
ІННОВАЦІЙНІ АСПЕКТИ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОБЕЗПЕКИ

УДК 502.5:661.21

РОЗВИТОК ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ КОНВЕРСІЇ ФОСФОРВМІСНОЇ СИРОВИНИ ПРИРОДНОГО ТА ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Пляцук Л.Д., Черниш Є.Ю., Яхненко О.М., Аблєва І.Ю.,
Макаренко Н.О., Чубур В.С.

Сумський державний університет
вул. Римського-Корсакова, 2, 40000, м. Суми
e.chernish@ssu.edu.ua

У статті здійснено дослідження екологічно безпечних напрямів конверсії фосфорвмісної сировини для зниження рівня техногенної небезпеки від об'єктів хімічної промисловості. Розглянуто переваги та недоліки реалізації органо-біохімічних технологічних рішень переробки низькоякісної фосфатної сировини. Розроблено модель біохімічного напрямку впровадження нових методів обробки первинного (фосфоритного) та вторинного (фосфогіпсового) сировинних ресурсів. Розроблено принципову схему процесу проведення біоконверсії фосфорвмісної сировини. *Ключові слова:* фосфорити, фосфогіпс, техногенна безпека, біохімічний підхід, мінімізація утворення твердих відходів, екологічно безпечне добриво.

Развитие экологически безопасных технологий конверсии фосфорсодержащего сырья. Пляцук Л.Д., Черныш Е.Ю., Яхненко Е.Н., Аблеева И.Ю., Макаренко Н.А., Чубур В.С. В статье проведено исследование экологически безопасных направлений конверсии фосфорсодержащего сырья для снижения уровня техногенной опасности от объектов химической промышленности. Рассмотрены преимущества и недостатки реализации органо-биохимических технологических решений переработки низкокачественного фосфатного сырья. Разработана модель биохимического направления внедрения новых методов обработки первичного (фосфоритного) и вторичного (фосфогипсового) сырьевых ресурсов. Разработана принципиальная схема процесса проведения биоконверсии фосфорсодержащего сырья. *Ключевые слова:* фосфориты, фосфогипс, техногенная безопасность, биохимический подход, минимизация образования твердых отходов, экологически безопасное удобрение.

Development of environmentally safe technologies of conversion of phosphorus-containing raw materials. Pliatsuk L., Chernysh Ye., Yakhnenko O., Ablieieva I., Makarenko N., Chubur V. The article focused on study ecologically safe directions of the conversion of natural and technogenic phosphorus raw materials for the reduction of ecological danger from objects of the chemical industry. The organo-biochemical technological solutions for the processing of low-quality phosphate raw materials were studied. The model of the biochemical principles of the introduction of new methods for the of primary (phosphorite) and secondary (phosphogypsum) resources treatment was developed. *Key words:* phosphorite, phosphogypsum, technogenic safety, biochemical approach, minimization of solid waste formation, environmentally safe fertilizer

Постановка проблеми. Враховуючи об'єми вже накопиченого фосфогіпсу й такого, що утворюється, актуальною проблемою є не тільки його видалення, транспортування й зберігання у відвалах і шламонакопичувачах, але й визначення нових напрямів переробки фосфорної сировини для мінімізації утворення фосфогіпсу або його утворення як екологічно безпечного сировинного ресурсу.

Існує нагальна необхідність у розробленні та реалізації технічних рішень, які дадуть змогу здійснити екологічно безпечну переробку вітчизняної збідненої фосфатної сировини із застосуванням маловідходних або безвідходних технологій та сприятимуть розвитку біохімічного напрямку переробки фосфогіпсу з отриманням екологічно безпечних добрив.

Актуальність дослідження. У використаних джералах [1; 2] представлені дані для родовищ фос-

форитів. У процесі фосфатизації утворюється континуум майже чистих порід карбонатного фторапатиту (CFA). На рис. 1 показано розподіл гірських порід із незначним процесом фосфатизації, з дрібними мінералами і домінуванням біогенних карбонатів, що призводить до формування збіднених фосфоритів. Багато необроблених зразків фосфоритів містять тільки CFA.

Україна має потужні родовища природних фосфоритів (близько 3,9 млрд т. P_2O_5), але вітчизняні фосфорити характеризуються низьким вмістом P_2O_5 (4–10 мас. %) (рис. 2), що значно ускладнює технологію одержання фосфорних добрив, призводить до низьких техніко-економічних показників виробництва [3; 4].

