

УДК 631.861, 631.871,661.634.2

**Г. О. Дензанов**, к. т. н.;

**Г. Д. Петрук**, к. т. н., доц.;

**Н. В. Резидент**, асп.

## **БІОКОНВЕРСІЯ ПРИРОДНИХ ФОСФАТІВ**

### **Вступ**

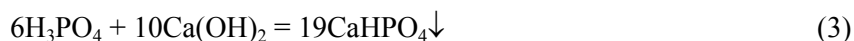
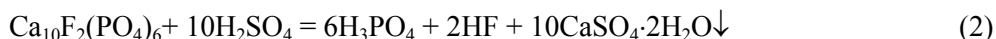
Продовольча ситуація, що склалася сьогодні на земній кулі, достатньо складна. З одного боку, для виробництва харчових продуктів використовується не більше 15 % усієї поверхні нашої планети, а, з іншого, подальше збільшення посівних площ у світі загрожує несприятливими екологічними наслідками. А кількість населення Землі неухильно зростає, і йому потрібна все більша кількість їжі тваринного та рослинного походження. За останні 30—35 років посівні площі в цілому збільшилися незначно, а в 90-х роках навіть зменшилися, тоді, як приріст продукції значно зріс завдяки розвитку ефективних технологій агрономії. Один із потужних важелів збільшення продуктивності сільськогосподарського виробництва — це застосування добрив — органічних і неорганічних [1]. Органічні добрива утворюються під час перероблення органічних відходів і містять усі поживні речовини і мікроелементи, які необхідні для рослин — азот, фосфор, калій, кальцій, магній, а також мікроелементи — бор, молібден, марганець, мідь, йод та інші. Під впливом органічних добрив поліпшуються фізичні властивості ґрунту, його водяний та повітряний режим, що сприятливо впливає на ріст рослин і життєдіяльність корисних мікроорганізмів. Велике значення мають органічні добрива як додаткове джерело вуглецевого харчування рослин за рахунок збагачення вуглекислим газом приземного прошарку повітря. Всі ці властивості сприяють підвищенню врожайності сільськогосподарських культур і підтриманню на високому рівні потенційної родючості ґрунту. Безсумнівно, органічні добрива, які одержують з відходів рослинництва і тваринництва, мають переваги перед мінеральними як у вартісному, так і в екологічному відношенні. І все-таки, недоліком органічних добрив є порівняно низький вміст основних елементів необхідних рослинам: азоту, калію, особливо фосфору. Сполуки фосфору не тільки відіграють важливу роль у житті рослин і тварин, але і позитивно впливають на ефективність дії калійних і азотних добрив [2]. Так, органічні добрива, наприклад відходи тваринництва, містять усього 0,2—0,3 % фосфор-

них сполук у перерахунку на  $P_2O_5$  [3]. У той же час, кожна тонна врожаю зернових, соняшнику, льону забирає з полів відповідно 18, 49, 134 кг  $P_2O_5$  [2]. Легко підрахувати, що для надолуження цих втрат на гектар ріллі необхідно вносити кожний рік близько 50 т гною, що практично здійснити не реально.

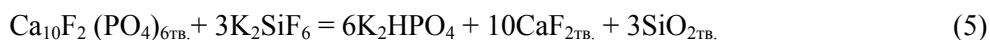
### Експериментально-аналітична частина

Одним із варіантів виходу з цієї ситуації, на наш погляд, є суміщення в одній технології одержання висококонцентрованих мінеральних добрив з органічними. Мінеральні фосфорні добрива, що випускаються промисловістю, містять 19—50 %  $P_2O_5$ , а стандартна фосфатна сировина містить 23—40 %  $P_2O_5$  [4]. Це більше у тисячу разів, ніж в органічних добривах. Використання природної фосфатної сировини разом з органічними добривами дозволить зменшити такі недоліки фосфорних добрив, як їх прискорене розчинення і вибіркоче вилучування ґрунтовими водами, а також знизити значне хімічне навантаження, що припадає на частку рослин у момент внесення добрив і негативно впливає на кореневу систему та мікроорганізми ґрунту. Крім цього, зменшиться забруднення водойм, яке виникає внаслідок перекачування частини внесених мінеральних добрив через ґрунтові води, що є неминучим в сучасних технологіях. А, головне, зменшити або практично припинити використання традиційних багатозатратних, екологічно небезпечних технологій, що дають велику кількість відходів, які важко утилізувати. Так, під час одержання 1 т подвійного суперфосфату із апатиту витрачається 1,3—2 т сульфатної кислоти. При цьому, як відходи утворюється понад 3 т фосфогіпсу і 60—100 кг небезпечних для навколишнього середовища сполук фтору [4].

