

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

на правах рукопису

ЧЕРНИШ ЄЛІЗАВЕТА ЮРІЇВНА

УДК 628.336

**УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД
СУЛЬФІДОГЕННОЮ АСОЦІАЦІЄЮ МІКРООРГАНІЗМІВ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор

Пляцук Леонід Дмитрович

Суми – 2014

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЕКОЛОГІЧНА ПРОБЛЕМАТИКА НАКОПИЧЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДІВ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД І ШЛЯХИ ЇЇ ВИРІШЕННЯ.....	12
1.1 Аналіз впливу процесу накопичення і складування осадів міських стічних вод на об'єкти гідросфери, атмосфери та літосфери.....	12
1.2 Екологічні аспекти використання осадів стічних вод	15
1.2.1 Мікробіологічна характеристика осадів	16
1.2.2 Макро- і мікроелементний склад осадів	16
1.3 Аналіз методів утилізації осадів стічних вод	18
1.3.1 Термічна переробка осадів стічних вод	19
1.3.2 Компостування і вермикомпостування	20
1.3.3 Обробка осаду за допомогою фосфоровмісних сполук.....	22
1.3.4 Обробка осаду за допомогою гумінових кислот і препаратів на їх основі.....	25
1.3.5 Аеробне реагентно-мікробіологічне вилуговування	26
1.3.6 Анаеробна переробка осадів	29
Постановка завдань досліджень	33
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТА Й ОПИС МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	35
2.1 Характеристика об'єкта і предмета дослідження	35
2.1.1 Агроекологічні властивості осадів стічних вод м. Сум.....	37
2.2 Опис експериментальних установок. Методи дослідження.....	41
2.2.1 Лабораторна та експериментальна установки для проведення анаеробного знешкодження осадів стічних вод разом із фосфогіпсом.....	41
2.2.2 Експериментальна установка для визначення складу газової фази.....	46

2.3	Методика проведення досліджень	49
2.3.1	Методика проведення мікробіологічних досліджень	52
2.4.	Методика обробки результатів експериментальних досліджень. Визначення похибок вимірювань у процесі проведення досліджень.....	54
2.4.1	Визначення похибки вимірів компонентів газової фази	57
	Висновки по розділу 2.....	60
	РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД В УМОВАХ БІОСУЛЬФІДОГЕНЕЗУ	62
3.1	Постановка проблеми	62
3.2	Формалізована модель процесу знешкодження осадів стічних вод	67
3.2.1	Гідролітична стадія анаеробного біосульфідного знешкодження осадів	71
3.2.2	Окислювально-лужний баланс біосульфідної системи	73
3.2.3	Термінальна стадія анаеробного біосульфідного знешкодження осадів стічних вод	75
3.3	Математична модель процесу біосульфідного знешкодження осадів стічних вод разом із фосфогіпсом.....	80
3.4	Перевірка адекватності математичної моделі результатам експериментальних даних	86
	Висновки по розділу 3.....	88
	РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД РАЗОМ ІЗ ФОСФОГІПСОМ	90
4.1	Постановка проблеми	90
4.2	Характеристика сірковмісної мінеральної добавки – фосфогіпсу.....	91
4.3	Дослідження процесу знешкодження осадів міських стічних вод разом із фосфогіпсом	92
4.3.1	Дослідження впливу рН-системи на продуктивність біореактора.....	94
4.3.2	Вплив співвідношення видів ОСВ на продуктивність біореактора.....	99

4.3.3 Дослідження впливу дози завантаження осадів стічних вод і дози фосфогіпсу на продуктивність біореактора	101
4.3.4 Вплив сульфідної фракції на рухливість важких металів в ОСВ.....	103
4.3.5 Якісний склад газової фази	106
4.4 Виділення високоактивної сульфیدогенної асоціації мікроорганізмів...	107
Висновки по розділу 4.....	110
РОЗДІЛ 5. ПРОЕКТУВАННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД	112
5.1 Технологічна схема знешкодження осадів міських стічних вод на об'єктах їх накопичення і складування	112
5.1.1 Процес очищення газової фази у біофільтрі	114
5.1.2 Рівень кислотності в системі біосульфіризації	117
5.2 Методика розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора	119
Висновки по розділу 5.....	125
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	130
ДОДАТКИ.....	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Скорочення

ВМ	- важкі метали;
ОСВ	- осади стічних вод;
СВБ	- сульфатвідновлюючі бактерії;
ГДК	- гранично допустимі концентрація;
ХСК	- хімічне споживання кисню;
ЕБЗ	- ефективність біосульфідного знешкодження;
ЛЖК	- леткі жирні кислоти;
ОВП	- окисно-відновний потенціал;
ЗЛ	- загальна лужність.