Відповідно, є нагальна необхідність розробки нових технологічних рішень переробки наявних запасів збідненої вітчизняної природної та техноген-

ної фосфоровмісної сировини, що і становить актуальність дослідження.

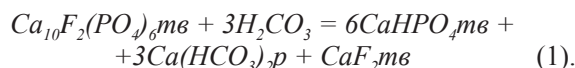
Зв'язок авторського доробку із важливими науковими і практичними завданнями полягає у визначенні екологічно безпечного напрямку конверсії фосфоровмісної сировини для зниження техногенної небезпеки від об'єктів хімічної промисловості. Відповідно, робота спрямована на вирішення таких завдань дослідження: визначення напрямів вдосконалення наявних біохімічних рішень переробки фосфоровмісної сировини з отриманням екологічно безпечних добрив на принципах «маловідходності»; розроблення концептуальної моделі біохімічного напрямку впровадження обробки первинного (фосфоритного) та вторинного (фосфогіпсового) ресурсів, розроблення принципової схеми процесу проведення біоконверсії фосфоровмісної сировини.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Заміною традиційним методам виробництва фосфорних добрив є розвиток технологій, що використовують органічні кислоти та вугільну кислоту як

альтернативу сильним мінеральним кислотам, як-от сірчана кислота.

Приведені дослідження [5] показали, що механохімічна активація апатиту при обробці вугільною кислотою проходить через стадію утворення добре розчинного гідрокарбонату кальцію (166 г / дм³ при 20 °С):



При цьому значення рН = 5,17 розчинів солей вугільної кислоти може знаходитися в межах існування дикальцій фосфату, який є ефективним фосфорним добривом пролонгованої дії.

Фтор у кінцевому продукті перебуває у вигляді нерозчинного у воді CaF₂, що відповідає за складом природному мінералу фтору – флюориту, і може бути використаний при потребі, наприклад, як оптичний матеріал, для отримання фтору, фтороводню чи плавикової кислоти.

Джерелом вугільної кислоти можуть бути вуглець і його похідні, органічні відходи промисловості та сільського господарства, механічна обробка яких в присутності кисню повітря і каталізаторів призводить до утворення вугільної кислоти.

У природі будь-яка органічна речовина піддається біорозкладанню та перетворюється на вугільну кислоту, солі якої є основою живлення рослин. Технології отримання фосфорних добрив за рахунок розкладання фосфатної сировини вугільною кислотою, джерелом якої можуть бути органічні відходи, передбачають механохімічну обробку суміші, що дає змогу отримувати фосфорні добрива пролонгованої дії практично для будь-яких за кислотністю типів ґрунтів [5]. Але варто зазначити, що така обробка досить енергоємна та потребує хімічних каталізаторів і, як у традиційних рішеннях, актуальним залишається здійснення екологічної оцінки стадій процесу.

Відомо, що біотехнології переробки органічних відходів дають змогу як в анаеробних, так і в аеробних умовах здійснювати розкладання органічних відходів з утворенням летких жирних кислот та вуглекислого газу, що у рідкій фазі представлені вуглекислою [6; 7]. У цьому напрямі перспективним є розвиток біохімічного процесу конверсії фосфатної сировини з отриманням фосфорних добрив, але нині цей напрям недостатньо вивчений та практично відсутні його науково-теоретичні та експериментальні обґрунтування.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим

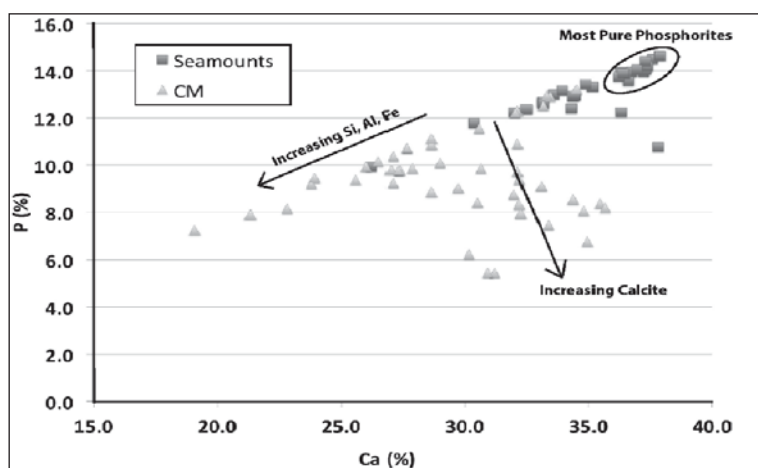


Рис. 1. Діаграма розсіювання фосфору і кальцію для підводних і континентальних родовищ фосфоритів. Стрілки показують відхилення від карбонатного фторапатитового кінцевого елемента (найчистішого фосфорита) зі збільшенням вмісту кальцію і детриту / аутогенного (Si, Al і Fe) [1]