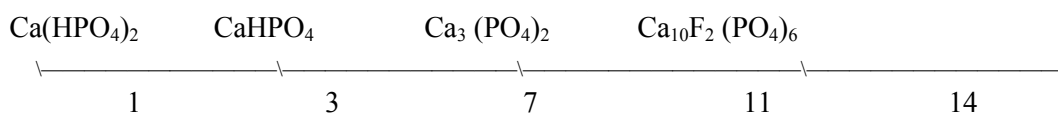
У традиційному виробництві фосфорних добрив в основному використовується сульфатна кислота, що перетворює нерозчинні фосфати у розчинні, а сама з кальцієм дає малоцінний побічний продукт. Гіпс, що утвориться в процесі одержання простого суперфосфату, залишається у готовому продукті у вигляді баласту, а під час виробництва концентрованих фосфорних добрив є відходом виробництва, що не утилізується, а саме:



Одночасно, відповідно до сучасних термодинамічних уявлень, можливе одержання фосфорних добрив у стандартних умовах із різким зменшенням витрат кислоти або навіть практично повним її вилученням. При цьому не утворюються токсичні газові викиди і водорозчинні солі фтору



Можливість розкладання природного фосфату малою кількістю кислоти і кремнефторидами пояснюється переходом апатиту в розчинні сполуки зі зниженням рН середовища [8] (рис.)



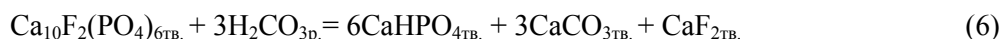
Діаграма областей існування фосфатів кальцію з різноманітними рН [6]

Дані показаної діаграми можна інтерпретувати як можливість взаємодії природних фосфатів зі слабкими кислотами, зокрема, із карбонатною. Константа дисоціації цієї кислоти  $K_{дис.} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ , що відповідає рН = 4,6. Із наведеної діаграми випливає, що принципово можливе розкладання апатиту фосфатної сировини карбонатною кислотою до дикальційфосфату, що засвоюється рослинами, тобто може бути використаний як фосфорне добриво.

Відомо, що в біотехнологіях органічні компоненти, як в анаеробному, так і в аеробному процесах в кінцевому результаті утворюють органічні кислоти і вуглекислий газ [10]. Приведені вище

матеріали і сам факт виділення з рідкої фази вуглекислого газу свідчать про можливість суміщення біотехнологій з одержанням фосфорного добрива. Під час перероблення гною в біогаз і органічне добриво виділення CO<sub>2</sub> свідчить, що в біореакторі знижується рН (нижче 4,2). З таким рН, відповідно до приведеної діаграми, можливе утворення фосфатів, які засвоюються рослинами.

Розкладання природної фосфатної сировини карбонатною кислотою, відповідно до термодинамічних уявлень, може проходити з утворенням нерозчинного у воді фторида кальцію за таким рівнянням реакції:



Константа рівноваги цієї реакції в стандартних умовах дорівнює

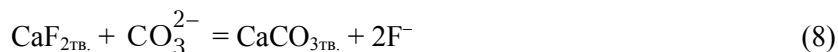
$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}, \text{ де } K = 2,11 \cdot 10^{12}, \quad (7)$$

де  $\Delta G$  — потенціал Гіббса;  $R$  — універсальна газова стала;  $T$  — температура.

Приведена реакція екзотермічна, зміна ентальпії  $\Delta H = -1833$  кДж/моль, що позитивно вплине на конверсію органічних сполук, тобто менше затратиться енергії на нагрівання субстрату.

Велике значення константи рівноваги цієї реакції свідчить про можливе практично повне її проходження навіть у стандартних умовах.

