

В. Ю. Шигаев

## О СУСПЕНЗИОННОМ ЭФФЕКТЕ В ОБРАЗЦАХ ФОСФОГИПСА

*Ключевые слова:* фосфогипс, водородный показатель, супензионный эффект, электрический ток.

В работе исследован супензионный эффект (СЭ) в образцах фосфогипса - побочного продукта фосфорного производства. Лабораторные эксперименты выявили значительную разницу значений pH между почвенными пастами на основе фосфогипса и их фильтратами. Установлена пространственная дифференциация СЭ: кислый СЭ наблюдался в исходных образцах и при анодной зоне геоэлектрохимического устройства, в прикатодной области зафиксирован щелочной СЭ. Экспериментально доказано резкое увеличение СЭ в образцах при воздействии на образцы постоянного электрического тока силой 0.25 A в течение 36 мин: в прианодной зоне абсолютные значения увеличиваются в 17 раз, в прикатодной - в 8.5 раз. Этот процесс сопровождается ростом минерализации водной вытяжки в 6.5 раз, свидетельствуя об интенсивном электрохимическом растворении гипсовой матрицы, миграции ионных компонентов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в жидкую фазу, активации процессов электролитической диссоциации и формировании новых минеральных фаз (анидрит в анодной, сидеротил в катодной зонах). Определены условия электрической нейтральности образцов (изоэлектрическая точка) при минерализации декантата 280 мг/дм<sup>3</sup> и pH 5.66. Полученные результаты позволяют управлять электрохимическим растворением гипса, миграцией ионов и выщелачиванием токсичных элементов (фтора, фосфатов, стронция), а также контролировать свойства композитов на основе фосфогипса путем регулирования электрохимически модифицированной поверхности микрокристаллов фосфогипса за счет параметров электрообработки (плотность тока 0.15 A/cm<sup>2</sup>, время экспозиции 20-60 мин). Это открывает перспективы для расширения промышленного применения фосфогипса в области производства строительных материалов и снижении экологической нагрузки через замкнутый цикл переработки этого техногенного материала.

V. Yu. Shigaev

## ABOUT THE SUSPENSION EFFECT IN PHOSPHOGYPSUM SAMPLES

*Keywords:* phosphogypsum, hydrogen index, suspension effect, electric current.

The suspension effect (SE) in samples of phosphogypsum, a by-product of phosphorus production, was studied. Laboratory experiments revealed a significant difference in pH values between phosphogypsum-based soil pastes and their filtrates. Spatial differentiation of SE has been established: acidic SE was observed in the initial samples and near the anode zone of the geoelectrochemical device, alkaline SE was recorded in the cathode region. A sharp increase in SE in samples has been experimentally proven when a direct electric current of 0.25 A is applied to samples for 36 minutes: in the anode zone, the absolute values increase by 17 times, in the cathode zone - by 8.5 times. This process is accompanied by a 6.5-fold increase in the mineralization of the aqueous extract, indicating intensive electrochemical dissolution of the gypsum matrix, migration of ionic components ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) into the liquid phase, activation of electrolytic dissociation processes and the formation of new mineral phases (anhydrite in the anode, siderotyl in the cathode zones). The conditions of electrical neutrality of the samples (isoelectric point) at 280 mg/dm<sup>3</sup> decantate mineralization and pH 5.66 have been determined. The results obtained make it possible to control the electrochemical dissolution of gypsum, ion migration and leaching of toxic elements (fluorine, phosphates, strontium), as well as to control the properties of phosphogypsum-based composites by regulating the electrochemically modified surface of phosphogypsum microcrystals due to the parameters electrical treatment (current density 0.15 A/cm<sup>2</sup>, exposure time 20-60 min). This opens up prospects for expanding the industrial use of phosphogypsum in the production of building materials and reducing the environmental burden through a closed cycle of processing this man-made material.

### Введение

В работах [1, 2, 3], объединенных общей тематикой, рассматриваются электрохимические и электрохимические явления, протекающие в образцах фосфогипса под действием постоянного электрического тока. Однако в этих работах практически не упоминается супензионный эффект (СЭ), игнорирование которого может привести к ошибкам в определении окислительно-восстановительных характеристик образцов. Это связано с ограничениями потенциометрического метода определения pH, связанными с различной скоростью диффузии ионов через границу раздела жидкостного соединения и осложняющих, тем самым, использование электрода сравнения с жидкостным контактом. Следствием этого является низкая степень достоверности между физико-

химическими и эксплуатационными характеристиками композитов из фосфогипса [4].

СЭ (ольз-концентрационный эффект, эффект Вигнера) – явление различных значений pH супензии (золя) и выделенного из него ультрафильтрата. Количественно СЭ выражается величиной  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{сusp}} - \text{pH}_{\text{рав.р-ра}}$ . Впервые на него обратили внимание почвоведы G. Wiegner и H. Pallmann [5, 6], которые еще в 1930 г. заметили, что в супензии из положительно заряженных частиц pH выше, чем pH ультрафильтрата ( $\text{pH}_{\text{сusp}} > \text{pH}_{\text{рав.р-ра}}$ ), а в супензии из отрицательно заряженных частиц pH, наблюдается обратный эффект ( $\text{pH}_{\text{сusp}} < \text{pH}_{\text{рав.р-ра}}$ ).

Причину СЭ в конце 30-х годов прошлого века Б.П. Никольский [7] объясняет существованием равновесия Доннана, а позднее (середина 50-х годов)

Г.Р. Кройт [8] – наличием значительного диффузионного потенциала в равновесных системах. По мнению этих специалистов, в равновесных системах в любом случае проявляется однозначная зависимость между знаком заряда дисперсной фазы и знаком СЭ. Между тем, в ряде публикаций [9, 10, 11 и др.] эта зависимость подвергалась сомнению.