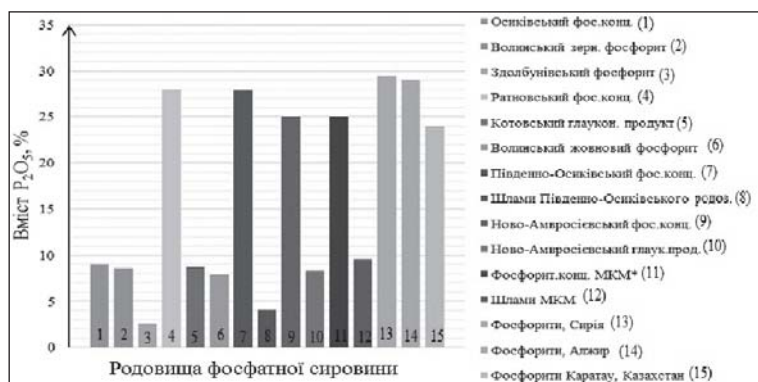


Рис. 2. Вміст фосфору в українських фосфоритах та фосфоритах закордонних родовищ (побудована за даними з джерел [3; 4])

присвячується означена стаття. Формування єдиної біохімічної концепції технологічних рішень утилізації природної та техногенної фосфоровмісної сировини потребує досліджень ряду показників ефективності біохімічного розкладання компонентів такої сировини. При цьому є важливим вивчення видового складу мікроорганізмів, що утворюють консорціум, здатний вилучати фосфоровмісні речовини з субстрату, та раціоналізація співвідношення компонентів сировини, що піддається біоокисненню в аеробних умовах з оптимізацією технологічного режиму обробки.

Новизна. Здійснення розроблення концептуальної моделі біохімічного напрямку впровадження технологій переробки первинного (фосфоритного) та вторинного (фосфогіпсового) ресурсів дасть змогу підвищити рівень екологічної безпечності фосфорних добрив та знизити рівень техногенного навантаження від об'єктів хімічної промисловості.

Методологічне (загальнонаукове) значення. Розроблення способів біовилуговування та біосорбції фосфатів, технологічних рішень процесу біоконверсії фосфоровмісної сировини, підбір та адаптація груп мікроорганізмів, здатних проводити вилучення фосфоровмісних сполук із природної та техногенної сировини дасть змогу відмовитися від використання сировини не місцевого походження (Алжир, Марокко), що містять значну кількість важких металів та радіоактивних елементів, та отримати екологічно чисті фосфоровмісні добрива і зменшити генерацію відходів у вигляді фосфогіпсу.

Виклад основного матеріалу. На наш погляд, у контексті розвитку єдиного підходу до проблеми генерації фосфогіпсових відвалів є актуальною реалізація технологічних рішень, які дають змогу здійснити екологічно безпечну переробку вітчизняної низькоякісної фосфатної сировини з мінімізацією утворення твердих відходів та розвиток біохімічного напрямку переробки фосфогіпсу з утворенням корисних продуктів. Відповідно, нами було сформовано блок-схему біохімічних засад впровадження нових способів переробки первинного (фосфорити) і вторинного (фосфогіпс) ресурсів (рис. 3).

Селективне відновлення низькоякісних фосфатів може здійснюватися в два етапи. Перший етап заснований на «принципі біовилуговування», який застосовується досить широко для вилучення металів (наприклад, міді, цинку, урану тощо) в гірничодобувній промисловості [7; 8].

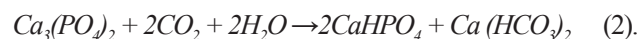
Принципова технологічна схема процесу біоокиснення фосфоровмісної сировини зображена на рис. 4.

За допомогою мікробної генерації сульфатної кислоти фосфатні похідні і важкі

метали розчиняються протягом кількох годин. Тверда фаза, що залишається, відділяється від рідкої і може бути утилізована. На другій стадії фосфат селективно відділяють від важких металів (біосорбція). Надалі біомаса, збагачена фосфатом, відділяється від рідкої фази і може бути повернута в технологічний процес. Таким чином, цей процес має суттєві переваги (рис. 5) і дає змогу відновити до 90% вихідного фосфату [9].

