

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ФОСФОГИПСА В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Ниёзов Хабибулло Абдуллаевич

докторант кафедры Химии

Чирчикского государственного педагогического института

<https://doi.org/10.5281/zenodo.6727902>

**Аннотация.** Статья посвящена изучению свойств пористых композиционных материалов, полученных модифицированием интерполимерных комплексов на основе карбомидоформальдегидной смолы и натрий-карбоксиметилцеллюлозы фосфогипсом и их использованию в сельском и водном хозяйстве.

**Ключевые слова:** карбомидоформальдегидная смола (КФС), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na), фосфогипс (ФГ), интерполимерный комплекс (ИПК), пористый композиционный материал (ПКМ).

### THE USE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON INTERPOLYMER COMPLEXES AND PHOSPHOGYPSUM IN AGRICULTURE

**Annotation.** The article is devoted to the study of the properties of porous composite materials obtained by modifying interpolymer complexes based on urea-formaldehyde resin and sodium carboxymethylcellulose with phosphogypsum and their use in agriculture and water management.

**Keywords:** urea-formaldehyde resin (UFR), sodium carboxymethylcellulose (CMC-Na), phosphogypsum (PG), interpolymer complex (IPC), porous composite material (PCM).

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов улучшения комплексных свойств композиционных материалов (КМ) является их модификация путем добавления различных добавок. Это, в свою очередь, повышает прочность, твердость, термостойкость, водостойкость и ряд других важных свойств материала. Для улучшения комплексных свойств пористых композиционных материалов (ПКМ) надо их физически модифицировать путем добавления различных наполнителей и заполнителей. После модифицирование у ПКМ повышает прочность, жесткость, термостойкость, водостойкость и ряд других важных свойств.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В литературе сообщалось, что свойствами интерполимерных комплексов (ИПК) можно управлять, изменяя характер межмолекулярных связей взаимодействующих компонентов. Эквивалентные взаимодействия исходных материалов приводят к ИПК, а увеличение концентрации одного из полимеров приводит к нестехиометрическим интерполимерным комплексам (НИПК).

Использование фосфогипса – важная проблема не только Республики Узбекистан, но и практически всех стран мира, производящих минеральные удобрения. Узбекистане масштабы накопленного в целом можно оценить примерно в 80 млн. тонна. Природное сырье, из которого получают фосфогипс, содержит практически всю таблицу химических элементов Д.И. Менделеева. В настоящее время средний уровень полезного использования этого промышленного отхода составляет не более 2,0 %, хотя в прошлые годы он достигал примерно 2,5 млн т/год (свыше 10 % текущего выхода).

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Несмотря на то, что большинство предприятий стремится к созданию мало- и безотходных технологий, на практике частона 1 т полезной продукции приходится несколько тонн гипсо-содержащих отходов. Например, при образовании фосфорной кислоты на 1 т кислоты получают 4-5 т фосфогипса.

Проведенные мониторинговые исследования отвала фосфогипса, расположенного на территории Алмалыкского завода минеральных удобрений ОАО «Аммофос-Максам», показали, что лежалый фосфогипс имеет идентичный химический и фазовый состав. Фосфогипс по химическому составу содержит в основном оксиды кальция, серы и кремния с примесью оксидов железа, алюминия, магния, фосфора, натрия и других (Таблица 1).

Как видно из таблицы 1, массовая доля основного вещества ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в пересчете на сухой дигидрат составляет 97%, массовая доля гигроскопической влаги – 16,4%, содержание водорастворимых фтористых соединений в пересчете на фтор составляет 0,12%. Примесей токсичных соединений кадмия, мышьяка, ртути, свинца в составе фосфогипса не обнаружено.

