

Ю.А.КИПЕРМАН
В.И.СКОРОБОГАТОВ
Т.А.АНТОНЕЦ
В.Г.КАЗАК
А.И.АНГЕЛОВ

Эколого-геохимическая оценка агрономических руд и продуктов их переработки

Полтора века тому назад были сделаны Поткрития, положившие начало минеральным ресурсам для сельского хозяйства и предопределившие появление новой индустрии - производство минеральных удобрений. Эти открытия связаны с именем Юстуса фон Либиха, предсказавшего появление минеральных удобрений и рассчитавшего пропорции фосфора, калия и азота для питания растений. Идеи Либиха вскоре были реализованы. В 1842 г. основатель сельскохозяйственной опытной станции в Ротамстаде в Южной Англии Джон Лаус получил патент на производство суперфосфата. Открытие Либиха стало подлинным «благодеемием для человечества». По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО) за последнее двадцатилетие 2/3 прироста населения Земли (свыше 800 млн. человек) кормились за счет интенсификации земледелия, благодаря применению удобрений. Но в последнее время стала зримой и «обратная сторона медали» - индустрия минеральных удобрений оказывает не только мощное воздействие на окружающую среду, но и заметен экологический риск от их применения. Речь идет о поступлении в почву тяжелых металлов (ТМ), токсичных компонентов (ТК) и естественных радионуклеидов (ЕРН), привносимых в минеральные удобрения, особенно в фосфорные, из природного сырья [3].

Во многих развитых странах с интенсивным сельскохозяйственным производством (США, ФРГ, Бельгия, Нидерланды, Франция, Швеция, Финляндия, Швейцария и др.) на общегосударственном уровне выполняется комплекс исследовательских и организационных мероприятий по контролю содержания указанных компонентов в фосфатном сырье, фосфорных удобрениях,

почве и пищевых продуктах. Особенно жесткий контроль осуществляют за содержанием кадмия, предельное содержание которого не более 50 мг на 1 кг фосфора [4].

В Российской Федерации систематические исследования в этом направлении ранее не проводились, а ограничения на содержание ТМ, ТК и ЕРН в минеральных удобрениях не вводились. Ниже приводятся результаты оценки концентрации экологически контролируемых компонентов (ЭКК) в фосфатном сырье, продуктах его переработки и закономерности миграции ЭКК в процессе обогащения и технологического передела.

Исследованиями охвачены шесть разновидностей фосфатного сырья, выпускаемого в странах СНГ и девять из дальнего зарубежья, представляющие разнообразие мировых геолого-промышленных типов апатитовых и фосфоритовых руд (табл. 1).

Согласно данным НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.И.Сытина АММ РФ для экологической оценки фосфатного сырья и фосфорных удобрений достаточно осуществлять контроль по следующим 16 компонентам: фтор, марганец, никель, медь, цинк, мышьяк, стронций, ванадий, хром, свинец, ртуть, кобальт, кадмий, уран, торий и иттрий.

Оценка содержания ЭКК в пробах фосфатного сырья выполнялась с использованием инструментальных методов: ионометрическим (F), атомно-абсорбционным (Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cr, Pb, Co, Cd), визуально-калориметрическим (As), рентгено-спектральным флуоресцентным (Ni, Cu, Zn, Ag, Sr, V, Cr, Pb, Hg, Co, Cd, U, Th, Y), полярографическим (Pb, Cd), рентгенорадиометрическим (Sr), фотометрическим (Cr, U, Th, Y), атомно-эмиссионным спектральным (Ni, Sr, As, Cr, Pb, Cd).

Таблица 1
СОСТАВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Фосфатное сырье	P ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Нераств. остаток	Потери при прокаливании
Хибинский апатитовый концентрат АО «Апатит»	39,2	50,8	0,42	0,49	0,25	1,85	0,25
Апатитовый концентрат Ковдорского ГОКа	37,7	51,1	0,66	0,05	3,46	0,75	4,37
Фосфоритовый концентрат Кингисеппского АО «Фосфорит»	29,0	43,3	0,91	0,60	2,15	14,32	9,42
Фосфоритовый концентрат Подмосковского АО «Фосфориты»	20,0	32,6	7,08	4,05	1,25	19,94	5,58
Фосфоритовый концентрат АО «Каратау», марки «Р»	24,9	39,1	1,22	0,92	1,83	18,43	7,00
Фосфоритовый концентрат рудника АО «Чилисай»	17,9	30,0	1,80	1,80	1,00	14,64	9,1
Иорданский фосфоритовый концентрат, мест. Эль-Хасса	34,1	52,7	0,11	0,25	0,18	2,75	6,37
Алжирский фосфоритовый концентрат, мест. Джебал Онк	28,9	49,8	0,65	0,44	1,92	0,65	11,2
Тунисский фосфоритовый концентрат, мест. Метлауи, Гафза	32,0	48,1	0,63	0,54	1,83	2,9	7,8
Вьетнамский апатитовый концентрат, мест. Лао Кай	32,3	43,3	1,46	2,41	1,18	12,34	3,7
Монгольский фосфоритовый концентрат, мест. Хубсугул	33,8	49,4	0,52	—	1,73	5,3	3,5
Монгольский апатитовый концентрат, мест. Буренхан	29,9	44,4	1,00	—	1,14	12,6	5,0
Марокканский фосфоритовый концентрат	33,5	52,0	0,42	0,25	0,32	1,25	7,8
Сирийский фосфоритовый концентрат, мест. Кнейфис	32,7	50,5	0,10	0,22	0,24	6,30	7,3