Умовні позначення

<i>pH</i>	- водневий показник, од.;
<i>t</i>	- температура, К;
<i>τ</i>	- час утримання, діб.

ВСТУП

Розвиток міських систем пов'язаний з проблемою накопичення різних видів відходів, одним з яких є з яких є осади стічних вод (ОСВ), що утворюються на міських очисних спорудах. У результаті відсутності подальшої обробки з року в рік відзначається зростання об'ємів ОСВ (для України щорічно близько 40 млн. т). Незважаючи на високий агрохімічний потенціал, утилізація ОСВ у сільському господарстві стримується внаслідок наявності в них токсичних компонентів, у першу чергу, солей важких металів (ВМ) [1–6]. Це створює умови для вертикальної і горизонтальної міграції металів у ґрунті при внесенні ОСВ. Унаслідок цього відбувається накопичення ОСВ на мулових картах і майданчиках складування, на що відводяться значні земельні ділянки, які вилучаються із сільськогосподарського обороту. Отже, першочергове значення має зв'язування важких металів у формі стійких сполук та вилучення їх із системи «осади – ґрунт – рослини».

Актуальним залишається пошук шляхів зниження техногенної дії на довкілля відходів промислового виробництва і використання їх як цінних вторинних матеріальних ресурсів, корисних компонентів, так і відходів виробництва. У процесі виробничої діяльності хімічних підприємств поряд з основними продуктами відбувається утворення величезної кількості побічних продуктів, які у своєму складі мають модифікації сульфату кальцію. На сьогодні найбільш поширеною концентрованою вторинною промисловою сировиною є фосфогіпс. При цьому фосфогіпс є багатотоннажним відходом виробництва екстракційної фосфорної кислоти і основним джерелом забруднення довкілля в районах розміщення виробництв мінеральних добрив на території України [7–8]. Проте відсоток утилізації фосфогіпсу в Україні залишається дуже низьким (не більше 10 %) [9].

Виходячи зі сказаного вище, перспективним є розробка екологічно безпечної біотехнології знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом, що дозволить істотно знизити рівень техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету, пов'язаних із тематикою «Розробка шляхів поліпшення екологічної ситуації міст і промислових зон» згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0111U006335).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – зниження рівня техногенного впливу на навколишнє середовище шляхом розробки екологічно безпечної технології знешкодження осадів стічних вод.

Завдання дослідження:

- провести аналіз техногенного впливу на екосистему при поводженні з ОСВ;
- на підставі вивчення складу, властивостей і методів утилізації ОСВ науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу їх знешкодження;
- провести моделювання процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ при введенні в систему фосфогіпсу;
- дослідити процес інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ при введенні фосфогіпсу в систему та визначити оптимальні технологічні та режимні параметри роботи анаеробної установки із знешкодження ОСВ;
- виділити високоактивну сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів для використання її як інокулята при інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ;
- на підставі проведених досліджень розробити інженерну методику розрахунку анаеробного біореактора;
- розробити технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

Об'єкт дослідження – вплив осадів стічних вод на навколишнє середовище.

Предмет дослідження – процес знешкодження осадів стічних вод з використанням сульфідогенної асоціації мікроорганізмів.

Методи дослідження. Теоретичні аспекти дисертаційної роботи базуються на біохімічному і математичному моделюванні досліджуваних процесів. Під час

проведення експериментальних досліджень для визначення форм знаходження важких металів, хімічного складу зразків ОСВ і фосфогіпсу, а також контролю фізико-хімічних параметрів процесу утилізації ОСВ були використані методи рентгенівського мікроаналізу, рентгенофлуоресцентного, рентгенодифракційного, фотометричного, атомно-абсорбційного аналізів, гравіметрії та рН-метрії. Для вивчення якісного і кількісного складу газової фази використовувався метод газометрії та газової хроматографії. Дослідження морфології мікробних препаратів проводили за допомогою світлової та електронної мікроскопії. Метод повного факторного експерименту використовувався для оцінювання впливу відхилень основних факторів на процес знешкодження ОСВ та методи математичної статистики – для обробки результатів досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. З метою підвищення рівня екологічної безпеки на основі виконаних теоретичних досліджень та експериментальних даних отримані такі наукові результати:

– дістав подальшого розвитку системний підхід до аналізу складних взаємозв'язків між окремими компонентами екосистеми в аспекті біохімічних трансформацій компонентів ОСВ, що дозволяє здійснювати прогнозування напрямків техногенного впливу на екосистему при поводженні з осадами;

– розроблена біохімічна модель процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ на основі визначення механізмів субстратно-продуктних взаємодій у сульфідогенній асоціації мікроорганізмів при введенні фосфогіпсу у систему;

– уперше при математичному моделюванні анаеробного знешкодження була здійснена формалізація кінетики утилізації ОСВ разом із фосфогіпсом;

– уперше експериментально встановлена оптимальна концентрація фосфогіпсу при знешкодженні осадів в умовах біосульфідогенезу;

– уперше виділена з ОСВ, що пройшли біосульфідне знешкодження, активна сульфідогенна асоціація мікроорганізмів, яка з високою ефективністю дозволяє проводити зв'язування важких металів у формі сульфідів при внесенні в систему фосфогіпсу;

– розроблена інженерна методика розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора, що дозволяє проектувати екологічно безпечне обладнання для знешкодження ОСВ.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена екологічно безпечна біотехнологія утилізації ОСВ зі зв'язуванням важких металів у стійкій сульфідній фракції, при цьому технологія дозволяє отримати екологічно чистий органо-мінеральний продукт та здійснити утилізацію відходів хімічної промисловості – фосфогіпсу (отримано патент на винахід). Здійснено проектування технологічного процесу та розроблено технологічну схему анаеробної установки по знешкодженню ОСВ разом із фосфогіпсом. Розроблено практичні рекомендації щодо впровадження у виробництво екологічно безпечної технології біосульфідного знешкодження ОСВ.

Дослідно-промислові випробування технології біосульфідного знешкодження осадів разом із фосфогіпсом були проведені на міських очисних спорудах м. Сум та підтвердили її працездатність (акт впровадження від 11 березня 2013 р.).

Упроваджено в навчальний процес кафедри прикладної екології Сумського державного університету методичні положення та інженерний метод розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора, біохімічну та математичну моделі процесу утилізації ОСВ у дисципліни «Екологічні біотехнології» та «Основи створення екологічно безпечних технологій» (акт впровадження від 9 вересня 2013 р.).

Особистий внесок здобувача.

1. Здобувачем представлено проблеми утворення, накопичення і утилізації осадів міських стічних вод. Розглянуті відомі технології видалення важких металів із осадів міських стічних вод. Обґрунтовано можливість застосування біосульфідної технології для обробки осадів [10].

2. Здобувачем проаналізовано умови ефективного функціонування технологічної системи біосульфідної обробки осадів міських стічних вод та

розглянуто основні технологічні чинники ведення процесу осадження важких металів біогенним сірководнем [11].

3. Здобувачем проаналізовано особливості створення технологічних систем біоконверсії осадів стічних вод та зроблено огляд літератури в контексті дослідження методів та умов попередньої обробки осадів стічних вод [12].

4. Здобувачем досліджено основні закономірності та механізми фіксації важких металів у компонентах осадах стічних вод та розглянуто механізми адаптації біологічних агентів до впливу важких металів в аспекті подальшої розробки біотехнології детоксикації [13].

5. Здобувачем здійснено дослідження процесу біогенного осадження іонів важких металів із осадів міських стічних вод та визначено основні параметри ведення процесу біосульфідної утилізації осадів [14].

6. Здобувачем запропоновано біохімічну та математичну модель знешкодження осадів стічних вод в умовах біосульфідогенезу при дисиміляційному відновленні малорозчинних сульфатів [15].

7. Здобувачем проведено аналіз експериментальних даних по динаміці утворення біогенного сірководню та визначено якісний і кількісний склад газової фази. [16].

8. Здобувачем виділено накопичувальну культуру СВБ та проведено електронно-мікроскопічне вивчення колоній мікроорганізмів і позаклітинних структур. Обґрунтовано можливість спільної обробки ОСВ і фосфогіпсу в анаеробних умовах з біохімічним зв'язуванням ВМ у процесі їх реакції з біогенним сірководнем [17].

9. Здобувачем проведена оцінка здатності іонів металів переходити в стійку форму сульфідної фракції та визначена оптимальна доза сірковмісної мінеральної добавки - фосфогіпсових відходів [18].

10. Здобувачем досліджено методи інтенсифікації процесу біосульфідної обробки осадів стічних вод [19].

