

*E.E. ЕРГОЖИН, У.Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Г.О. НУРГАЛИЕВА, З.К. БАЯХМЕТОВА*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ФОСФОГИПСА ГУМАТОМ НАТРИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА**

(АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы)

*Исследованы процессы взаимодействия фосфогипса с гуматом натрия в зависимости от температуры и времени. Химическими и физико-химическими методами анализа определен состав полученных продуктов, показано образование новых соединений.*

Фосфогипс образуется при производстве экстракционной фосфорной кислоты, а также простых и сложных фосфорных удобрений в процессе сернокислотной переработки природного фосфатного сырья (апатитов или фосфоритов), является многотоннажным отходом. Количество фосфогипса при сернокислотной переработке в зависимости от сорта фосфатного сырья и степени гидратации сульфата кальция составляет 140–160% от веса переработанного фосфорита. Фосфогипс (в пересчете на сухое вещество) содержит до 94%  $\text{CaSO}_4$ , а также в виде примесей неразложившийся фосфат, неотмытую фосфорную кислоту, полуторные оксиды, соединения стронция, различные микропримеси (редкоземельные элементы, Mo, Co, Mn, Zn) и соединения фтора [1, 2].

Предложены различные способы прямого использования фосфогипса, а также способы его переработки в полезные продукты. Показано, что добавление 10% фосфогипса в сырьевую смесь для получения цементного клинкера позволяет завершить процесс спекания при температуре 1200°C [3]. С использованием комплекса физико-химических методов установлено, что в присутствии фосфогипса образуются хорошо закристаллизованные силикатные фазы, приводящие к улучшению физико-механических характеристик цемента. Авторами работ [4] путем автоклавной обработки фосфогипса получены высокопрочное гипсовое вяжущее. Исследован фазовый состав, морфология и термические характеристики исходного фосфогипса и гипсового вяжущего. Показано, что основным гидратным продуктом, определяющим прочность предлагаемых блоков является тоберморит. Предлагаемые блоки рекомендовано использовать взамен традиционного керамического кирпича. В работе [5] описана технология строительных материалов на основе фосфогипса, включающую строительный гипс и минеральную добавку. В процессе формования отжимают избыток связанной воды через фильтрующие элементы, после такой обработки масса твердеет. Весь цикл приготовления прессованного изделия продолжается 10–15 мин. Исследованы некоторые акустические свойства строительного материала, полученного на основе природного гипса и фосфогипса [6]. Установлено, что в некоторых областях звукового диапазона коэффициент звукопроводности фосфогипса ниже, чем у гипса. Показано, что по акустическим свойствам строительные плиты из фосфогипса вполне подходят для строительства наряду с плитами из природного гипса.

В сельском хозяйстве фосфогипс используется для гипсования солонцовых почв. При внесении в такие почвы фосфогипса (6–7 т на 1 га) происходит образование сульфата натрия, который легко вымывается. Фосфогипс рекомендуется применять в качестве местных удобрений. Использование такого удобрения экономически оправдано при отсутствии дальних перевозок (до 500 км). При этом не требуется очистка от  $\text{P}_2\text{O}_5$ , поскольку та примесь играет положительную роль при внесении в почву [2]. Установлено, что фосфогипс оказывает влияние на качественный состав гумуса, за три года мелиорации в пахотном слое увеличилась доля гуминовых кислот, а также содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием.

В связи с вышеизложенным, исследование процессов модификации фосфогипса и переработка его на полезные и необходимые для различных отраслей целевые продукты является актуальной задачей.

В данной работе изучено влияние температуры и времени на процесс модификации фосфогипса гуматом натрия. Опыты проводились при постоянном значении массы фосфогипса (20 г), концентраций гумата натрия (2,5%) и соотношений Т:Ж (1:5).

При исследовании процессов взаимодействия фосфогипса с гуматом натрия в зависимости от температуры выявлено, что повышение температуры от 20°C до 80°C способствует увеличению содержания связанного с гуминовыми кислотами кальция (таблица 1).