Данный вопрос долгое время оставался дискуссионным, однако согласно взглядам современных специалистов направление (знак) СЭ находится в однозначной зависимости от заряда взвешенных частиц, причем при положительном заряде частиц pH супензий больше pH равновесного раствора, а при отрицательном заряде частиц pH супензии меньше pH равновесного раствора. В том случае, когда заряд частиц равен нулю, СЭ отсутствует. При этом величина эффекта зависит от концентрации дисперсных частиц, степени их дисперсности, плотности электрического заряда и концентрации самого электролита [12, 13, 14 и др.]. Из анализа этих публикаций следует, что СЭ достаточно хорошо изучен в глинистых грунтах и веществах коагулянтах. С учетом того, что в фосфогипсе подобного рода исследований не проводилось, усилия в этом направлении представляются автору весьма актуальными.

Здесь особенно важно определить положение фосфогипса в ряду многочисленных дисперсных систем, для которых разработаны экспериментально-теоретические основы формирования СЭ. Этот вопрос решен И.С. Белюченко [15, 16, 17 и др.], который определил фосфогипс, как минеральную дисперсную систему с наличием смеси тонко размолотых частиц коллоидного вещества, распределенных в однородной среде. Эти частицы формируют двойной электрический слой (ДЭС) на контакте минеральной фазы и насыщающего водного флюида и отвечают за интенсивность выделение из образцов фосфогипса электроосмотического фильтрата. Поэтому немаловажной является также информация о минеральном и фазовом составе образцов фосфогипса, который является существенным признаком, обеспечивающим формирование ДЭС за счет массопереноса ионов из твердой фазы в раствор, и определяющим в образцах СЭ. При этом важно иметь в виду, что фосфогипс – синтетическое вещество, физико-химические свойства которого отличаются от совершенно равновесных систем, которыми являются минералы.

При изучении СЭ автором выполнены лабораторные эксперименты как в исходных образцах фосфогипса (до обработки постоянным электрическим током), так и в образцах после воздействия на них электрическим током силой 0.25 А во временном интервале, ограниченном 144 мин.

## Экспериментальная часть

### Методы измерений

Определение pH в образцах фосфогипса проведено на кафедре геофизики ФГБОУ СГУ им. Н.Г. Чернышевского потенциометрическим методом с использованием pH-метра 410-й модели с

термокомпенсацией и комбинированного электрода марки Э 10601/7 (Россия). Там же устанавливалась минерализация водных вытяжек из образцов, путем пересчета значений их удельной электропроводности, измеренной кондуктометром Hanna DIST – 4 (Германия) в значения минерализации. Определение фазового состава образцов выполнено с помощью рентгенофазового анализа в лаборатории кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ СГУ им. Н.Г. Чернышевского на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3,0» (Россия). При фазовой интерпретации использована порошковая картотека – Powder Diffraction File, Inorganic (США). Количественный химический анализ водной вытяжки осуществлен на кафедре аналитической химии и химической экологии ФГБОУ СГУ им. Н.Г. Чернышевского на жидкостном хроматографе «Beckman Coulter» (США). Элементный состав образцов проведен специалистами кафедры физической химии ФГБОУ СГУ им. Н.Г. Чернышевского на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-720 SHIMADZU (Германия).

Для экспериментов были отобраны образцы фосфогипса АО «Апатит» (г. Балаково Саратовской обл.), физико-химические характеристики которых достаточно подробно описаны в работе [3]. Набольший интерес представляют результаты рентгенофазового анализа, согласно которым фазовый состав исходных образцов на 84–85% выполнен гипсом ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), целестином ( $\text{SrSO}_4$ ) ≈ 2–3%, а также аморфной фазой ≈ 12–14%. Последняя представлена, по-видимому, солями Ca, Sr, Ba, Ce, Fe, K, Nd, Cu, концентрация которых в водной вытяжке исходного образца приводится в табл. 1.

**Таблица 1 - Содержание солей в исходных образцах фосфогипса**

**Table 1 - Salt content in the initial phosphogypsum samples**

Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Результаты анализа
Сульфаты	$1168 \pm 175$
Кальций	$601 \pm 66$
Гидрокарбонаты	$57.4 \pm 6.3$
Фосфаты	$45 \pm 5$
Хлориды	<10.0

Из анализа табличных данных следует, что в жидкой фазе преобладают сульфаты (62%) и ионы кальция (32%), которые потенциально могли бы значительно повлиять на результаты pH-измерений. Подчиненное значение имеют гидрокарбонаты (3%), фосфаты (2,5%) и хлориды (0,5%), влияние которых на окислительно-восстановительную характеристику образцов, по-видимому, является незначительным. К тому же в образцах присутствуют незначительные остатки фосфорной, фтороводородной, кремнефтористоводородной кислот, формирующих их кислые свойства [4].

В ходе экспериментов измерен рН исходных образцов фосфогипса в приготовленной почвенной пасте ( $\text{рH}_n$ ) и отфильтрованной суспензии ( $\text{рH}_\phi$ ), активность водородных ионов в которых во многом зависит от способа приготовления [9]. Способ определения рН в почвенных пастах (суспензиях), насыщенных водой, получил широкое распространение как у нас в стране, так и за рубежом [18, 19, 20 и др.]. При приготовлении паст в почву (горную породу) добавляют наименьшее количество воды, которое позволяет получить фильтрат с помощью обычного оборудования, а легкорастворимые соли извлекают разными объемами дистиллированной воды для каждой анализируемой горной породы (почвы) в зависимости от ее водоудерживающей способности.

Основным достоинством способа почвенных паст является использование минимального количества воды в 2–7 раз меньше массы породы, не нарушающее химическое равновесие горных пород в природных условиях [21, 22]. Недостатками способа являются: относительная трудоемкость, длительное время приготовления образцов (4–6 часов), визуальный контроль насыщения дистиллированной водой образца большой массы.

