
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ (ТЕХНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)
ECOLOGICAL SAFETY (TECHNICAL AND CHEMICAL)

УДК 544.72:546.41-226

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОГИПСА К НЕФТЕПРОДУКТАМ

Ю. Н. КОВАЛЬ¹, Л. В. КОНДРАТЬЕВА¹, И. Г. ЕФРЕМОВ¹, П. В. ФАБИНСКИЙ¹, А. А. ШУБИН^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Железногорск

² Сибирский федеральный университет,

Российская Федерация, г. Красноярск

E-mail: a_yulya@inbox.ru

Производство фосфорных удобрений порождает значительные объемы фосфогипса, который часто складывается. На сегодня степень его переработки составляет 2–4 %, и проблема повторного вовлечения остается нерешенной. Статья освещает вопросы вторичного вовлечения фосфогипса в технологический процесс и исследования сорбционных свойств фосфогипса в отношении нефтепродуктов. Проведены анализы и получены характеристики, влияющие на сорбционные свойства материала, также рассмотрена возможность его применения в целях ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Представлены результаты физико-химических исследований фосфогипса и анализ фосфогипса на его сорбционную эффективность по отношению к дизельному топливу.

Ключевые слова: фосфогипс, сорбция, нефтепродукты, насыпная плотность, физико-химические особенности фосфогипса, экологическая безопасность.

ADSORPTION PROPERTIES OF PHOSPHOGYPSUM TO OIL PRODUCTS

Yu. N. KOVAL¹, L. V. KONDRATIEVA¹, I. G. EFREMOV¹, P. V. FABINSKI¹, A. A. SHUBIN^{1,2}

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian Fire
and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia,

Russian Federation, Zheleznogorsk

Siberian Federal University,

Russian Federation, Krasnoyarsk

E-mail: a_yulya@inbox.ru

The production of phosphorus fertilizers generates significant volumes of phosphogypsum, which is often stored. Today, the degree of its processing is 2-4 %, and the problem of re-involvement remains unresolved. The article highlights the issues of secondary involvement of phosphogypsum in the technological process and studies of the sorption properties of phosphogypsum in relation to petroleum products. Analyses were carried out and characteristics affecting the sorption properties of the material were obtained, and the possibility of its use in order to eliminate oil and petroleum product spills was also considered. The results of physical and chemical studies of phosphogypsum and analysis of phosphogypsum for its sorption efficiency in relation to diesel fuel are presented.

Key words: phosphogypsum, sorption, petroleum products, bulk density, physical and chemical properties of phosphogypsum, environmental safety.

Введение

Фосфогипс – продукт, образующийся при переработке фосфорита и апатитов в производстве фосфорной кислоты. Накопленные запасы фосфогипса в отвалах предприятий России и Белоруссии огромны ~ 140 млн. т,

которые складываются на территории заводов. Вопросы утилизации фосфогипса обсуждаются и рассматриваются со второй половины прошлого века. На сегодня степень его переработки составляет 2–4 %, и проблема повторного вовлечения остается нерешенной [1]. Фосфогипс можно рассматривать как ресурс с весьма широкой сферой применения, в связи с чем

является актуальным поиск новых областей его использования.

Вследствие переноса загрязняющих веществ с флювиальными потоками хранилища фосфогипса меняют геохимическую обстановку в ландшафте и прилегающих к отвалу территорий. Это проявляется в изменении физико-химических характеристик почвы и водных объектов, аккумуляции загрязняющих веществ в компонентах природной среды [2]. Влияние фосфогипса на почвенный покров сказывается, в основном, на состоянии поверхности горизонта почв [3, 4].

Фосфогипс является многокомпонентным химическим соединением, в котором кроме макроэлементов (кальций, сера и фосфор) содержится около 1,5 % микроэлементов. Фосфогипс содержит примеси неорганических и органических соединений, водорастворимых и водонерастворимых, адсорбированных на поверхности и встроенных в кристаллическую решетку кристаллов. Среднее содержание фторидов в фосфогипсе в зависимости от исходного сырья составляет 0,05–0,4 % [1, 5].

Необходимо отметить, что экологические аспекты использования фосфогипса немаловажны, так как недостатком фосфогипса является возможность наличия в его составе тяжелых металлов и радионуклидов. Главной опасностью использования материала хранилищ фосфогипса исследователи называют повышенную радиоактивность. Для его использования необходима очистка от радиоактивных веществ, которая основана на выщелачивании радионуклидов органическими экстрагентами [6].