Таблица 1

**Результаты химического анализа проб фосфогипса  
ОАО «Аммофос-Максам»**

| Наименование показателей       | Фосфогипс (лежалый), отвал<br>ОАО «Аммофос - Максам» |
|--------------------------------|--|
| 1. $\text{H}_2\text{O}$ общ.   | 16,4   |
| 2. $\text{P}_2\text{O}_5$ общ. | 1,03   |
| 3. $\text{P}_2\text{O}_5$ в.р. | 0,12   |
| 4. $\text{SO}_3$               | 42,71  |
| 5. $\text{CaO}$                | 26,59  |
| 6. $\text{Fe}_2\text{O}_3$     | 0,80   |
| 7. $\text{F}$ общ.             | 0,35   |
| 8. $\text{F}$ в.р.             | 0,12   |
| 9. $\text{SiO}_2$              | 13,33  |
| 10. $\text{Na}_2\text{O}$      | 0,12   |
| 11. $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  | 0,45   |

|                     |      |
|---------------------|------|
| 12.K <sub>2</sub> O | 0,10 |
|---------------------|------|

По техническим характеристикам лежалый фосфогипс, размещенный на отвале завода минеральных удобрений ОАО «Аммофос-Максам», соответствует требованиям ТУ113-08-418-94 «Фосфогипс для сельского хозяйства» сорт №2 и поэтому может применяться для химической мелиорации почв.

Для образцов лежалого фосфогипса (отходы ОАО «Аммофос-Максам») определена удельная эффективная активность естественных радионуклидов, на основании чего дано санитарно-эпидемиологическое заключение, что образцы фосфогипса соответствуют СП № 202 от 03.02.2012г. «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности» и фосфогипс может безограничений использоваться в хозяйственной деятельности.

Фосфогипс является крупнотоннажным вторичным ресурсом, при полном соблюдении требований к объектам складирования он не опасен для окружающей среды. Фосфогипс, практически неиспользуемый продукт, содержит ряд ценных компонентов: обогащен окси-дом кальция и редкоземельными элементами - кремнием, железом, титаном, магнием, алюминием и марганцем.

По многочисленным данным, фосфогипс имеет преимущества перед природным гипсом в некоторых сферах применения: мелиорация солонцовых почв, защита от радиации, рекультивация загрязненных нефтепродуктами почв. При дозе внесения фосфогипса 5 т/га в почву может поступать 100-130 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в усвояемой форме, что в значительной степени возмещает затраты сельского хозяйства на его транспортировку и внесение. Ценнейшие макро- и микроэлементы в огромных количествах уходят в отвалы. Имеющиеся в мировой практике пути утилизации фосфогипса, например в сельском хозяйстве, не нашли широкого применения и использования по экономическим, технологическим и экологическим причинам. В итоге фосфогипс лежит на свалках, в то время как в нашей стране из почв ежегодно вымывается кальций, который необходимо пополнять путём известкования и гипсования. Однако фосфогипс для этих целей практически не используют.

В сельскохозяйственном производстве фосфогипс может быть использован в следующих целях: для мелиорации солонцов (рассоление почвы), в смеси с известью для мелиорации кислых почв, в качестве удобрительных мелиорантов (в 1т фосфогипса содержится 0,6-4,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), для компостирования с биопрепаратами и органическими удобрениями, для применения в качестве серного или кремниевого удобрения. Установлено, что внесение фосфогипса в дозе 2-4 ц/га может удовлетворить потребности сельскохозяйственных растений в этом элементе. Результаты опытов свидетельствуют о повышении эффективности известкования и гипсования при комбинированном внесении этих материалов, обеспечивающих слабокислую реакцию, повышенный уровень Са и улучшение обеспеченности растений серой. На почвах, в которых

содержание подвижного алюминия минимальное, но имеются токсичные количества Mn и Si, целесообразно применять фосфогипс для улучшения соотношений Ca : Al, Ca : Cu и Ca : Mn. В этом случае фосфогипс может оказаться более пригодным и для культур, нуждающихся в улучшении алюмо-железо-серного питания, но плохо реагирующих на смещение почвенной реакции в щелочную сторону, например для картофеля.