Заметим, что увеличение разбавления ведет к повышению рН. Например, рН при соотношении порода/вода, равном 1:1, как правило, ниже, чем при соотношении, равном 1:5 [23]. Это позволяет считать разбавление 1:1 лишенным искусственного завышения рН в ходе подготовки проб и наиболее предпочтительным при изучении суспензионного эффекта.

При добавлении дистиллированной воды в образец помимо растворения солей происходит растворение минеральной части горной породы (почвы). Минералы не растворяются как целостная система, процесс растворения идет поэтапно, в зависимости от стойкости минералов к воде. Анализ химического состава водной вытяжки из минералов представляет собой усредненный состав всех минеральных включений, содержащихся в исследуемом образце [24].

Физико-химическое равновесие в суспензиях (пастах) зависит в основном от минерального состава горных пород (почв), например, значения рН возрастают от 0,03 до 0,19 с увеличением концентрации и степени дисперсности частиц [21]. Направление СЭ совпадает со знаком заряда частиц минералов. На величину эффекта влияет ряд факторов. Например, СЭ увеличивает рост дисперсности и удельной поверхности твердой фазы горной породы, рост концентрации электролита, который приводит к сжатию ДЭС и снижению СЭ. Весомыми являются и кислотно-щелочные свойства дисперсных частиц. Так, гидроксид  $\text{Fe}^{3+}$  с основными свойствами сдвигает эффект в щелочную область, а сульфат  $\text{Cu}^{2+}$  с кислыми свойствами – в кислую [23].

Приготовление пасты из исходных образцов включало: механическое измельчение макроагрегатов фосфогипса в каменной ступке из инертного материала; просеивание измельченных проб с использованием набора сит с целью

выделения фракции размером не более 2 мм и их квартование; дальнейшее измельчение отквартованных навесок и их ситование до фракции не более 0,05 мм; насыщение мелкоразмерной фракции массой 300 г дистиллированной водой ( $\text{рH}=6,5$ ) в отношении 1:1 и тщательное перемешивание.

Приготовленная паста помещалась на 60 мин в стеклянный сосуд до установления равновесного состояния между раствором электролита и осадком водонасыщенного фосфогипса. За это время происходит стабилизация минерализации ( $M$ ) электролита на уровне 230  $\text{мг}/\text{дм}^3$ , что, по-видимому, обусловлено быстрым (время до одной мин) растворением легкорастворимых солей  $\text{Ca}$  [25]. Эксперимент по определению минерализации электролита заключался в измерении его электропроводности  $\sigma$  ( $\text{мС/см}$ ) в растворах, приготовленных из стандартных образцов известной  $M$  (стандартные образцы общей минерализации воды ГОСТ 9283-2008). Результаты измерений в стандартных образцах представлены на рис. 1.

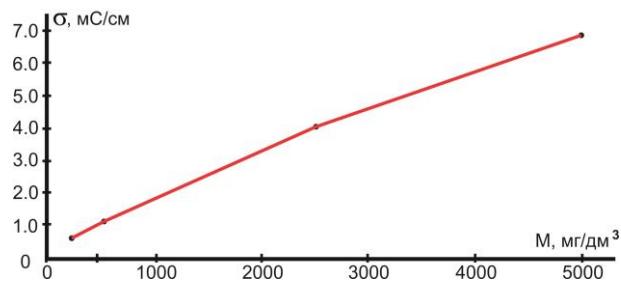


Рис. 1 – Зависимость электропроводности электролита от минерализации стандартных образцов общей минерализации воды

Fig. 1 – Dependence of electrolyte electrical conductivity on the mineralization of standard samples of total water mineralization

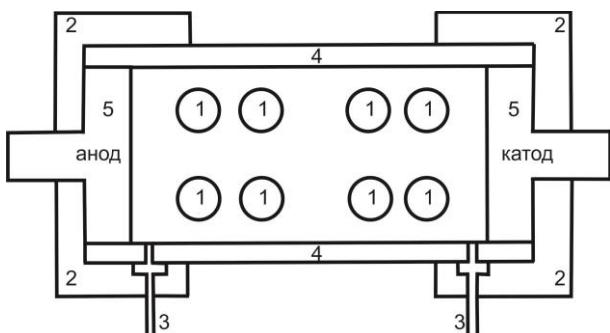
Из графика видно, что зависимость  $\sigma(M)$  близка к линейной, она с высокой степенью достоверности аппроксимируется прямой с уравнением  $y=0,0013x+0,4616$  (величина достоверности аппроксимации  $R^2=0,99$ ). При этом линейный характер зависимости подтверждает применимость кондуктометрического метода для точного определения минерализации в диапазоне 0–1500  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . Ненулевое значение свободного члена (0,4616) отражает вклад собственной проводимости дистиллированной воды и ионных примесей ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) в стеклянной посуде.

Значение крутизны наклона (0,0013) характеризует среднюю подвижность ионов в системе  $\text{Ca}^{2+}$  –  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}^+$  –  $\text{OH}^-$ . Отклонение от идеальной линейности при  $M>1000$   $\text{мг}/\text{дм}^3$  свидетельствует о начале межионных взаимодействий при высоких концентрациях солей в растворе. При этом происходит образование ионных пар из-за уменьшения среднего расстояния между ионами, что усиливает их электростатическое притяжение (по закону Кулона).

Полученная зависимость стала ключевым инструментом для корректного пересчета измеренной проводимости в значения минерализации, количественной оценки интенсивности электрохимического растворения гипсовой матрицы образцов и расчета баланса ионных компонентов в системе при интерпретации супензионного эффекта. Полученная калибровочная кривая обеспечила получение экспериментальных данных с высокой степенью достоверности и позволила выявить закономерности электрохимического поведения фосфогипса (ионный перенос, окислительно-восстановительные реакции и трансформацию структуры), что особенно важно для разработки технологий его переработки.