**Таблица 1.** Влияние температуры на количество связанных с гуминовой кислотой кальция

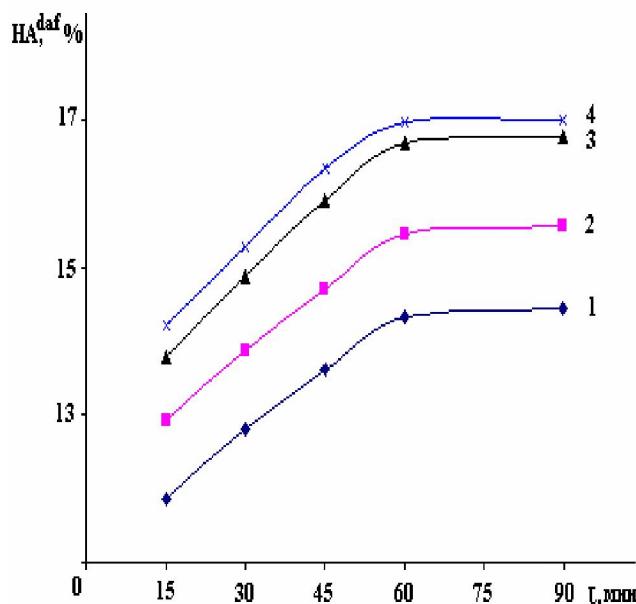
| Температура, °C | Содержание в 1 г гуматов, г |         | Количество кальция, связавшегося 1000 г гуминовых кислот, г-кв |
|-----------------|-----------------------------|---------|--|
|                 | гуминовых кислот            | кальция |  |
| 20              | 0,8945                      | 0,1055  | 5,36   |
| 40              | 0,8837                      | 0,1163  | 5,84   |
| 60              | 0,8737                      | 0,1263  | 7,44   |
| 80              | 0,8729                      | 0,1271  | 7,84   |

Так, за 60 мин взаимодействия фосфогипса с 2,5% раствором гумата натрия при 20 °C количество связанного в гуматы кальция составляет 5,36 г-кв, а при 40, 60 и 80 °C – 5,84; 7,44 и 7,84 г-кв соответственно. Вероятно, повышение температуры способствует улучшению условий коагуляции коллоидного раствора гумата натрия и сорбции сульфата кальция на образовавшихся агрегатах с последующим взаимодействием и образованием гумата кальция.

Анализ полученных образцов на содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показало (таблица 2), что увеличение температуры процесса до 80°C приводит к возрастанию содержание всех форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и коэффициентов их усвоемости. Например, при повышении температуры от 20 до 80 °C содержание общего P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> увеличивается от 0,54 до 1,23%, усвоемых и воднорастворимых фосфатных форм соответственно от 0,43 до 1,04% и от 0,16 до 0,40%. Коэффициенты усвоемых форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> достигает 84,60 отн.%, а воднорастворимых – 32,52 отн.%.

**Таблица 2.** Изменение содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в зависимости от температуры процесса

| Температура, °C | Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мас. % |      |       | K <sub>усв.</sub> , отн. % |       |
|-----------------|---|------|-------|----------------------------|-------|
|                 | общ.  | усв. | водн. | усв.                       | водн. |
| 20              | 0,54  | 0,43 | 0,16  | 79,63                      | 29,63 |
| 40              | 0,83  | 0,69 | 0,26  | 83,13                      | 31,32 |
| 60              | 1,00  | 0,84 | 0,32  | 84,00                      | 32,00 |
| 80              | 1,23  | 1,04 | 0,40  | 84,60                      | 32,52 |



1 – 20 °C; 2 – 40 °C; 3 – 60 °C; 4 – 80 °C

**Рис. 1.** Зависимость выхода гуминовых кислот от времени при разной температуре процесса

Зависимость изменения количества связанного в гуматы кальция (таблица 1), содержание  $P_2O_5$  (таблица 2) и выхода гуминовых кислот (рисунок 1) от температурного фактора указывает на то, что процесс взаимодействия фосфогипса с гуматом натрия интенсивно протекает при  $60^{\circ}C$ . Дальнейшее ее повышение не приводит к заметному росту указанных показателей. При увеличении температуры от 20 до  $80^{\circ}C$  выход гуминовых кислот в вышеуказанных условиях возрастает от 14,32 до 16,97%.