Отличительная особенность фосфогипса нейтрализованного – низкое содержание (0,46%) стабильного стронция. Притоком содержания этого элемента, внесенного с фосфогипсом в почву даже в максимальных дозах мелиоранта (10-15 т/га), соотношение Ca : Sr в почве существенно не меняется. Это является фактором экологической безопасности применения мелиоранта, а значит и гарантии отсутствия токсичности стронция.

Для получения композиционного материала использовали следующих компонентов: КМЦ-На Наманганского химического завода, полученную методом гетерогенной твердофазной этерификацией сульфитной древесной целлюлозы монохлоруксусной кислотой, ГОСТ 5,588-79 со степенью замещения (СЗ) 70 и полимеризации (СП) 400.

Карбамидоформальдегидная смола (КФС). Используются промышленные карбамидоформальдегидные смолы марки КФЖС (карбамидно-формальдегидная жизнеспособная смола) представляющий 60-70%-ный раствор, содержащий продукты конденсации карбамида и формальдегида.

Фосфогипс (ФГ) отход химического завода фосфорных удобрений “Аммофос-Максам” (г. Алмалык, Узбекистан).

Песок Сырдарынского карьера. Физико-механические свойства песка, использованного в работе следующие: модуль крупности 0,2-0,25 мм; объемный вес-1,42 г/см<sup>3</sup>. Смешивая вышеизложенных ингредиентов в различных соотношениях и в различных условиях были получены пористый композитные материалы (ПКМ).

Мы создали ПКМ, смешав ИПК, наполнитель и заполнитель вместе и отлив образцы в формы. Потому что это помогает им изучать их физические и механические свойства. Комплекс образование в этой системе и ИПК изучали методами потенциометрического титрования, вискозиметрии и ИК-спектроскопии, микрофотографии.

Для исследование морфология ПКМ использовано электронный микроскоп “EVO MA-10” фирмы OXFORD Instruments, при увеличении 1000-10000 раз.

При этом в первую очередь интересовала микро- и макроструктура, степень пористости, однородность микроструктуры, элементный состав и др. Образцы затем просматривались в микроскопе и снимались с двух сторон, что позволило представление о внутренней микроструктуре. Учитывая наличие крупных пор и крупных частиц наполнителя, был выбран масштаб съёмки. Общее увеличение всех снимков 55 раз (крат),

что позволило получить панорамные снимки. С каждого образца было снято по 3-4 снимка наиболее характерных участков.