После определения минерализации декантат сливался и отстаивался в течение 30 сут. в стеклянном сосуде с притертой пробкой, а затем проходил двойное фильтрование с использованием фильтровальной бумаги для последующего измерения в нем СЭ.

В дальнейшем водонасыщенная навеска помещалась в запатентованное геоэлектрохимическое устройство (рис. 2) объемом 255 см<sup>3</sup>, состоящее из полого цилиндрического корпуса из пластмассы и угольных электродов, закрепленных с торцов крышками из диэлектрика с каналами для отвода фильтрата и газов [26].



**Рис. 2 – Геоэлектрохимическое устройство для проведения измерений физико-химических параметров фосфогипса. Условные обозначения: 1 – технологические отверстия для отбора проб и проведения дополнительных измерений; 2 – пластмассовые крышки; 3 – каналы для отвода жидкых и газообразных флюидов; 4 – пластмассовый корпус; 5 – графитовые электроды**

**Fig. 2 – Geoelectrochemical device for measuring the physicochemical parameters of phosphogypsum. Legend: 1 – technological holes for sampling and additional measurements; 2 – plastic covers; 3 – channels for draining liquid and gaseous fluids; 4 – plastic housing; 5 – graphite electrodes**

Из рисунка видно, что в корпусе имеются четыре пары технологических отверстий для измерения физико-химических параметров в исследуемых образцах по всей длине устройства. Во избежание окисляющего воздействия атмосферного воздуха на результаты измерений технологические отверстия

плотно закрывались крышками из инертного материала. На электроды подавался постоянный электрический ток силой 0.25 А (плотность тока составляла 0.15 А/см<sup>2</sup>) с источника питания Б5-50 в режиме стабилизации тока. Время воздействия тока составляло 12, 36, 48, 72, 92, 144 мин. После чего для расчета СЭ проводились последовательные измерения pH пасты в приэлектродных участках устройства и в супензии, отстоявшейся 30 сут. в стеклянном сосуде с притертой пробкой и прошедшей затем двойное фильтрование.

Интересно, что при пропускании тока наблюдается рост минерализации электролита со временем. Так только за первую минуту электрообработки она уже составила 1085 мг/дм<sup>3</sup>, после чего за 20 мин увеличилась до 1420 мг/дм<sup>3</sup> и достигла наивысшего значения в 1510 мг/дм<sup>3</sup> за 40 мин [25].

Кроме того, после пропускания электрического тока в пасте зафиксированы фазовые изменения на электродах [3]. Например, на аноде доминирующей фазой по-прежнему остался гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ≈ 57–68%. Обнаружен отсутствующий в исходном образце ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ) ≈ 30–40%, а также возможные следы целестина  $\text{SrSO}_4$  ≈ 2–3%. На катоде доминирующая фаза также представлена гипсом ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ≈ 75–80%. Определен, ранее не найденный в исходном образце сидеротил ( $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ≈ 10%, а также аморфная фаза ≈ 10–15%.

#### Метрологическое обеспечение

На лабораторные эксперименты отобраны 12 образцов фосфогипса, при определении pH которых проводилось не менее пяти параллельных измерений pH. В ходе измерений стандартное отклонение ( $\sigma$ ) не превышало  $\pm 0.05$  ед. pH, pH-метр (модель 410) калибровался с использованием стандартных буферных растворов (pH 4.01, 7.01, 9.21) перед каждым сеансом измерений.

При определении минерализации водных вытяжек количество измерений составляло три повторности для каждого образца. Относительная погрешность кондуктометрических измерений составила  $\pm 2\%$ . Калибровка прибора Hanna DIST-4 проведена по стандартным образцам минерализации (ГСО 9283-2008).

Число сканирований в ходе рентгенофазового анализа составляло три сканирования на образец для исключения ложных сигналов или искажения дифракционной картины, не связанных с реальной кристаллической структурой образца фосфогипса (артефактов). Ошибка определения фазового состава рентгеновским дифрактометром «ДРОН-3,0» –  $\pm 1.5\%$ .

При проведении электрообработки образцов опыты с электрическим током (0.25 А) проводились в трех повторностях. Погрешность силы тока источника Б5-50:  $\pm 0.01$  А. Погрешность экспозиции временных интервалов:  $-\pm 5$  с.

Для всех измеренных значений рассчитывались: среднее арифметическое, стандартное отклонение

( $\sigma$ ), а также доверительный интервал (при  $P = 0.95$ ). Зависимости (например,  $\Delta pH$  от минерализации) аппроксимировались методом наименьших квадратов. Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) для представленных графиков составил  $\geq 0.98$ .

При проведении лабораторных экспериментов проведен контроль систематических погрешностей, в ходе которого проведен: учет влияния температуры: Все измерения pH проводились с использованием термокомпенсатора; устранение эффекта памяти комбинированных электродов, которые промывались дистиллированной водой после каждого измерения и высушивались фильтровальной бумагой.

Метрологическое обеспечение исследования образцов фосфогипса обеспечило высокую достоверность результатов за счет пятикратных измерений pH ( $\sigma \leq 0.05$ ) с трехточечной калибровкой и трехкратных определений минерализации (погрешность  $\pm 2\%$ ). Тройное сканирование образцов на дифрактометре исключило артефакты при погрешности определения фаз 1.5%. По мнению автора, ключевым достоинством такого подхода является оптимальное сочетание точности и эффективности: трехкратные повторности электрохимических экспериментов (ток  $0.25 \pm 0.01$  А, время  $\pm 5$  с) обеспечили воспроизводимость без избыточных затрат. Статистическая обработка включала: расчет доверительных интервалов ( $P=0.95$ ), метод наименьших квадратов ( $R^2 \geq 0.98$ ) и контроль систематических погрешностей (температура, промывка электродов). Предложенный протокол проведения лабораторных экспериментов позволяет добиться сопоставимости результатов при минимизации временных и материальных затрат.