Минимальные и максимальные оценки ЭКК в фоссырье, их соотношения (табл. 2), рассмотренные совместно с данными по основным компонентам, позволяют высказать следующие соображения:

- при обогащении фосфатных руд заметно возрастает содержание фтора, стронция, урана, иттрия, мышьяка, ртути, кадмия;
- диапазон варьирования концентраций ЭКК значителен: марганца - в 165 раз, ртути и стронция - в 70-80 раз, кадмия, урана и иттрия - в 40 раз, хрома, свинца и кобальта - в 20-25 раз, никеля, цинка, мышьяка и тория - в 8-16 раз, для фтора, меди и ванадия - в 4-5 раз;
- для всех ЭКК, кроме, пожалуй, кадмия, не фиксируется какой-либо за-

висимости концентрации от геолого-промышленного типа месторождений;

- максимальные оценки концентраций фтора, марганца, никеля, мышьяка, стронция, свинца, кобальта, урана и тория наблюдаются в фоссырье из руд отечественных месторождений.

Для характеристики фосфатного сырья и получаемых из него удобрений предлагается экологический показатель, определяемый как приведенное значение интегральной оценки токсичности:

$$\text{ЭП} = \frac{\sum_{i=1}^{16} (K_k \cdot K_t)}{K_k(p) \cdot K_t(p)},$$

где K_k - коэффициент концентрации химического элемента относительно кларка земной коры;

K_t - коэффициент токсичности химического элемента.

Коэффициент концентрации (K_k) вычисляется как частное от деления содержания данного химического элемента в образце фоссырья на его кларк (в г/т). Расчет K_k для изученных разновидностей фосфатного сырья показал, что для *Mn, Ni, Zn, V, Cr, Pb, Co, Th* величина его близка к единице. Напротив, для *P, F, As, Sr, Hg, Cd, U* и *Y* его величина значительно превышает единицу.

Таблица 2
СОДЕРЖАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ

Экологически контролируемый компонент	Приведенное содержание, г/т (для F - кг/т P)		Отношение максимального приведенного содержания к минимальному
	минимальное	максимальное	
F	58,4 (2) [*]	302,7 (6)	5,2
Mn	91 (14)	15037 (5)	165,2
Ni	62,6 (1)	759,6 (4)	12,1
Cu	79 (2)	330 (12)	4,2
Zn	140 (2)	2161 (15)	15,4
As	24,4 (2)	397,8 (4)	16,3
Sr	1595 (4)	131773 (1)	82,6
V	166 (5)	724 (13)	4,4
Cr	64 (1)	1594 (8)	25,8
Pb	17,0 (15)	438,2 (4)	25,8
Hg	0,21 (13)	14,77 (15)	70,3
Co	28,0 (2)	556,2 (4)	19,9
Cd	3,2 (2)	122,9 (8)	41,0
U	14 (10)	578 (6) (9)	41,3
Th	19,0 (11)	155,8 (6)	8,2
Y	60,3 (1)	2567,8 (8)	42,6

^{*} 2-15 - наименование фосфатного сырья (см. табл. 1.)

Коэффициент токсичности (K_m) определяется в зависимости от класса опасности данного компонента [1]. К I группе опасности отнесены *Hg, Cd, U, Th* и *Y*, для которых величина K_m принята условно в 30 единиц. Ко II группе опасности отнесены *Mn, Ni, Cu, Zn, As, V, Pb* и *Co*, для них K_t

принят равным 20. К III группе опасности отнесены *P, F, Sr* и *Cr* с K_m равным 10.

Для придания ЭП универсального характера и для удобства сравнения по его значению различных фосфатных продуктов, сумма произведений $K_k K_m$ для всех 16-ти ЭКК $\sum_{i=1}^{16} (K_k \cdot K_t)$ отнесена к произведению $K_k K_m$ фосфора.