Сполуки фосфору, що входять до складу мінералів, недоступні або слабо доступні рослинам. Але багато мікроорганізмів можуть переводити нерозчинні сполуки фосфорної кислоти в розчинний стан. До них належать представники бактерій, актиноміцетів, грибів та інших груп мікроорганізмів (роди *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Penicillium*, *Aspergillus*).

Розчинення фосфатів у ґрунті відбувається в результаті утворення вуглекислого газу або різних кислот. Вуглекислий газ CO_2 , що утворився в процесах дихання і руйнування органічної речовини, в присутності води переходить у вуглекислоту, яка більш-менш швидко розчиняє нерозчинний фосфат:



Мобілізація нерозчинних сполук фосфору відбувається також завдяки утворенню мікроорганізмами органічних кислот і кетокислот при неповному окисленні вуглеводів або їх бродінні.

У деяких випадках розчиненню фосфатів сприяють азотна кислота, що утворюється нітрифікую-



Рис. 3. Біохімічний підхід до проблеми накопичення та утилізації відходів



Рисунок 4. Технологічна схема процесу

чими бактеріями, і сірчана кислота, яка з'являється в результаті діяльності бактерій, що окиснюють сірку. Все це підвищує доступність фосфору для рослин.

На рис. 6 представлений аналіз еколого-трофічних груп мікроорганізмів, що беруть участь у процесах біовилуговування фосфатної сировини, який було здійснено за допомогою електронної бази даних Кіотської енциклопедії генів та геномів (KEGG).

У промисловості для інтенсифікації процесів біологічного окиснення або відновлення корисних елементів із мінеральних руд достатньо ефективно застосовуються методи, наведені на рис. 7.

У роботі [10] гетеротрофні солубілізуючі фосфорізоляти були збагачені з концентрата фторапатиту, причому всі чотири ізоляти були найбільш тісно пов'язані з Burkholderiafungorum. Як джерело отримання енергії для утворення кислоти додавали додатково елементарну сірку.

При цьому використовувалися змішані і чисті ацидофільні бактеріальні культури, що склалися з залізо- і / або сірко окиснюючих бактерій

Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans і Leptospirillum ferrooxidans. Ці ацидофіли зазвичай використовуються для біовилуговування сульфідних мінералів, їх застосування для солубілізації фосфору досі було обмеженим. Вихід біовилуговування фосфору становив до 97% і 28% для фторапатитової руди низького концентрату і концентрату відповідно в розчинах із вмістом твердої речовини 1%.

Варто зазначити, що до природних механізмів автокаталізу, то в просторі біореактора формується власна асоціація мікроорганізмів, що здійснює трансформацію вихідної сировини, і при цьому є висока вірогідність, що домінантним видом у цій асоціації буде не штучно інокульований штам, а природні види, що адаптувалися до змінених умов поживного середовища. Це явище, на наш погляд, можна обґрунтувати синергетичними закономірностями розвитку мікроекосистеми у просторі біореактора.

Відповідно, першочерговим завданням є не виділення високоактивних штамів, а дослідження синер-



Рис. 5. Основні еколого-біохімічні аспекти переробки фосфатної сировини в процесі біохімічної конверсії