## Обсуждение результатов

Результаты измерений показали, что в пасте (сuspension) исходного образца  $pH_n = 5.71$ , а в фильтрате  $pH_\phi = 5.55$ . Соответственно  $\Delta pH = pH_n - pH_\phi = 0.16$ . Положительный СЭ здесь обусловлен положительным зарядом дисперсной фазы (поверхность минеральных частиц), сформировавшемся за счет специфической адсорбции потенциалобразующих ионов  $Ca^{2+}$  и  $H^+$ .

При этом в ходе фильтрования ионы  $Ca^{2+}$  и  $H^+$  задерживаются вместе с твердой фазой на фильтровальной бумаге, обеспечивая фильтрату отрицательный заряд из-за наличия в нем анионов  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и др. Интересно, что суспензии гипса при разбавлении практически не меняют pH [27]. Поэтому основной вклад в создание СЭ исходного образца вносят, по видимому, хлориды и сульфаты остальных выявленных по данным рентгенофлуоресцентного анализа металлов - Sr, Ba, Ce, Fe, K, Nd, Cu, подвергшиеся гидролизу в ходе приготовления пасты.

В том, что дисперсная фаза капиллярно-пористого тела исходного образца имеет положительный заряд, автор убедился, воспользовавшись методом определения знака

заряда коллоидных частиц при помощи pH-метра, который предложил еще в 1960 г. Э.Л. Левицкий [10]. Для этого использовалась паста, приготовленная в соотношении фосфогипс/дистиллированная вода, равном 1:5. Отстоявшийся осадок и осветленная жидкость над осадком были разделены путем переливания жидкости в измерительный стакан pH-метра, где измерялось значение pH перелитого раствора ( $pH_{раст}$ ). Далее осадок взмучивался вместе с оставшейся жидкостью, в нем измерялась величина pH пульпы ( $pH_{пул}$ ). По результатам измерений рассчитывался СЭ по формуле  $\Delta pH = pH_{раст} - pH_{пул}$ . Согласно результатам измерений  $pH_{раст}=5.67$ , а  $pH_{пул}=5.59$ , соответственно  $\Delta pH=0.08$ , что говорит о положительном заряде дисперсной фазы в исходном образце.

В ходе измерения СЭ в электрообработанном образце необходимо было учитывать, что с ростом времени пропускания тока усиливается растворение гипса, концентрация порового раствора повышается, а электроосмотический фильтрат выделялся как с прикатодного, так и прианодного участков геоэлектрохимического устройства. Это происходит по причине смены знака поверхностного заряда частиц в капиллярно-пористом теле образца в ходе изменения pH порового раствора, что ведет к кардинальной трансформации ДЭС [28, 29]. Например, при снижении pH, наблюдается смена знака заряда дисперсных частиц с отрицательного на положительный. При этом электроосмотический поток меняет направление движения с катодного, на анодное. Объем выделившегося на электродах электроосмотического фильтрата составляет 3.2 мл, из них на аноде – 2.0 мл и на катоде – 1.2 мл.

Результаты измерений СЭ в электрообработанном образце приводятся в табл. 2.

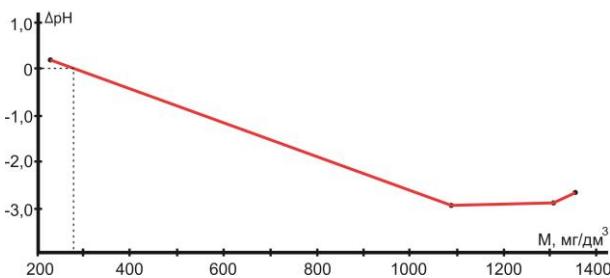
**Таблица 2 - Результаты определения СЭ в образце, обработанном электрическим током (сила тока 0.25 А)**

Время электрообработки (мин)	Участок отбора электроосмотического фильтрата	$pH_n$	$pH_\phi$	$\Delta pH$
12	Прианодный	2.95	5.81	-2.86
	Прианодный (с 12 по 20 мин)	1.97	4.75	-2.78
	Прикатодный (с 18 по 36 мин)	12.5 9	11.2 0	1.39
48	-	-	-	-
72	Прианодный	1.50	4.11	-2.61
92	-	-	-	-
144	-	-	-	-

Из анализа табличных данных следует, что электроосмотический фильтрат выделялся из приэлектродных участков геоэлектрохимического устройства в течение первых 72 мин пропускания электрического тока, с одновременным выделением фильтрата на катоде и аноде с 18 по 20 мин. В дальнейшем этот процесс прекращается из-за защелачивания и закисления приэлектродных участков. Кислый СЭ зафиксирован в прианодной области, а щелочной – в прикатодной.

При этом важно, что рост концентрации электролита при пропускании тока приводит к снижению СЭ благодаря сжатию двойного электрического слоя. На рис. 3 представлена зависимость  $\Delta pH$  от минерализации электролита для исходного и прианодного образцов.

Из графика видно, что в исходном образце дисперсная фаза заряжена положительно, об этом говорят положительные значения СЭ, а в прианодном образце – отрицательно.