Перспективным направлением утилизации фосфогипса является строительная индустрия, где он может использоваться вместо природного гипса. Также фосфогипс целесообразно использовать при производстве гипсовых вяжущих и изделий на их основе, в цементной промышленности и в кирпичном производстве [7]. Исследование [8] показывает, что фосфогипс совместно с гашёной известью и золой может быть использован в качестве материала основания дороги. Использование фосфогипса в дорожном строительстве решает проблему утилизации этого отхода, является эффективным и экономически выгодным [9].

Таким образом, несмотря на реально имеющее место, перспективы внедрения фосфогипса в российскую промышленность остается скорее теоретическим. В перспективе применение фосфогипса может быть расширено по мере изучения его физико-химических свойств. Исследование и модификация по-

верхности, пористости данного материала предопределяет разработку новой технологии применения фосфогипса в качестве сорбента.

Цель исследования – изучение сорбционных свойств фосфогипса и рассмотрение его в качестве сорбента нефтепродуктов.

Задачи: 1. проведение физико-химического исследования фосфогипса; 2. рассмотрение фосфогипса в качестве сорбента нефтепродуктов; 3. поиск новых направлений по повторному использованию фосфогипса.

Сорбционные свойства фосфогипса исследовались на трех образцах, полученных от разных предприятий:

Образец № 1. Ставропольский край, г. Невинномысск. Фосфогипс нейтрализованный (ТУ 20.13.41-018-56937109-2019).

Образец № 2. Ленинградская область г. Кингисепп. Фосфогипс для сельского хозяйства (ТУ 20.13.41-115-00203766-2017).

Образец № 3. Краснодарский край, г. Белореченск. Фосфогипс для сельского хозяйства (ТУ 20.13.41-115-00203766-2017).

Материалы и методы

В России крупнейшими холдингами в производстве минеральных удобрений являются «ЕвроХим», «УралХим» и «Апатит». В данном исследовании нами были взяты три образца фосфогипса от различных предприятий, входящих в холдинг АО «Минерально-химическая компания ЕвроХим».

Для подтверждения безопасности исследуемых объектов было проведено измерение суммарной α - и β -радиоактивности образцов фосфогипса с использованием установки спектротрической СКС-99 «СПУТНИК». Суммарная α - и β -радиоактивность для исследуемых сорбентов не отличается друг от друга и для всех трех образцов, независимо от предприятия, составляет по α -излучению 0,035 Бк/кг, а по β -излучению 7,69 Бк/кг, что соответствует значению ПДК [10].

Измерение фракционного состава проводили на лазерном анализаторе размера частиц «Bettersizer ST». Результаты измерений фракционного состава показали, что наименьший средний размер частиц 17 мкм имеет образец № 3, а наибольший средний размер частиц 469 мкм у образца № 2. Образец № 1 имеет средний размер частиц 102 мкм (рис. 1).

Анализ микроструктуры образцов фосфогипса позволяет сделать вывод о подобию морфологии частиц – пластинчатые частицы разные по размеру (рис. 2).