**Таблица 3.** Изменение содержания функциональных групп в полученных образцах в зависимости от температуры

| Образец | Содержание кислых групп, мг- кв/г |                    |                          |
|---------|-----------------------------------|--------------------|--------------------------|
|         | COOH                              | OH <sub>фен.</sub> | COOH+ OH <sub>фен.</sub> |
| ГумNa   | 0,2038                            | 1,9866             | 2,1904                   |
| МГФ-6а  | 0,1408                            | 1,6374             | 1,7782                   |
| МГФ-6б  | 0,1466                            | 1,6394             | 1,7815                   |
| МГФ-6в  | 0,1586                            | 1,6678             | 1,8264                   |
| МГФ-6г  | 0,1917                            | 1,7633             | 1,9550                   |

МГФ-6а–МГФ-6г – модифицированный гуматом фосфогипс, полученный при температуре 20-80 °C.

Представленные в таблице 3 данные показывают, что повышение температуры не оказывает существенного влияния на замещения водорода карбоксильных и фенольных гидроксильных групп кальцием [7]. Так, за 60 мин взаимодействия фосфогипса с 2,5% раствором гумата натрия при  $20^{\circ}C$  содержание замещенных кальцием карбоксильных групп составляет 0,0630 мг- кв, а при  $60^{\circ}C$  – 0,0121 мг- кв на 100 г органической массы. В указанных условиях фенольные группы связаны с кальцием в количестве 0,3492 и 0,2233 мг- кв на 100 г органической массы.

Результаты опытов свидетельствуют, что основное количество кальция, содержащегося в фосфогипсе, связывается с гуматом в первые 15 мин (таблица 4) и составляет 7,19 г- кв, а при увеличении длительности процесса до 90 мин количества связанного с гуминовыми кислотами кальция возрастает до 7,52 г- кв.

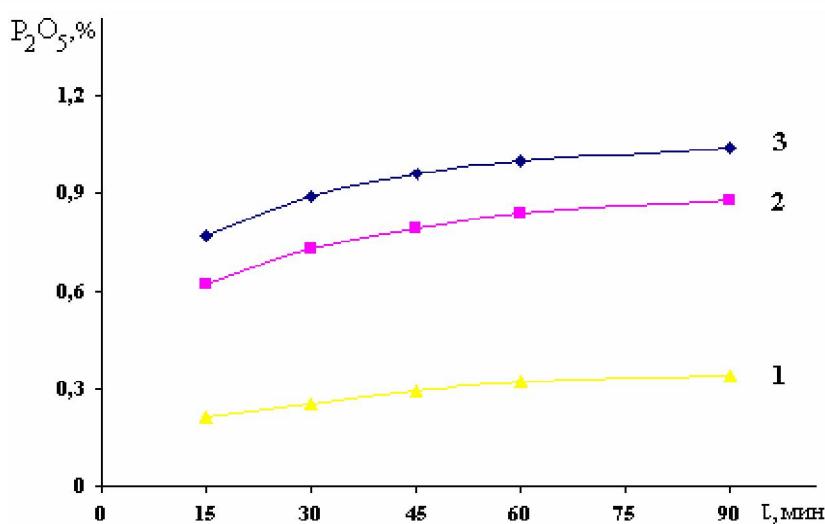
**Таблица 4.** Зависимость количества связанного с гуминовой кислотой кальция от продолжительности процесса

| Время, мин | Содержание в 1 г гуматов, г |         | Количество кальция, связавшегося 1000 г гуминовых кислот, г- кв |
|------------|-----------------------------|---------|---|
|            | гуминовых кислот            | кальция |   |
| 15         | 0,8856                      | 0,1144  | 7,19  |
| 30         | 0,8842                      | 0,1158  | 7,25  |
| 45         | 0,8797                      | 0,1203  | 7,37  |
| 60         | 0,8737                      | 0,1263  | 7,44  |
| 90         | 0,8679                      | 0,1321  | 7,52  |

Установлено, что увеличение времени взаимодействия и температуры процесса в системе «фосфогипс – гумат натрия» приводит к возрастанию выхода гуминовых кислот (рисунок 1). Например, при температуре  $20^{\circ}C$  за 15 мин взаимодействия фосфогипса с 2,5% раствором гумата натрия выход гуминовых кислот составляет 11,86%, за 90 мин - 14,44%, а при  $80^{\circ}C$  за тот же промежуток времени - соответственно 14,22 и 16,99%.