**Рис. 3 – Зависимость значений супензионного эффекта от минерализации электролита в образцах фосфогипса**

**Fig. 3 – Dependence of suspension effect values on electrolyte mineralization in phosphogypsum samples**

Положительные значения СЭ указывают на доминирование положительно заряженных частиц в дисперсной фазе, что обусловлено адсорбцией катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $H^+$ ) на поверхности гипса и примесных минералов. Это согласуется с составом фосфогипса, где преобладают сульфаты кальция и остатки кислых компонентов (фосфорная, фтороводородная кислоты).

Отрицательный СЭ свидетельствует о смене знака заряда частиц на отрицательный под действием электрического тока. Это связано с окислением воды и образованием  $H^+$  на аноде, а также с миграцией анионов ( $SO_4^{2-}$ ) к аноду и их адсорбцией на частицах дисперсной фазы. Эти частицы представлены:

- гипсом, где кристаллические дефекты (ступени, края) создают участки с нескомпенсированным зарядом;

- ангидритом, обладающим более высокой плотностью поверхностных зарядов из-за отсутствия гидратной оболочки;

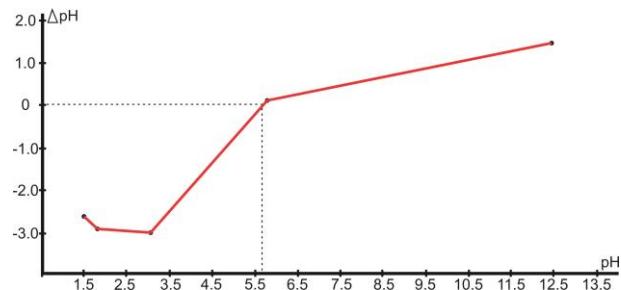
- примесной фазой (оксигидроксиды металлов ( $Fe$ ,  $Al$ ), присутствующие в аморфной составляющей, которые особенно активны в адсорбции за счет переменной валентности).

Рост минерализации (до 1085 мг/дм<sup>3</sup>) усиливает диссоциацию солей, увеличивая концентрацию

ионов в растворе и сжимая двойной электрический слой (ДЭС), что снижает абсолютное значение СЭ. Смена знака СЭ происходит при минерализации около 280 мг/дм<sup>3</sup>, а максимальный по абсолютной величине СЭ достигается при минерализации, равной 1085 мг/дм<sup>3</sup>. По всей видимости, именно эта минерализация предопределяет наибольший вклад противоионов ДЭС в формирование ионного состава электролита. Исходя из этого, для рассмотренной зависимости, изоэлектрическая точка, в которой СЭ не существует, имеет координату (0;280).

При этом точка нулевого заряда соответствует балансу между адсорбированными катионами и анионами. Ее положение подтверждает, что даже в слабокислой среде ( $pH=5.66$ ) фосфогипс сохраняет тенденцию к положительному заряду без внешнего воздействия.

Интересной, на взгляд автора, является зависимость  $\Delta pH$  от  $pH$  пасты из образцов фосфогипса (рис. 4).



**Рис. 4 – Зависимость значений супензионного эффекта от pH почвенной пасты из образцов фосфогипса**

**Fig. 4 – Dependence of suspension effect values on the pH of soil paste from phosphogypsum samples**

Из графика видно, что значения СЭ минимальны при значениях  $pH=2.95$ , а изоэлектрическая точка имеет координату (0;5.66). Положение изоэлектрической точки в кислой области указывает на преобладание в ионном составе пасты адсорбированных анионов. Изоэлектрическая точка при  $pH=5.66$  соответствует минимальной электрофоретической подвижности частиц и максимальной коагуляционной устойчивости системы.

При  $pH>5.66$  положительный СЭ ( $\Delta pH>0$ ) обусловлен специфической адсорбцией катионов  $Ca^{2+}$  и  $H^+$  на поверхности гипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

Доминирование катионной адсорбции связано с кристаллохимическими особенностями гипса – наличием аквакомплексов  $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$  на гранях плоскости в кристаллической решётке гипса (010), обеспечивающих отрицательный заряд поверхности.

Резкое изменение знака СЭ при  $pH<5.66$  ( $\Delta pH<0$ ) объясняется:

- 1) протонированием поверхностных гидроксильных групп ( $>S-OH + H^+ \rightarrow >S-OH_2^+$ );
- 2) преобладанием анионной адсорбции  $SO_4^{2-}$  на дефектных участках кристаллической решётки;
- 3) образованием поверхностных комплексов типа  $\equiv CaSO_4$ .

Полученные данные имеют важное прикладное значение для управления электрохимическим растворением фосфогипса, позволяя оптимизировать параметры плотности тока и времени электрообработки ( $j=0.15 \text{ A}/\text{см}^2$ ,  $t=20-60 \text{ мин}$ ) для направленного синтеза целевых фаз (ангидрит, сидеротил).

## Заключение

Представленные результаты создают научную основу для разработки эффективных технологий переработки фосфогипса методом контролируемого электрохимического растворения. Установленные зависимости между pH среды, поверхностным зарядом частиц и минерализацией раствора позволяют прогнозировать кинетику растворения гипсовой матрицы и миграцию ионных компонентов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), а также контролировать выделение сопутствующих элементов (Sr, F, P).

Оптимизированные параметры электрообработки - плотность тока  $0.15 \text{ A}/\text{см}^2$  и время экспозиции 20–60 мин – обеспечивают селективное образование целевых фаз: в анодной зоне происходит дегидратация гипса с образованием ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) за счет окисления воды и снижения pH до 1.5–2.0, тогда как в катодной области при плотности тока  $0.15 \text{ A}/\text{см}^2$  преобладает формирование сидеротила ( $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) благодаря восстановлению воды и повышению pH до 11–12. Такие условия обработки гарантируют полное протекание целевых реакций при минимальных энергозатратах и высокой стабильности полученных фаз.

