изменением исследованных показателей прочности гранул, сопротивления истиранию, водостойкости, с их ростом при обработке поверхности гранул растворами ГВ, с уменьшением механической прочности и водостойкости при смачивании фосфогипса водной вытяжкой ГВ перед гранулированием. При длительном контакте гранул с водой, на стадиях существенного разрушения гранул закономерность скорости выщелачивания может определяться механизмами экранизации поверхностей образовавшихся при разрушении микро-, наночастиц адсорбированными молекулами гуминовых и фульвокислот [10, 11]. Эффект экранизации проявляется в уменьшении скорости выщелачивания в случаях введения ГВ как в объем, так и на поверхность гранул.



Кинетика выщелачивания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из гранул фосфогипса (рН 7,8): 1 — гранулы без ГВ; 2 — гранулы с ГВ на поверхности; 3 — гранулы с ГВ в объеме

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Класен П.В., Гришаев И.Г.* Основные процессы технологии минеральных удобрений. М., 1990.
2. *Фирсова Л.П.* Способ получения гранулированного комплексного удобрения. Авт. св. № 724654 СССР. кл. С 05.С 9/00. 1989//Б.И. 1992. № 13.
3. *Фирсова Л.П., Мелихов И.В., Голубев А.А.* Способ получения гранулированного удобрения. Авт. св. № 724655 СССР. кл. С 05.С 9/00. 1989//Б.И. 1992. № 13.
4. *Фирсова Л.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. № 5. С. 352.
5. *Фирсова Л.П.* // ЖПХ. 2003. **76**. № 3. С. 353.
6. *Фирсова Л.П.* // ЖПХ. 2006. **79**. № 12. С. 2049.
7. *Фирсова Л.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2008. **49**. № 4. С. 270.
8. *Фирсова Л.П.* // ЖПХ. 2007. **80**. № 6. С. 891.
9. *Пешикова В.М., Громова М.А.* Практическое руководство по спектрофотометрии. М., 1965.
10. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества. М., 2006.
11. *Ayayan P.M., Schlager L.S., Brown P.V.* Nanocomposite science and technology. Weinheim, Willey-VCH Verlag. 2003.

Поступила в редакцию 15.04.09

## THE MODIFICATION OF THE PHOSPHOGYPSUM GRANULS BY THE HUMIC ACIDS

**L.P. Firsova**

*(Division of Radiochemistry)*

**The methods for the incorporation of the humic acids ( as stimulatory to growth of plant) into the phosphogypsum granuls worked out. It was investigated the humic acids addition effect on the phosphogypsum granuls compression strength, water resistance, on the dust formation and the leaching of the bioactive elements (Cu, Zn, Mn) from granuls.**

**Key words:** *phosphogypsum utilization, granuls propertie, humic acids*

**Сведения об авторе:** *Фирсова Людмила Порфирьевна* – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (939-32-20).