Представленные на рисунке 2 результаты показывают, что увеличение продолжительности процесса от 15 до 90 мин способствует повышению содержание различных форм  $P_2O_5$ . Например, за 15 мин взаимодействия фосфогипса с 2,5% раствором гумата натрия при температуре  $60^{\circ}C$  содержание общего  $P_2O_5$  составляет 0,77%, усвоенного  $P_2O_5$  – 0,62% и воднорастворимой  $P_2O_5$  – 0,21%, а за 90 мин соответственно увеличивается до 1,04, 0,88 и 0,34%. В указанных условиях коэффициенты усвоемых форм  $P_2O_5$  возрастает от 80,52 до 84,52 отн.% и воднорастворимых форм  $P_2O_5$  соответственно от 27,27 до 32,69 отн. %.

В системе «фосфогипс – гумат натрия» следует отметить одинаковый характер зависимости содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп от времени (таблица 5), что свидетельствует о протекании одних и тех же процессов.



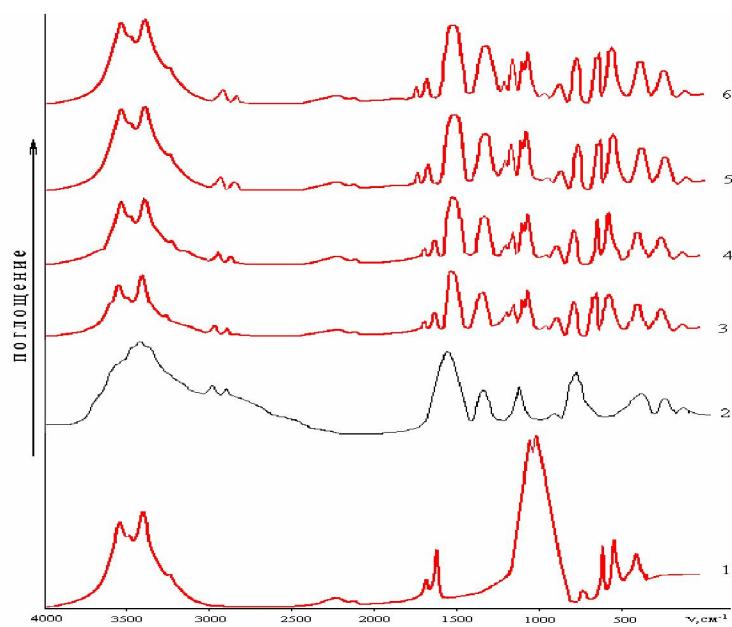
1 – воднорастворимая форма  $P_2O_5$ ; 2 – усвояемая форма  $P_2O_5$ ; 3 – общее содержание  $P_2O_5$

Рис. 2. Зависимость содержание различных форм  $P_2O_5$  от продолжительности процесса

Таблица 5. Влияние продолжительности процесса на содержания функциональных групп

| Образец | Содержание кислых групп, мг-кв/г |                    |                           |
|---------|----------------------------------|--------------------|---------------------------|
|         | COOH                             | OH <sub>фен.</sub> | COOH + OH <sub>фен.</sub> |
| ГумNa   | 0,2038                           | 1,9866             | 2,1904                    |
| МГФ-7   | 0,1493                           | 0,9612             | 1,1105                    |
| МГФ-8   | 0,1498                           | 1,0225             | 1,1723                    |
| МГФ-9   | 0,1580                           | 1,6601             | 1,8181                    |
| МГФ-10  | 0,1586                           | 1,6678             | 1,8264                    |
| МГФ-11  | 0,1943                           | 1,7165             | 1,9108                    |

Примечание – МГФ-7–МГФ-11 – модифицированный гуматом фосфогипса, полученный при продолжительности процесса 15–90 мин.