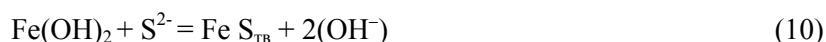
У той самий час, використовуючи карбонатну кислоту, розкладання фториду кальцію, що знаходиться в природній фосфатній сировині, з утворенням водорозчинних отруйних сполук відбувається за реакцією



Таке розкладання малоімовірне тому, що потенціал Гіббса має додатне значення і дорівнює + 8,6 кДж/моль і відповідно константа рівноваги незначна —  $K = 2,93 \cdot 10^{-2}$ . А взаємодія карбонату кальцію, що утвориться, (реакція 6) із сірчистими сполуками, що виділяються в процесі біоконверсії, практично в нормальних умовах не протікає тому, що потенціал Гіббса дорівнює + 60,5 кДж/моль



Необхідно зазначити, що присутність у природній фосфатній сировині сполук заліза (табл.) із низькою розчинністю сульфідів заліза [4] дозволяє припустити можливість очищення біогазу від сполук сірки за рахунок протікання такої реакції:



**Хімічний склад фосфорита, % вага**

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв.	CO <sub>2</sub>	F	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O
33,0	23,4	6,6	3,6	0,8	1,3	1,5

При цьому потенціал Гіббса дорівнює – 20,5 кДж/моль.

Швидкість розкладання фосфатної сировини (апатиту) кислотами з утворенням нових твердих фаз залежить від різниці активностей (концентрацій) водневих іонів в об'ємі розчину й на поверхні зерен фосфату. Кінетичне рівняння в даному випадку має такий вигляд:

$$Y = K \cdot D \cdot S \cdot [a_1 - a_2] / \delta, \quad (11)$$

де  $K$  — константа, що залежить від температури і гідродинамічних умов;  $D$  — коефіцієнт дифузії;  $S$  — питома поверхня фосфату;  $a_1, a_2$  — активності водневих іонів в об'ємі розчину й на поверхні зерен фосфату;  $\delta$  — товщина плівки продуктів реакції.

У порівнянні із сульфатною кислотою (константа дисоціації  $K_{\text{дис}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ) активність водневих іонів карбонатної кислоти приблизно в 150 разів менша. Очевидно, що за тих самих умов

швидкість реакції з використанням вугільної кислоти буде незначна. Збільшити швидкість реакції (6), як це впливає з рівняння (11), крім зниження рН, можливо шляхом збільшення питомої поверхні фосфату.

Питома поверхня фосфоритних руд осадового походження на 1—2 порядки вище в порівнянні з апатитовими, що мають магматичне походження [5, 6, 7]. Виходячи з цього, дослідження кінетики і відпрацювання екологічно чистої технології одержання фосфатного добрива провели з використанням алжирського фосфориту стандартного помолу (залишок на ситі 0,15 мм не більше 14 %).

Визначено, що велике значення в процесі розкладання фосфату має вода. Експериментальні дані впливу води на перехід сполук фосфору в форму, яка засвоюється рослинами під час оброблення фосфориту вуглекислим газом показали, що визначальне значення має співвідношення води і вуглекислого газу в реакційній суміші [8]. На нашу думку, це можна пояснити підвищенням активності карбонатної кислоти за рахунок зменшення частки пов'язаної фосфоритом води. Аналіз водяної витяжки отриманого фосфорного добрива на утримання фтору показав, що розчинність фтористих сполук в ньому приблизно відповідає розчинності фториду кальцію. А це значить, що застосування цього добрива виключає загрозу забруднення навколишнього середовища токсичними сполуками фтору.

Таким чином, виходячи з наведених даних, є всі підстави стверджувати, що розкладання фосфатної сировини, тобто переведення сполук фосфору в форми, які засвоюються рослинами можна проводити у біореакторі, попутно одержуючи концентрованіший по метану і без отруйних сполук сірки біогаз.

Використання карбонатної кислоти у виробництві фосфорних добрив веде до вирішення ще однієї важливої екологічної проблеми. У документах Всесвітньої метеорологічної організації ще в 1976—1977 роках була визнана можливість зміни глобального клімату через ріст концентрації  $\text{CO}_2$  в атмосфері за рахунок господарської діяльності людини. Попадання вуглекислого газу в атмосферу сприяє розвитку «парникового ефекту» [10]. Одним із шляхів зниження надходження  $\text{CO}_2$  в атмосферу може бути шлях використання його для одержання мінеральних фосфорних добрив у технологіях утилізації органічних відходів. На сьогоднішній день, виходячи з обсягу перероблення фосфатної сировини у світі, використовуючи замість сульфатної карбонатну кислоту (реакція 6), що утвориться в біотехнологіях, можливе запобігання надходження в атмосферу планети біля 45 млн. тонн  $\text{CO}_2$  у рік.