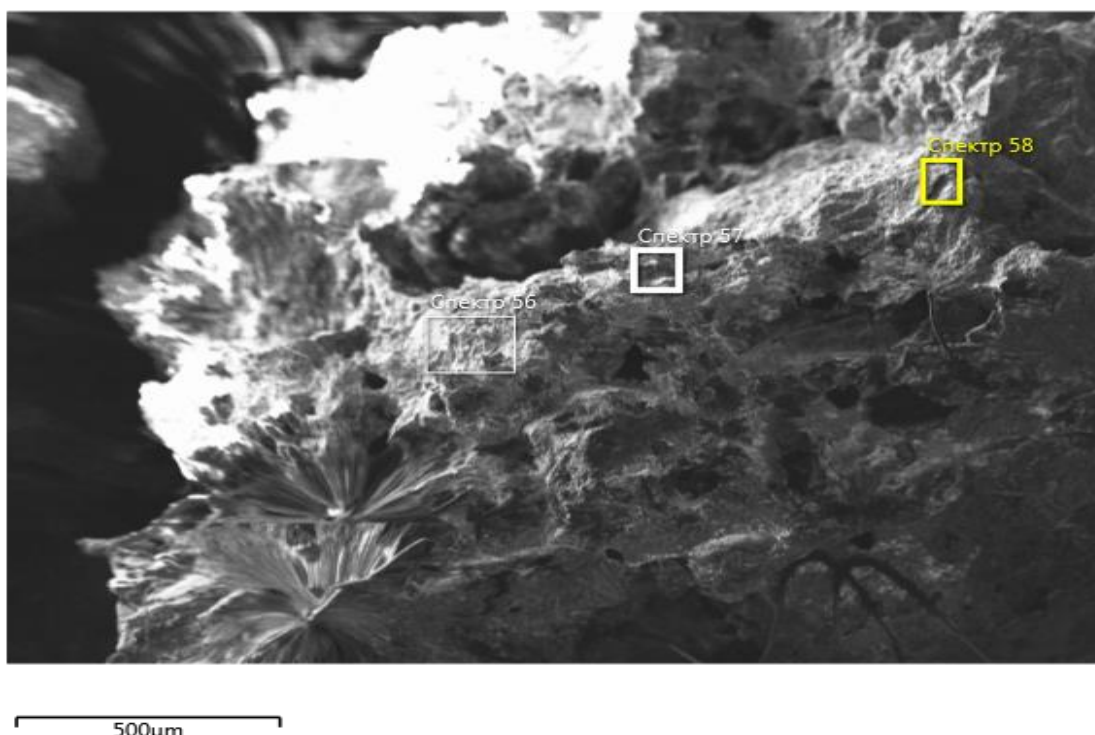


Рис.1. Пористый композиционный материал.

Следует отметить, что максимальный выход ИПК соответствует КФЖС (для всех звеньев КФС): КМЦ-Na = 0,2:0,3. Мы использовали ИПК с КФЖС: КМЦ-Na = 0,3:0,2, что является избытком КФЖС. Недостаток КМЦ-Na в смеси приводит к поликонденсации КФС, что объясняется загущением смеси, переходом КФС в трехмерное состояние. Это означает, что полимеры КФС входят в состав ИПК и не участвуют в других реакциях поликонденсации, допуская образование нерастворимых сшитых полимеров. Обеспечивает дополнительную механическую прочность и контроль пористости ПКМ за счет повышения водостойкости. Физико-механические свойства полученных образцов ПКМ приведены в табл. 2.

Таблица 2

*Физико-механические свойства полученных образцов пористых композиционных материалов*

| Номер образца | фосфогипс*,<br>Массовое сечение | Механическая прочность, МПа | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Общая пористость, % (бензол) |
|---------------|---------------------------------|-----------------------------|---|------------------------------|
| 1             | 10                              | 40,2                        | 5,5                                     | 43                           |
| 2             | 15                              | 43,4                        | 5,4                                     | 39                           |

|   |    |      |     |    |
|---|----|------|-----|----|
| 3 | 20 | 45,2 | 3   | 21 |
| 4 | 25 | 66,1 | 2,1 | 21 |
| 5 | 30 | 75,2 | 1,5 | 11 |
| 6 | 35 | 88,6 | 1,1 | 2  |

\* Соотношение основных составляющих: 30 м.кв. ИПК и 35 кв.м. песок

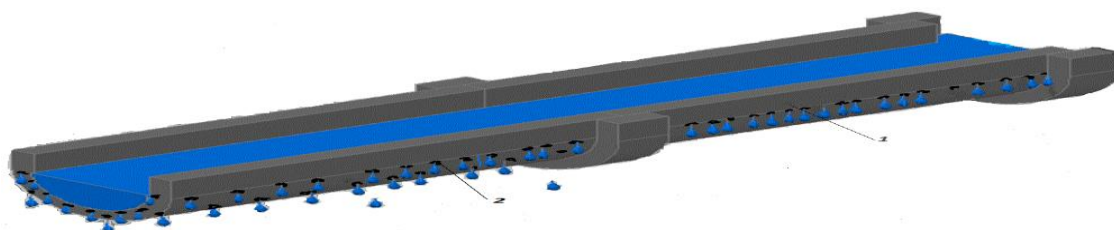
### ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что фосфогипс высушивали до порошкообразного состояния при 120°C и что образцы на основе частиц песка с ситом 075-1 мм были эффективны. Количество фосфогипса без изменения соотношения основных составляющих (начиная с 15 частей по массе, но масса песка не менялась) определяли по результатам многих лабораторных опытов в модифицированных образцах с содержанием 20-25 м.кв. ИМ, состоящий из фосфогипса, обладает лучшими механическими свойствами и устойчив к воздействию воды и агрессивных сред (растворы солей различной концентрации).