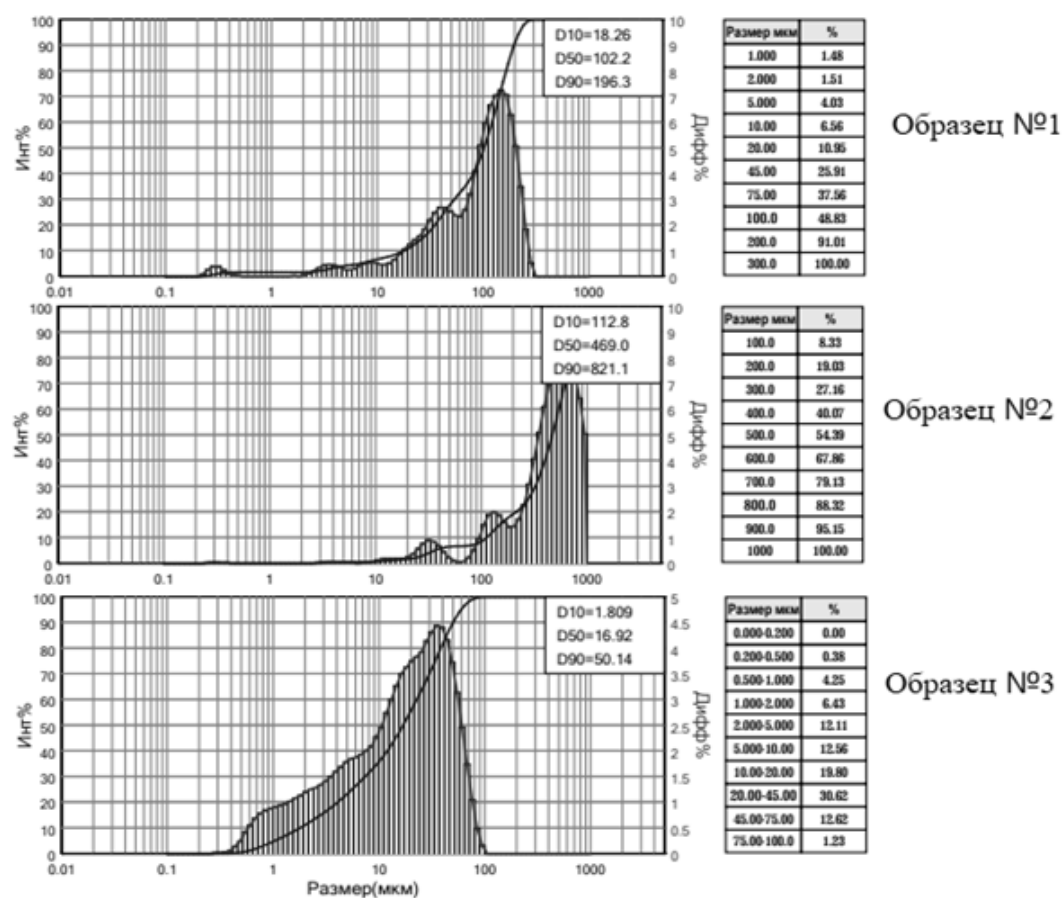


Рис. 1. Фракционный состав образцов фосфогипса

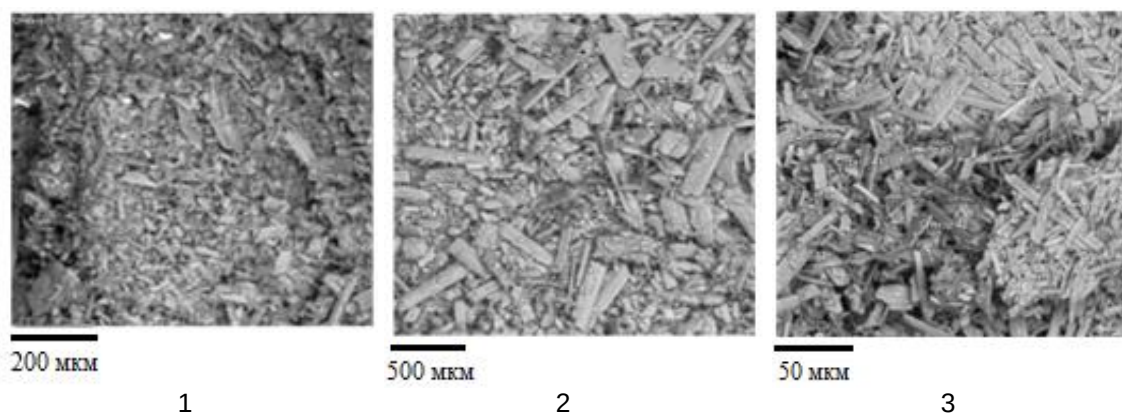


Рис. 2. Микроструктуры образцов фосфогипса 1, 2 и 3

Опытная проверка поглощительных свойств образцов фосфогипса проводилась в несколько этапов и заключалась в определении насыпной плотности, pH водного раствора и коэффициента сорбции.

Оценку насыпной плотности проводили в нескольких параллелях. По измерениям насыпной плотности рассчитывалось среднее значение и доверительный интервал. Также проводили оценку насыпной плотности после вибрационного уплотнения и при принудительном уплотнении (таблица).