Получаемые продукты имеют значительную промышленную ценность: ангидрит используется для производства строительных материалов с повышенной водостойкостью, а сидеротил служит потенциальным источником железа для сельского хозяйства. Одновременно процесс электрообработки обеспечивает экологическую безопасность за счет ориентированной иммобилизации до 80% фтора и 60% стронция, а также нейтрализации кислотности отходов до pH 5.5–7.0.

Исследование суспензионного эффекта в фосфогипсе имеет ключевое значение для понимания электрохимических процессов, происходящих при его переработке. Учет СЭ позволяет избежать ошибок в определении окислительно-восстановительных характеристик образцов, что особенно важно для разработки методик управления миграцией ионов и выщелачиванием токсичных элементов (фтора, фосфатов, стронция). Кроме того, понимание механизмов СЭ открывает новые возможности для контроля свойств композитов на основе фосфогипса, что способствует расширению его промышленного применения и снижению экологической нагрузки.

Результаты лабораторных экспериментов позволяют обеспечить эффективную переработку фосфогипса по ряду количественных показателей. Например, по данным рентгенофазового анализа (исходный состав: 84–85% гипса), процентном балансе продуктов обработки (ангидрит + сидеротил

+ растворенные компоненты) и динамике минерализации водной фазы (рост с 230 до  $1510 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) максимальный уровень преобразования исходного материала достигает 85±3%.

При этом факторами, ограничивающими полную утилизацию фосфогипса, являются присутствие инертной аморфной фазы (12–14%), образование промежуточных соединений и технологические потери при фильтрации. Эти данные хорошо согласуются с ранее опубликованной информацией для аналогичных систем [30, 31].

Перспективы повышения эффективности электрообработки образцов фосфогипса заключаются в предварительной сепарации аморфной фазы, модификации режимов электрообработки и использование каталитических добавок (металлических катализаторов, комплексообразователей, углеродных материалов и др.). Полученные результаты особенно актуальны для регионов с развитой химической промышленностью, где накоплены значительные объемы фосфогипсовых отвалов.

## Литература

1. И.А. Меренов, В.Ю. Шигаев, А.Е. Хохлов. *Наука России: цели и задачи: сб. науч. тр. по материалам VI Междунар. науч.-практ. конф.*, (Екатеринбург, Россия, 10 декабря, 2017). НИЦ «Л-Журнал», 2017. С. 52-55. DOI:10.18411/sr-10-12-2017-12.
2. В.Ю. Шигаев, Д.А. Шелепов, И.А. Меренов, *Недропользование XXI век*, 2, 154–159 (2019).
3. В.Ю. Шигаев, Д.А. Шелепов, А.Е. Хохлов, И.А. Меренов, *Геэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*, 2, 75–85 (2021). DOI:10.31857/S0869780921020090.
4. М.Г. Игленкова, А.А. Родина, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина, *Изв. Сарат. ун-та, Сер. Химия. Биол. Экол.*, 12, 3, 45–47 (2012).
5. G. Wiegner, *Kolloid-Zeitschrift*, 51, 49–60 (1930).
6. H. Pallmann, *Kolloidchemische Beihefte*, 30, 334–405 (1930).
7. Б.П. Никольский, *Почвоведение*, 9, 138–143 (1939).
8. Г.Р. Кройт, *Наука о коллоидах*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1955. 538 с.
9. Р.В. Войцеховский, А.М. Вовненко, *Коллоидный журнал*, 20, 6, 697–704 (1958).
10. Э.А. Левицкий, *Коллоидный журнал*, 22, 3, 382–383 (1960).
11. Ю.М. Чернобережский, Л.Н. Кулемина, Л.И. Воина, *Коллоидный журнал*, 31, 1, 154–155 (1969).
12. В.А. Королев, *Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение*, КДУ Добросвет, Москва, 2023. 498 с.
13. M.S. Nasser, A.E. James, *Journal of Engineering Science and Technology*, 4, 4, 430–446 (2009).
14. N.N. Rulyov, O. Kravchenko, F. Concha, *Journal of Metallic Material Research*, 1, 1, 9–13 (2018). DOI:10.30564/jmmr.v1i1.411.
15. И.С. Белоценко, Экол. *Вестник Сев. Кавказа*, 4, 2, 144–147 (2008).
16. И.С. Белоценко, *Науч. журн. КубГАУ*, 93, 9, 1–23 (2013).
17. И.С. Белоценко, *Науч. журн. КубГАУ*, 101, 7, 1–21 (2014).