Отсюда следует, что использование фосфогипса в ПКМ повышает его прочность, но снижает пористость, поэтому фосфогипс необходимо сушить при температуре выше 120°C, измельчать (через сито) и вносить в установленном количестве. Это, в свою очередь, не только обеспечивает прочность материала, но и позволяет получить ожидаемую пористость ПКМ.

### ВЫВОДЫ

В заключение, ПКМ (ИПК - фосфогипс и песок) на основе КФЖС - КМЦ показал, что компоненты распределены равномерно и имеют достаточно однородную структуру. Одновременное образование двух комплексов и процессы поликонденсации КФС образуют сложную структуру, в которой свойства ИПК и ПКМ не только дополняют, но и усиливают друг друга. Это значительно улучшит физико-механические свойства ПКМ, что, в свою очередь, позволит использовать широкий спектр применения для орошения таких ПКМ.



Для образцов лежалого фосфогипса определена удельная эффективная активность естественных радионуклидов, на основании чего дано заключение, что удельная активность образца фосфогипса не превышает нормативных значений (СанПин №0134-03. «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности») и может без ограничений использоваться в хозяйственной деятельности.

- техногенные отходы фосфогипса благодаря большим залежам (несколько млн. тонн), доступности, легкой вскрываемости и наличия необходимой инфраструктуры на действующих заводах являются перспективным сырьевым источником кальция, фосфора и др. элементов.

- переработкой фосфогипса можно получить ПКМ-локи в которых нуждаются сельско хозяйственные поля орошаемые в засоленных местах Узбекистана в несколько тысяч гектарах.

Исходя из этого, на основе много- тоннажного отхода производства фосфогипса ставится более конкретная задача, а именно, использовать его в качестве сырья для производства в народном хозяйстве.

Установлено, что разработанные интерполимерные материалы с избытком натревая соль карбоксиметилцеллюлозы могут быть использованы в качестве высоко набухающих гидрогелей и противотрационного экрана, а с избытком мочевино-формальдегидной смолы и дисперсными наполнителями - для экономии оросительной воды (равномерное распределение воды по длине поливной борозды). Подтвержден факт их роли в экономии воды и урожайности хлопчатника.

#### *Литература*

1. Хафизов М.М., Камилов К.У Мухамедов Г.И., Мирзиёев Ш.М. Влияние дисперсных наполнителей на свойства интерполимерных композиционных материалов. // Журнал химии Узбекистана, 1999. М. №4. 50 б.
2. Хафизов М.М., Камилов К.О., Мухамедов Г.И., Мирзиёев Ш.М. Композитный материал.//Первый патент. 1999 г. Бюл.№3.
3. Лапшина И.З., Тургумбаева Х.Х., Бейсекова Т.И. Физико-химические свойства фосфогипса, размещенного на отвале Жамбылского завода минеральных удобрений. //Промышленность Казахстана, -№5. –2012. – С.56-58.
4. Вышпольский Ф.Ф., Мухамеджанов Х.В., Кыдыр М., Каримов А. Применение фосфогипса для мелиорации слитных почв (щелочных, магниевое осолнцевания). //Вестник сельскохозяйственной науки, - №4. –2006. – С. 37-40.
5. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. Фосфогипс и его использование.– М.: Химия,1990.
6. Верещагин А.Н. Химическая мелиорация солонцов степной зоны Северного Казахстана // Автореф. канд. дисс.– Новосибирск, 1987.- 19 с.
7. Временные методические указания по проведению почвенно-мелиоративных изысканий, составлению проектно-сметной документации и мелиорации солонцеватых содово-засоленных орошаемых почв. – Т., 1985.- 84 с.
8. Зинковская Т.С. Влияние совместного применения фосфоритной муки и фосфогипса на кислых почвах // В кн. Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. – Краснодар, 2010.- С. 161-163.