1 – фосфогипс; 2 – гумат натрия; продукты, полученные при разном времени взаимодействия в системе «фосфогипс – гумат натрия», мин: 3 – 15; 4 – 45; 5 – 60; 6 – 90

Рис. 3. ИК-спектры полученных образцов и исходных компонентов

ИК-спектроскопический анализ исследуемых образцов (рисунок 3) показал, что спектры полученных продуктов отличаются от спектров фосфогипса и гумата натрия чистых солей. Это свидетельствует о том, что происходит модификация фосфогипса гуматом натрия с образованием новых соединений [8-10]. Результаты ИКС свидетельствуют, что с увеличением времени взаимодействия фосфогипса с гуматом натрия интенсивность полос поглощения исследуемых образцов усиливается. Так, интенсивность полос поглощения симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксилат-иона в области  $1580-1590\text{ cm}^{-1}$  и  $1310\text{ cm}^{-1}$ , деформационных колебаний фенольных групп при  $1200\text{ cm}^{-1}$ , симметричных валентных колебаний  $\text{CH}_2-$  и  $\text{CH}_3-$  групп при  $2870$ ,  $2960\text{ cm}^{-1}$  увеличивается. Следует отметить, что интенсивность полос поглощения в области  $602$ ,  $1690$ ,  $440$ ,  $460$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ , характерные  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -ионам также усиливается. При этом из-за сложного состава полученных продуктов происходит их уширения и слияния.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что повышение температуры и времени процесса способствует улучшению условий коагуляции коллоидного раствора гумата натрия и сорбции сульфата кальция на образовавшихся агрегатах с последующим взаимодействием и образованием гумата кальция и растворимых фосфатов. Результаты химического и физико-химических анализов показывают сложность и многокомпонентность состава полученных продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1972. 311 с.
2. Фосфогипс и его использование / Под ред. С.Д. Венчика, А.А. Новикова. М.: Химия, 1990. 224с.
3. Kasimi L.H., Simon M.A., Chomari A.I., Derriche Z.J. Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. // Hazardous Mater. 2006. №1. С.129-137.
4. Yang J. G., Liu W.V., Zhang L.L., Xiao B.H. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum. // Constr and Build. Mater. 2009. №2. P. 687-693.
5. Zmashinsky A.E., Lyaschkevich I.M., Kartunovich G.S., Ustimovich A.B., Alknova I.I. Phosphogypsum-base long-life facing decorative material. // VTT Symp. 1984. №48. P.357-364.
6. Кутфединов Р.Н., Ахмедов А.Н., Агашев Б.А., Березина Н.А. О некоторых акустических свойствах строительного материала, полученного на основе природного гипса и фосфогипса. // Физ.-хим. исслед. синтетич. и природ. соед. Самарканд. 1984. С.14-18.
7. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. 271 с.
8. Накамота К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Наука, 1966. 411с.
9. Печковский В.В., Мельникова Р.Я. и др. Атлас ИК-спектроскопии фосфатов, ортофосфатов. М.: Высшая школа, 1981. 248 с.
10. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.

Ергожин Е.Е., Жусупбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баыхметова З.К.

#### ФОСФОГИПСІ НАТРИЙ ГУМАТЫМЕН ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУДІҢ ТЕМПЕРАТУРА МЕН ҮРДІСТИҢ ЖУРГІЗІЛУ УАҚЫТЫНА ТӘУЕЛДІЛІГІН АНЫҚТАУ

Температура мен уақытқа байланысты фосфогипстің натрий гуматымен әрекеттесу үрдісі зерттелді. Химиялық және физика-химиялық талдау әдістерімен алынған өнімдердің құрамы анықталды, сондай-ақ жана қосылыстар түзілетіндігі айқындалды.

Ergozhin E.E., Dzhusipbekov U. Zh., Nurgalieva G.O., Bayahmetova Z.K.

#### DETERMINATION OF DEPENDENCE OF THE CHEMICAL MODIFICATION OF THE PHOSPHOGYPSUM WITH HUMATE SODIUM ON TEMPERATURE AND DURATION OF THE PROCESS

Processes of interaction of phosphogypsum with humate sodium in the dependence on temperature and time are studied. By the chemical and physical-chemical methods of the analysis the content of the received products is determined, the formation of new compounds are shown.