Таблица. Результаты измерений насыпной плотности исследуемых образцов фосфогипса

№ образца фосфогипса	Плотность насыпная $\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	Плотность насыпная после вибрационного уплотнения, $\rho_{\text{ву}}$, г/см ³	Плотность насыпная после принудительного уплотнения, $\rho_{\text{упл}}$, г/см ³
1	0.86±0.02	1.14±0.03	1.18±0.04
2	0.55±0.02	0.82±0.04	0.90±0.04
3	0.65±0.02	0.96±0.04	1.08±0.04

Два из трех образцов фосфогипса имеют при уплотнении насыпную плотность больше, чем плотность воды, поэтому при попадании в воду они быстро погружаются на дно. Это предопределило невозможность использования немодифицированных материалов из фосфогипса в качестве сорбентов легких фракций нефтепродуктов при их разливе на поверхности воды, т.к. они неспособны находиться на границе раздела фаз «вода-углеводород».

Измерение значения кислотности водно-дисперсных растворов фосфогипса с концентрацией 1 % мас. проводили в соответствии с ГОСТ 33776-2016. Экспериментальные данные по определению pH растворов образцов фосфогипса показали, что значения водородного показателя в зависимости от номера образца мало различаются и имеют значение в диапазоне 5.56÷6.23. Согласно [11], среднее значение водородного показателя свежеполученного фосфогипса составляет около 3.0, а после нейтрализации, в зависимости от её степени и времени хранения в отвале возрастает до 6.5.

Коэффициент сорбции фосфогипсом нефти или нефтепродуктов, определённый по методике [12], не превышает значения 1.1. Такое значение показателя сорбционной способности является очень низким, поэтому применять данный продукт для сбора нефтяных пленок с водных поверхностей нецелесообразно. При сопоставлении с успешно применяемым для этих целей полимерным сорбентом «Унисорб» (ТУ 2254-001-95690898-2010) все изученные образцы фосфогипса существенно (в 3–5 раз) уступают по сорбционным свойствам ему. Это, вероятно, объясняется в пластинчатой неразвитой поверхности и беспористой структуре образцов фосфогипса.

Для оценки применения фосфогипса в качестве заградительного материала, подложки или бона при разливе нефти или нефтепродуктов нами был проведен эксперимент по проникновению нефтепродукта через слой фосфогипса. Для этого образцы фосфогипса

засыпали в бюретки, производили уплотнение, а на поверхность полученного слоя наливали дизельное топливо (ГОСТ 305-213). Фиксировалось время, за которое происходило проникновение нефтепродукта через слой исследуемого образца фосфогипса. На основании полученных данных была построена зависимость глубины проникновения дизельного топлива для различных образцов фосфогипса (рис. 3).

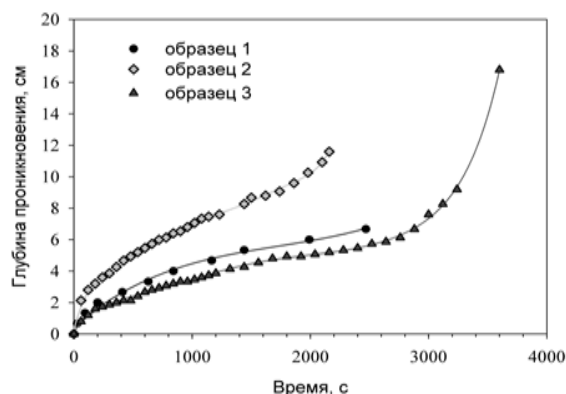


Рис. 3. Зависимость глубины проникновения нефтепродукта через слой фосфогипса от времени

Можно отметить общий характер зависимостей глубины проникновения нефтепродукта от времени. При этом кривые для образцов № 1 и № 3 ведут себя симбатно, тогда как отмечается некоторое отклонение для образца фосфогипса № 2, что может быть обусловлено самым малым значением всех видов насыпной плотности из трех исследуемых образцов.

Результаты

Выявлены различия в структуре и фракционном составе исследуемых образцов фосфогипса. Белореченский фосфогипс имеет наиболее однородную структуру, которая представлена пластинчатыми частицами с наибольшим количеством мелких фракций. Наибольшей насыпной плотностью обладает образец из Невинномысска, а наименьшая

насыпная плотность определена для фосфогипса из Кингисеппа. При принудительном уплотнении более сильное уплотнение отмечается для пробы из Белореченска. По значениям плотности и глубины проникновения нефтепродукта образцы фосфогипса из Белореченска и Невинномысска являются подобными. Образец фосфогипса из Кингисеппа характеризуется меньшими значениями насыпной плотности и большей величиной слоя проникновения нефтепродукта.