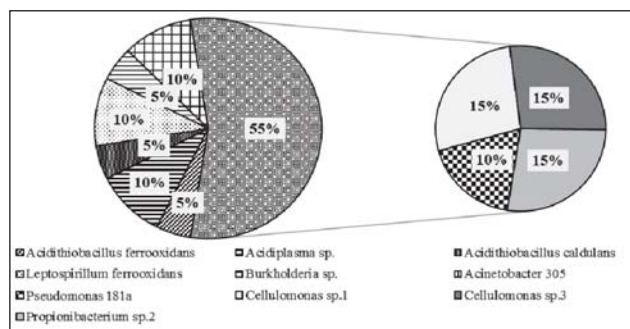


Рис. 6. Діаграма еколого-трофічних груп, задіяних у процесі біовилуговування

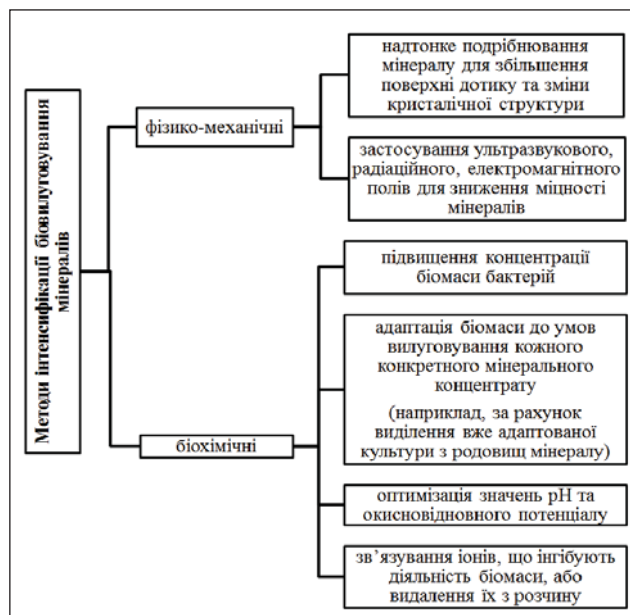


Рис. 7. Методи інтенсифікації процесів бактеріального окиснення та вилуговування мінералів

гетичних закономірностей доміантності видів мікроорганізмів, що задіяні в процесах біологічної конверсії мінералів та можуть бути присутні в симбіотичних відношеннях у мікробній асоціації, (що може містити як гетеротрофні, так і хемолітотрофні групи мікроорганізмів) у процесі біорозкладання фосфатної сировини разом з органічною речовиною в ацидофільних умовах, що має на меті залучення в промисловий процес екологічно безпечного виробництва фосфорних добрив фосфатну сировину з низьким вмістом фосфору.

Головні висновки. Використання орґано-біохімічних технологічних рішень дасть змогу здійснити екологічно безпечну переробку вітчизняної низькоякісної фосфатної сировини з мінімізацією утворення твердих відходів та розвивати біохімічний напрям переробки фосфогіпсу з утворенням корисних продуктів, що є перспективним шляхом зниження техно-

генного навантаження на довкілля від підприємств хімічної промисловості. Відповідно, сформовано єдину біохімічну концепцію технологічних рішень утилізації природної та техногенної фосфорвмісної сировини.

Здійснено розроблення принципової схеми процесу проведення біоконверсії фосфорвмісної сировини.

Селективне відновлення низькоякісних фосфатів може здійснюватися в 2 етапи: I етап – заснований на «принципі біовилуговування». За допомогою мікробної генерації сульфатної кислоти фосфатні похідні розчиняються протягом кількох годин. Тверда фаза, що залишилася, відділяється від рідкої і може бути утилізована. II етап – фосфат селективно відділяють від важких металів (біосорбція). Надалі біомаса, збагачена фосфатом, відділяється від рідкої фази і може бути повернута в технологічний процес.

Література

1. Hein JR., Koschinsky A., Mikesell M., Mizell K., Glenn C.R., Wood R. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. *Minerals*. 2016. № 6. P. 88.
2. Alsafasfeh A., Alagha L. Recovery of Phosphate Minerals from Plant Tailings Using Direct Froth Flotation. *Minerals*. 2017. № 7. P. 145.
3. Макаренко Н.А., Ліщук А.М., Буожис Г.О., Кавецька Т.В. Екотоксикологічна оцінка якості фосфоритів України. *Агрохімія і ґрунтознавство. Зб. наук. пр. Інституту ґрунтознавства та агрохімії УААН. Харків, 1998. С. 167–168.*
4. Клименко Р.Н. Сравнительная характеристика сирийского фосфорита – сырья фосфоросодержащих минеральных удобрений. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2010. Вип. 5/2010 (64). С. 159–162.
5. Дензанов Г.А., Павлик Е.Н. Экологически чистые технологи фосфорных удобрений. *Збірник матеріалів II-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю. (Вінниця, 23–26 вересня 2009 р.)*. Вінниця, 2016. С. 361–365.
6. Дензанов Г.О., Петрук Г.Д. Ресурсозберігальна технологія біоковерсії природних фосфатів. *Екологічний вісник*. 2006. № 2. С. 25.
7. Tao H., Dongwei L. Presentation on mechanism and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy – a presentation. *Bio-technology Reports*. 2014. № 4. Pp. 107–119.
8. Niu J. et al. The shift of microbial communities and their roles in sulfur and iron cycling in a copper ore bioleaching system. *Scientific Reports*. 2016. № 6. Pp. 34–44.
9. P-bac process / Fritzmeier Umwelttechnik. URL: <http://fritzmeier-umwelttechnik.com/p-bac-process/?lang=en>.
10. Priha O., Sarlin T., Blomberg P., Wendling L., Mäkinen J., Arnold M., Kinnunen P. Bioleaching phosphorus from fluorapatites with acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*. 2014. № 150. С. 269–275.