Установлено, что уровень ЭП определяется концентрацией семи компонентов - фтора, мышьяка, стронция, ртути, кадмия, урана, иттрия, вклад которых оценивается для различных видов фосфатного сырья от 89,3 до 97,6% (в основном свыше 94%). Тогда как на остальные девять компонентов - марганец, никель, медь, цинк, ванадий, хром, свинец, торий, кобальт - приходится 10,7-2,4% от уровня ЭП.

Результаты расчетов ЭП и ЭП¹ для всех исследованных разновидностей фоссырья приведены в табл. 3, где дается также приведенное содержание кадмия. Здесь же указаны места в ряду ранжирования фоссырья по всем трем показателям по нарастающей величине. Примечательно, что ЭП по 16 ЭКК и ЭП¹ по 7 ЭКК места в ряду ранжирования полностью совпадают, также как и по показателю приведенного содержания кадмия [2].

Ряд этот выглядит следующим образом: ковдорский апатит (0,367), кингисеппский фосфорит (1,120), монгольский фосфорит (Хубсугул 1,138), каратауский фосфорит (1,209), хибинский апатит (1,397), вьетнамский (Лаокай 1,451), апатит монгольский (Буренхан 1,545), фосфорит сирийский (Восточное 1,996), фосфорит иорданский, фосфорит (Эль Хасса 2,195), сирийский (Кнейфис 2,459) фосфорит, чилисайский фосфорит (2,680), марокканский (Хурибга 2,732) фосфорит, егорьевский фосфорит (2,813), тунисский (Гафза 3,195) фосфорит, алжирский (Джебел Онк 4,212) фосфорит.

По величине ЭП изученное фосфатное сырье разделяется на два экологических типа.

К первому относится фоссырье, для которого ЭП не превышает 1,6 (1-7 места в ряду ранжирования). Как правило, это концентраты, полученные при глубоком

обогащении фосфатных руд, в основном, методом флотации, либо в сочетании с другими методами обогащения. Это ковдорский, вьетнамский и хибинский апатитовые, кингисеппский и монгольские фосфоритовые концентраты, а также природно облагороженные каратауский форфориты.

Ко второму экологическому типу относятся фоссырье, для которого ЭП более 2,3 (10-15 места в ряду ранжирования). Это сирийский (месторождение Кнейфис), чилисайский, марокканский, егорьевский, тунисский и алжирский фосфоритовые концентраты. Сирийское, алжирское и марокканское фоссырье получены путем обогащения руд сухой классификацией (рассев и обеспыливание); чилисайское, егорьевское и тунисское фоссырье - путем мокрой классификации (промывки) руд, т.е. без их глубокого обогащения.

Промежуточное положение занимает фоссырье с ЭП от 1,6 до 2,3 (8 и 9 места в ряду ранжирования). Это продукция полученная промывкой или обеспыливанием фосфоритовых руд зернистого типа: сирийский (Восточное месторождение) и иорданский концентраты.

Установлено, что из семи ЭКК фтор, стронций и, в значительной степени, уран и иттрий связаны с фосфатными минералами. Мышьяк присутствует в сульфидах и гидроксидах железа, тесно ассоциированных с фосфатом в виде микрокристаллических примесей. Поэтому удаление фтора, стронция, урана, иттрия и мышьяка механическим обогащением не представляется возможным.

Кадмия в зернистых и желваковых фосфоритах, в основном, связан с глауконитом и глинистыми минералами, в меньшей степени - с гидроксидами железа. «Вклад» кадмия в ЭП для этих видов фоссырья составляет более 50%.

В России и странах СНГ месторождения зернистых фосфоритов не разрабатываются, а желваковые фосфориты осваиваются только для производства фосфоритной муки. Методы же глубокого обогащения желваковых фосфоритов (флотация, электростатическая и электромагнитная сепарация, обжиг или различные их комбинации), способные повысить качество фосфатного сырья и улучшить его экологиче-

ские характеристики являются слишком дорогостоящими.