Выводы

Проблема переработки фосфогипса стоит перед Россией давно. Уже имеется

определенный опыт применения фосфогипса в дорожном строительстве, известны случаи применения фосфогипса при возведении ограждающих дамб на накопителях промышленных отходов предприятий химической промышленности, а также применения его в сельском хозяйстве. Одно из направлений вторичной переработки фосфогипса – это его применение в качестве сорбента при разливе нефти и нефтепродуктов. Данная область применения менее изучена и требует дополнительных и существенных исследований для возможности использования фосфогипса в качестве сорбента нефти или нефтепродуктов.

Список литературы

1. Недбаев И. С., Цывкунова Н. В., Елсукова Е. Ю. Обзор российского и мирового опыта решения экологических проблем производства, хранения, переработки и использования фосфогипса // Вестник Евразийской науки. 2022. Т. 14. № 4.

2. Pérez-López R. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures / Pérez-López R., Macías F., Ruiz Cánovas C. [et al.]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553, pp. 42–51.

3. Яковлев А. С., Каниськин М. А., Терехова В. А. Экологическая оценка почвогрунтов, подверженных воздействию фосфогипса // Почвоведение. 2013. № 6. С. 737.

4. Белюченко И. С., Муравьев Е. И. Влияние отходов промышленного и сельскохозяйственного производства на физико-химические свойства почв // Экологический Вестник Северного Кавказа. 2009. Т. 5. №1. С. 84–86.

5. Шершнев О. В. Оценка воздействия отходов фосфогипса на компоненты окружающей среды // Экологический вестник. 2016. № 2 (36). С. 97–103.

6. Papaslioti E-M. Stable isotope insights into the weathering processes of a phosphogypsum disposal area / Papaslioti E-M, Pérez-López R., Parviainen A. [et al.]. *Water Research*, 2018, 140, pp. 344–353

7. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum / J. Yang, W. Liu, L. Zhang [et al.]. *Construction and Building Materials*, 2009, issue 23, pp. 687–693.

8. Shen W., Zhou M., Zhao Q. Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder. *Construction and Building Materials*, 2007, issue 21, pp. 1480–1485.

9. Коваль Ю. Н. Об использовании побочного фосфогипса в строительных целях // Строительное материаловедение: настоящее и будущее: сборник материалов III Всероссийской научной конференции, посвящённой девяностолетию кафедры Строительного материаловедения. М.: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 2023. С. 154–155.

10. Natural radioactivity in building materials in the European Union: A database and an estimate of radiological significance / R. Trevisi, S. Risica, M. D'Alessandro [et al.]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, issue 105, pp. 11–20.

11. Пиденко С. А., Ловцова Л. Г. Комплексные органоминеральные удобрения мелиоранты – экологичный подход к утилизации фосфогипса // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, № 2. С. 166–174.

12. Сычёва А. В., Кондратьева Л. В. Использование поликарбамидных волокон для сорбции нефтепродуктов // Актуальные проблемы авиации и космонавтики: сборник материалов X Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика М. Ф. Решетнева и Дню космонавтики. Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2024. Т. 2. С. 745–747.

References

1. Nedbaev I. S., Cyvkunova N. V., El-sukova E. Yu. *Obzor rossijskogo i mirovogo opy'ta resheniya e'kologicheskix problem proizvodstva, xraneniya, pererabotki i ispol'zovaniya fosfogipsa* [Review of Russian and world experience in solving environmental problems of production, storage, processing and use of phosphogypsum]. *Vestnik evrazijskoj nauki*, 2022, vol. 14, issue 4.

2. Pérez-López R. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures / Pérez-López R., Macías F., Ruiz Cánovas C. [et al.]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553, pp. 42–51.

3. Yakovlev A. S., Kanis`kin M. A., Terexova V. A. E`kologicheskaya ocenka pochvogruntov, podverzhenny`x vozdeystviyu fosfogipsa [Ecological assessment of soils exposed to phosphogypsum]. *Pochvovedenie*, 2013, issue 6, 737 p.

4. Belyuchenko I. S., Murav`ev E. I. Vliyanie otxodov promy`shlennogo i sel'skoxozyajstvennogo proizvodstva na fizikokhimicheskie svoystva pochv [The influence of industrial and agricultural waste on the physical and chemical properties of soils]. *Ekologicheskij Vestnik Severnogo Kavkaza*, 2009, vol. 5, issue 1, pp. 84–86.