### Висновки

Розглянуто термодинаміку і кінетику механізму можливих хімічних реакцій технології переробки природної фосфатної сировини карбонатною кислотою з одержанням мінерального добрива в умовах біоконверсії. На підставі отриманих результатів, у якості карбонатної кислоти запропоновано використовувати вуглекислий газ, що утворюється в процесі перероблення органічних відходів для одержання біогазу і органічних добрив. Промислова реалізація запропонованої технології дозволить виключити у виробництві фосфорних добрив використання сильних мінеральних кислот, що містяться в природній сировині, і перехід нерозчинних сполук фтору в розчинні і газоподібні. Це спричинить запобігання надходження в навколишнє середовище токсичних сполук фтору. Заміна в технології фосфатних добрив сильних кислот на похідні карбону, що утворюються в процесах біоконверсії, дозволить одержувати екологічно чисті фосфорне добриво і біогаз, знизити надходження в атмосферу планети отруйних викидів і вуглекислого газу.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Киперман Ю. А., Ильин А. В., Комаров М. А. Минеральные удобрения на рубеже XXI века // Химическая промышленность. — Москва. — 1998. — № 12. — С. 10—12.
2. Харииков А. М., Сметана В. В. О проблемах фосфатно-сырьевой базы Украины // Хімічна промисловість України. — Київ. — 1999. — № 4. — С. 16—18.
3. Васильев В. А., Филиппова Н. В. Справочник по органическим удобрениям. 2-е изд. — М.: Росагропромиздат, 1988. — 255 с.

4. Позин М. Е. Технология минеральных солей. — Ч.1. — Л.: Химия, 1974. — 768с.
5. Дензанов Г. А. Исследование процессов разложения природных фосфатов соединениями фтора. Автореф. дис. ... к. т. н.: 7.06.77. — Л.: ЛТИ, 1977. — 19 с.
6. А. с. 414189 СРСР, МКИ С 01 b 25/30. Способ получения ортофосфатов натрия / Г. А. Дензанов. 1469125/23-26; Заявлено 06.08.70. Оpubл. 19.06.74, Бюл. № 5.
7. А. с. 567711 СССР, МКИ С 05 В 11/00. Способ получения комплексных удобрений / Г. А. Дензанов, В. И. Гладушко. 2175471/26; заявлено 17.09.75. Оpubл. 05.08.77, Бюл. № 29.
8. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е. Л. Яхонтова и др. — М.: Химия, 1988. — 288 с.
9. Биотехнология. Принципы и применение: Пер. с англ. / Под ред. И. Хаггинса, Д. Беста и Дж. Джонса. — М.: Мир, 1988. — 480 с.
10. Патент 55530 України, МКИ 7 С 05 В 11/00, 11/04. Спосіб одержання фосфорного добрива / Г. О. Дензанов, П. А. Молчанов. № 2000105960; Заявл. 23.10.2000; Оpubл. 15.04.03. Бюл. № 4.
11. P. A. Molchanov, G. A. Denzanov, Y. Y. Podobna, T. G. Goleva. The Ways to Prevent Formation of Water-Soluble Fluorine Compounds when Producing Phosphate Fertilizers // Global Nest: the International Journal, Greece. — 2001. Vol. 3.— № 3. — P. 185—188.
12. Бутыко М. И. Проблема углекислого газа. — Л.: Гидрометеиздат, 1979. — 60 с.

Рекомендована кафедрою теплоенергетики

Надійшла до редакції 5.02.04  
Рекомендована до друку 10.03.04

*Дензанов Геннадій Олександрович* — провідний науковий співробітник; *Резидент Наталія Володимирівна* — аспірант кафедри теплоенергетики.

Вінницький національний технічний університет

*Петрук Галина Дмитрівна* — доцент кафедри хімії.

Вінницький державний педагогічний університет ім. М. Коцюбинського