9. Муравьев Е.И., Добрыднев Е.П., Белюченко И.С. Перспективы использования фосфогипса в сельском хозяйстве// Экологический вестник Северного Кавказа, 2008. Т. 4. №1.- С. 31-39.
10. Муравьев Е.И. Влияние отходов производства фосфорных удобрений на окружающие ландшафты.- Краснодар: Изд-во КубГАУ, 2008.- 358 с.
11. Муравьев Е.И., Добрыднев Е.П., Белюченко И.С. Перспективы использования фосфогипса в сельском хозяйстве// Экол. Вестник Сев. Кавказа, 2007. Т.4. №1. С. 107-115.
12. Окорков В.В. Перспективы и пути использования фосфогипса на кислых почвах.// В кн. Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства.–Краснодар, 2010.- С. 156-161.
13. Байбеков Р.Ф., Шильников И.А., Аканова Н.И. и др. Научно-практические рекомендации по применению фосфогипса нейтрализованного в качестве химического мелиоранта и серного удобрения.- М:ВНИИА, 2012.- 42 с.
14. Пономарева Ю.В., Белюченко И.С. Влияние фосфогипса на свойства почвы и прорастание семян озимой пшеницы// Экол. пробл. Кубани,- 2005.- №27.- С. 184-192.
15. Петух Ю.Ю., Гукалов В.В. Влияние фосфогипса на состав почвенной мезофауны в посевах озимой пшеницы// Экологический вестник Северного Кавказа,- 2009.-Т.5.- №2.- С. 66-69.
16. Муравьев Е.И., Белюченко И.С. Свойства фосфогипса и возможность его использования в сельском хозяйстве// Экологический вестник Северного Кавказа,- 2008.- Т.4.- №2.- С. 5 – 18.
17. Белюченко И.С., Добрыднев Е.П., Муравьев Е.И. и др. Использование фосфогипса для рекультивации загрязненных нефтью почв// Тр. КубГАУ, 2008. №3(12).- С. 72–77.
18. Фосфогипс. <http://domchtonado.ru/fosfogips.html>
19. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий. Р.Н.Мирсаев, С.С. Юнусова, В.В. Бабков и др. М."Химия" 2004 г.
20. В настоящее время в Ташкентской области накопилось свыше 75 млн. тонн различных отходов. Подробно.uz агентство новостей от 3 Июня 2010, 22:38. <https://podrobno.uz/cat/economic/waste/>
21. Комилов К.У. Нестехиометричные интерполимерные комплексы на основе мочевино - формальдегидной смолы и дисперсных наполнителей. // Дисс... к.т.н., Ташкент. ТИХТ, 2005. с. 100. Мухамедов А., Усманов Х., Комилов К.Ў. Суғориш сувини тежашда кимёвий мелиорантларнинг роли.//АГРО ИЛМ. 2013й.Т. №4. 55 б.
22. Эшматов А.М., Комилов К.У., Курбанова А.Дж., Мухамедов Г.И. Применение интерполимерных комплексов для улучшения агрофизических свойств почв // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. [и др.]. 2021. 5(86). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11729>



23. Komilov Q.O., Kurbanova A.D., Mukhamedov G.I., Allayev J. Phosphorytic compositions to improve meliorative soil properties // Academic research in educational sciences 2021, № 6, 1403-1410.
24. Ахмедов А.М., Комилов К.У., Курбанова А.Дж. Композиционные материалы на полимер-полимерных компонентах // Научный вестник Наманганского государственного университета 2019, №1 (3), 36-42.