5. Shershnev O. V. Ocenka vozdeystviya otxodov fosfogipsa na komponenty` okruzhayushhej sredy` [Assessment of the impact of phosphogypsum waste on environmental components]. *E`kologicheskij vestnik*, 2016, vol. 2 (36), pp. 97–103.

6. Papaslioti E-M. Stable isotope insights into the weathering processes of a phosphogypsum disposal area / Papaslioti E-M, Pérez-López R., Parviainen A. [et al.]. *Water Research*, 2018, 140, pp. 344–353

7. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum / J. Yang, W. Liu, L. Zhang [et al.]. *Construction and Building Materials*, 2009, issue 23, pp. 687–693.

8. Shen W., Zhou M., Zhao Q. Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder. *Construction*

and Building Materials, 2007, issue 21, pp. 1480–1485.

9. Koval` Yu. N. Ob ispol`zovanii pobochnogo fosfogipsa v stroitel`ny`x celyax [On the use of by-product phosphogypsum for construction purposes]. *Stroitel`noe materialovedenie: nastoyashhee i budushhee: sbornik materialov III Vserossijskoj nauchnoj konferencii, posvyashhennoj devyanostoletiyu kafedry` Stroitel`nogo materialovedeniya*. Moscow: Nacional`ny`j issledovatel'skij Moskovskij gosudarstvenny`j stroitel`ny`j universitet, 2023, pp. 154–155.

10. Natural radioactivity in building materials in the European Union: A database and an estimate of radiological significance / R. Trevisi, S. Risica, M. D'Alessandro [et al.]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, issue 105, pp. 11–20.

11. Pidenko S. A., Lovczova L. G. Kompleksny`e organomineral`ny`e udobreniya melioranty` – e`kologichny`j podxod k utilizacii fosfogipsa [Complex organomineral fertilizers meliorants – an environmentally friendly approach to the utilization of phosphogypsum]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Ximiya. Biologiya. E`kologiya*, 2023, vol. 23, issue 2, pp. 166–174.

12. Sy`chyova A. V., Kondrat`eva L. V. Ispol`zovanie polikarbamidny`x volokon dlya sorbcii nefteproduktov [Use of polyurea fibers for sorption of petroleum products]. *Aktual`ny`e problemy` aviatsii i kosmonavтики: sbornik materialov X Mezhdunarodnoy nauch-no-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu akademika M. F. Reshetneva i Dnyu kosmonavтики*. Krasnoyarsk: SibGU im. M. F. Reshetneva, 2024, vol. 2, pp. 745–747.

Коваль Юлия Николаевна

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Железногорск
кандидат биологических наук, заведующий кафедрой
e-mail: a_yulya@inbox.ru

Koval Yulia Nikolaevna

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian Fire and Rescue Academy
of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia,
Russian Federation, Zheleznogorsk
Candidate of Biological Sciences, Head of Department
e-mail: a_yulya@inbox.ru

Кондратьева Лариса Владимировна

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Железногорск
старший преподаватель
e-mail: telez@rambler.ru

Kondratieva Larisa Vladimirovna

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian Fire and Rescue Academy
of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia,
Russian Federation, Zheleznogorsk
senior lecturer
e-mail: telez@rambler.ru

Ефремов Игорь Геннадьевич

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Железногорск
кандидат химических наук, доцент
e-mail: sttokr@mail.ru

Efremov Igor Gennadievich

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian Fire and Rescue Academy
of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia
Russian Federation, Zheleznogorsk
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
e-mail: sttokr@mail.ru

Фабинский Павел Викторович

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Железногорск
доктор химических наук, доцент, профессор
e-mail: pvfob@yandex.ru

Fabinsky Pavel Viktorovich

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian Fire and Rescue Academy
of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia,
Russian Federation, Zheleznogorsk
Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor
e-mail: pvfob@yandex.ru

Шубин Александр Анатольевич

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Железногорск
Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, г. Красноярск
кандидат химических наук, доцент
e-mail: shub99@mail.ru

Shubin Alexander Anatolyevich

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Siberian Fire and Rescue Academy
of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia
Russian Federation, Zheleznogorsk
Siberian Federal University,
Russian Federation, Krasnoyarsk
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
e-mail: shub99@mail.ru