18. Д.И. Бережнов, В.Б. Пименов, К.Е. Стекольников, Е.С. Гасанова, *Вестн. Воронеж. гос. аграрн. ун-та*, **3**, 70, 77–92 (2021). DOI:10.53914/issn2071-2243\_2021\_3\_77.
19. В.В. Попов, *Почвы и окружающая среда*, **3**, 1, 1–13 (2019).
20. H. Zhang, J. Schroder, J.J. Pittman, J.J. Wang, *Soil Scie. Soci. Amer. Journ.*, **69**, 4, 1146–1151 (2005).
21. Л.А. Воробьева, Д.В. Ладонин, О.В. Лопухина, Т.А. Рудакова, А.В. Кирюшин, *Химический анализ почв. Вопросы и ответы*, Изд-во МГУ, Москва, 2012. 186 с.
22. В.В. Попов, Дисс. канд. биол. наук, Ин-т почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, 2019. 177 с.
23. F. Aboukila, F. Abdelaty, *Alexandria sci. exchange journ.*, **38**, 4, 723–732 (2017).
24. В.П. Мельников, В.Ю. Прокофьев, Н.Н. Шатагин, *Термобарогеохимия*, Акад. проект, Москва, 2008. 221 с.
25. В.Ю. Шигаев, *Материалы Всерос. научно-практ. конф. Геологические науки – 2021*, (Саратов, Россия, 2–3 декабря 2021). Техно-Декор, 2021. С. 34–36.
26. Пат. РФ 47365 (2005).
27. Ф. Маршак, *Кolloidnyj zhurnal*, **12**, 1, 41–49 (1950).
28. Н.В. Голованева, Дисс. канд. техн. наук, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015. 156 с.
29. В.А. Королев, Д.С. Нестеров, *Инженерная геология*, **4**, 50–60 (2017).
30. И.Л. Олейник, Дисс. канд. техн. наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, 2021. 112 с.
31. H. Tayibi, M. Choura, F.A. López, F.J. Alguacil, A. López-Delgado, *Journal of Environmental Management*, **90**, 8, 2377–2386 (2009). DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.03.007.
10. E.A. Levitsky, *Colloid Journal*, **22**, 3, 382–383 (1960).
11. Y.M. Chernoberezhsky, L.N. Kulemina, L.I. Voina, *Colloid Journal*, **31**, 1, 154–155 (1969).
12. V.A. Korolev, *Theory of Electrosurface Phenomena in Soils and Their Application*, KDU Dobrosvet, Moscow, 2023. 498 p.
13. M.S. Nasser, A.E. James, *Journal of Engineering Science and Technology*, **4**, 4, 430–446 (2009).
14. N.N. Rulyov, O. Kravtchenko, F. Concha, *Journal of Metallic Material Research*, **1**, 1, 9–13 (2018). DOI:10.30564/jmmr.v1i1.411
15. I.S. Belyuchenko, *Ecological Bulletin of the North Caucasus*, **4**, 2, 144–147 (2008).
16. I.S. Belyuchenko, *Scientific Journal of Kuban State Agrarian University*, **93**, 9, 1–23 (2013).
17. I.S. Belyuchenko, *Scientific Journal of Kuban State Agrarian University*, **101**, 7, 1–21 (2014).
18. D.I. Berezhnov, V.B. Pimenov, K.E. Stekolnikov, E.S. Gasanova, *Bulletin of Voronezh State Agrarian University*, **3**, 70, 77–92 (2021). DOI:10.53914/issn2071-2243\_2021\_3\_77
19. V.V. Popov, *Soils and the Environment*, **3**, 1, 1–13 (2019).
20. H. Zhang, J. Schroder, J.J. Pittman, J.J. Wang, *Soil Scie. Soci. Amer. Journ.*, **69**, 4, 1146–1151 (2005).
21. L.A. Vorobyova, D.V. Ladonin, O.V. Lopukhina, T.A. Rudakova, A.V. Kiryushin, *Chemical Analysis of Soils. Questions and Answers*, Moscow State University Press, Moscow, 2012. 186 p.
22. V.V. Popov, Dissertation for the degree of Candidate of Biological Sciences, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2019. 177 pp.
23. F. Aboukila, F. Abdelaty, *Alexandria sci. exchange journ.*, **38**, 4, 723–732 (2017).
24. V.P. Melnikov, V.Yu. Prokofiev, N.N. Shatagin, *Thermobarogeochemistry*, Acad. project, Moscow, 2008. 221 p.
25. V.Yu. Shigaev, *Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference Geological Sciences – 2021*, (Саратов, Россия, December 2–3, 2021). Techno-Decor, 2021. pp. 34–36.
26. Patent of the Russian Federation 47365 (2005).
27. F. Marshak, *Colloid Journal*, **12**, 1, 41–49 (1950).
28. N.V. Golovaneva, Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 2015. 156 pp.
29. V.A. Korolev, D.S. Nesterov, *Engineering Geology*, **4**, 50–60 (2017).
30. I.L. Oleynik, Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Saint Petersburg Mining University,” Saint Petersburg, 2021. 112 p.
31. H. Tayibi, M. Choura, F.A. López, F.J. Alguacil, A. López-Delgado, *Journal of Environmental Management*, **90**, 8, 2377–2386 (2009). DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.03.007.

## References

1. I.A. Merenov, V.Yu. Shigaev, A.E. Khokhlov. *Science in Russia: Goals and Objectives: collection of scientific papers based on materials from the VI International Scientific and Practical Conference*, (Yekaterinburg, Russia, December 10, 2017). NIC “L-Journal,” 2017. pp. 52–55. DOI:10.18411/sr-10-12-2017-12
2. V.Yu. Shigaev, D.A. Sheleпов, I.A. Merenov, *Subsurface Use in the 21st Century*, **2**, 154–159 (2019).
3. V.Yu. Shigaev, D.A. Sheleпов, A.E. Khokhlov, I.A. Merenov, *Geoecology. Engineering Geology. Hydrogeology. Geocryology*, **2**, 75–85 (2021). DOI:10.31857/S0869780921020090
4. M.G. Iglenkova, A.A. Rodina, V.A. Reshetov, S.B. Romadenkina, *Izvestiya Saratov University, Series: Chemistry. Biology. Ecology*, **12**, 3, 45–47 (2012).
5. G. Wiegner, *Kolloid-Zeitschrift*, **51**, 49–60 (1930).
6. N. Pallmann, *Kolloidchemische Beihefte*, **30**, 334–405 (1930).
7. B.P. Nikolsky, *Soil Science*, **9**, 138–143 (1939).
8. G.R. Kroit, *The Science of Colloids*, Foreign Literature Publishing House, Moscow, 1955. 538 pp.
9. R.V. Voitsekhovsky, A.M. Vovnenko, *Colloid Journal*, **20**, 6, 697–704 (1958).

© В. Ю. Шигаев – д-р тех. наук, доцент кафедры геофизики, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, vital1969\_08@mail.ru.

© V. Yu. Shigaev – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Geophysics, N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov, Russia, vital1969\_08@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 22.06.25.  
Дата принятия рукописи в печать – 06.10.25.