Таблица 3

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

№ образца	Фоссырье	ЭП		ЭП ¹		Cd/P, мг/кг	
		величина	№ в ряду ранжирования	величина	№ в ряду ранжирования	содержание	№ в ряду ранжирования
1.	Хибинское	1,437	5	1,379	5	15,80	5
2.	Ковдорское	0,411	1	0,367	1	3,16	1
3.	Кингисеппское	1,179	2	1,120	2	7,90	2
4.	Егорьевское	3,028	13	2,813	13	76,85	13
5.	Каратауское	1,311	4	1,209	4	13,44	4
6.	Чилисайское	2,826	11	2,620	11	56,19	10
7.	Иорданское	2,286	9	2,195	9	41,67	9
8.	Алжирское	4,326	15	4,212	15	122,92	15
9.	Тунисское	4,020	14	3,915	14	110,95	14
10.	Вьетнамское	1,540	6	1,451	6	21,29	8
11.	Монгольское, Хубсугул	1,186	3	1,138	3	11,05	3
12.	Монгольское, Буренхан	1,643	7	1,545	7	18,94	7
13.	Марокканское	2,851	12	2,732	12	66,30	12
14.	Сирийское, Кнейфис	2,543	10	2,459	10	61,46	11
15.	Сирийское, Восточное	2,085	8	1,996	8	18,66	6

В Российской Федерации и странах СНГ производят следующие наиболее распространенные виды фосфорсодержащих удобрений: фосфоритную муку, простой и двойной суперфосфат, аммофос, диаммонийфосфат, нитрофос, нитроаммофос, нитроаммофоска и жидкие комплексные удобрения (ЖКУ).

В технологический процесс вводят фосфатное сырье и минеральную кислоту (в основном серную), разбавленную оборотной технической водой и циркуляционными растворами. Из процесса выводят готовое удобрение, фосфогипс, сточные воды и газовую фазу.

Техническую серную кислоту получают различными способами из серосодержащего сырья: пиритного концентрата, самородной серы, газовой серы, отходящих газов металлургических производств и других видов. Применяют также серную

слоту, являющуюся отходом других производств, так называемую отработанную. Таким образом, техническая серная кислота может содержать определенные количества ЭКК, переходящих в удобрения.

В этих условиях однозначно проследить закономерности миграции ЭКК из фосфатного сырья в удобрения весьма сложно. Поэтому экологической сертификации и контролю должны подвергаться все фосфорные минеральные удобрения, независимо от типа фосфатного сырья, и которого они получены.

Оценка содержания ЭКК для наиболее распространенных отечественных фосфорных удобрений - простого и двойного суперфосфата и двух марок аммофоса позволила установить следующее:

Для порошковидного простого суперфосфата, полученного из апатитового концентрата ЭП равен 1,050, что составляет 73% его величины для фоссырья. Наибольший «вклад» в токсичность суперфосфата приходится на стронций и кадмий - в сумме около 70%.

Для двойного суперфосфата, полученного из кольского апатитового и конгисепского фосфоритового концентратов ЭП = 0,566 и составляет около 40% от его величины для исходного фоссырья, причем основной «вклад» приходится на кадмий и фтор - в сумме более 70%.

Для аммофоса, полученного из хибинского апатитового концентрата, ЭП = 0,403, т.е. около 30% от соответствующей величины для исходного фоссырья. Преобладающими ЭКК в аммофосе являются кадмий и фтор, их «удельный вес» в сумме более 70%.

Для аммофоса, полученного из фосфоритов Каратау, ЭП = 1,021, что составляет около 80% от его величины, рассчитанной для сырья. Из ЭКК в аммофосе преобладают, цинк, мышьяк и кадмий, которые попадают в аммофос не только из фоссырья, но и из серной кислоты.

Выводы

1. Для характеристики фосфатного сырья и фосфорных удобрений предложена экологический показатель, рассчитываемый по содержанию 16 ЭКК. При этом 7 из них - фтор, мышьяк, стронций, ртуть, кадмий, уран, иттрий являются определяющими, существенное снижение которых достигается глубоким обогащением фосфатных руд. Содержания ЭКК в отечественном фоссырье находятся на уровне характеристик фоссырья зарубежного производства, а в отдельных случаях и превосходят их.

2. В отсутствие нормативов по содержанию вредных примесей в фосфатном сырье, предложенный экологический показатель - ЭП - может применяться для оценки и сертификации с последующей корректировкой по результатам эколого-гигиенического контроля за состоянием почвы, сельскохозяйственных растений и грунтовых вод по соответствию их ПДК.

3. При проведении геологоразведочных работ, утверждении запасов фосфатных руд новых месторождений и переоценке подготовленных к освоению месторождений целесообразно проводить их экологическую экспертизу в соответствии с изложенными соображениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вредные химические вещества. Под общей ред. Филова В.А. В 3 томах. Л: Химия, 1988-1990.
2. Казак В.Г., Ангелов А.И. Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья. Труды НИУИФа, вып. 263, М., 1994, (с. 109-118).
3. Минеев В.Г. Экологические проблемы агрохимии. М., МГУ, 1988.
4. Hatton M. The environmental implications of cadmium in phosphate fertilizers. Phosphorus and Potassium, N 123. 1983.
5. Stowasser W.F. Phosphate Rock. Engineering and Mining Journal. Sep. 1991.

© Авторы