11. Здобувачем розроблено спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів [20].

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися і обговорювалися на щорічних науково-технічних конференціях факультету технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету (м. Суми, 2010, 2011, 2013 рр.); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні» (м. Київ, квітень 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «III Всеукраїнський з'їзд екологів» (м. Вінниця, вересень 2011 р.); II Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві» (м. Суми, квітень 2012р.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 17–19 травня 2013 р.).

Публікації. За результати дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць: 10 статей, з них 6 – у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку МОН України, 4 – в спеціалізованих зарубіжних виданнях, 1 патент України на винахід, 1 стаття в збірнику матеріалів конференції та 6 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел, тринадцяти додатків. Загальний обсяг роботи становить 215 сторінок. Дисертаційна робота містить 34 рисунки та 9 таблиць по тексту. Список використаних джерел у кількості 148 найменувань на 18 сторінках. Додатки розміщені на 68 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ЕКОЛОГІЧНА ПРОБЛЕМАТИКА НАКОПИЧЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДІВ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД І ШЛЯХИ ЇЇ ВИРІШЕННЯ

1.1 Аналіз впливу процесу накопичення і складування осадів міських стічних вод на об'єкти гідросфери, атмосфери та літосфери

Найскладніше оцінити токсичну дію відносно невисоких концентрацій важких металів (ВМ), що зовні повільно і малопомітно впливають на різні екосистемні рівні внаслідок накопичення великих об'ємів ОСВ на мулових картах, особливо це важливо при їх ґрунтовому використанні. Однак, як відмічали автори [21; 22], забруднення саме такого роду, що діють тривалий час, здатні спричиняти зрушення в існуючій біологічній рівновазі. При цьому навіть незначні зміни енергоелементного стану довкілля (за рахунок енергетичної складової) здатні змінювати внутрішній енергоелементний стан системи на основі водню та елементів 2-го, 3-го періодів IV–VII груп, тобто таких, як С, О, Р, Si та ін.[23]. В аспекті впливу процесу накопичення ОСВ на об'єкти гідросфери, літосфери та атмосфери вищевикладене твердження також застосовне.

У великих містах із населенням декілька мільйонів чоловік кількість комунальних стоків обчислюється мільйонами кубічних метрів за добу, а кількість осадів після очищення – сотнями тонн за сухою речовиною. В існуючій ситуації кількості наявних мулових майданчиків недостатньо, відбувається порушення технології підсушування рідких осадів.

Важливим чинником при характеристиці дії ОСВ на об'єкти довкілля є часовий параметр. З даних, наведених у працях [24; 25], випливає, що осаді з тривалим терміном зберігання стають екологічно небезпечними відходами внаслідок накопичення в них ВМ.

З аналізу літературних даних випливає висновок: зі збільшенням часу витримки ОСВ відбувається перерозподіл форм знаходження ВМ. З одного боку,

гумусоподібні речовини мають велику місткість катіонів, яка обумовлює значну сорбцію ними ВМ та їх фіксацію, що може бути описана за допомогою явищ іонного обміну, сорбції, хелатоутворення, коагуляції і пептизації [26–28]. З іншого – при збільшенні вмісту водорозчинної органічної речовини, здатної до комплексоутворення з ВМ внаслідок мікробної життєдіяльності (біодеградація), рухомість металів зростає [29]. ВМ ОСВ можуть переходити в легкорухому форму і ставати доступними для рослин, а також здатними мігрувати вниз за профілем ґрунту [30]. Металоорганічні сполуки ВМ легше включаються в харчові ланцюги, ніж їх неорганічні сполуки, тому є найбільш небезпечними формами ВМ.

Певний рівень вмісту ВМ і характер їх розподілу в ґрунтовому покриві значною мірою визначаються процесами міграції і акумуляції. Характер і форма міграції ВМ визначаються, у свою чергу, як внутрішніми, так і зовнішніми чинниками. До внутрішніх чинників відносять властивості елементів (у тому числі іонну масу та іонний радіус), їх реакційну здатність, характер утворюваних хімічних сполук. Зовнішні чинники – це умови, в яких відбувається міграція елементів: температура, вологість, величина pH , величина іонного потенціалу, наявність органічної речовини, мінеральні супутники [5; 31; 32]. Вони обумовлюють процеси мінералізації та гумусоутворення. Отже, вищеперелічені параметри приводять до формування тієї чи іншої характеристики міграційних потоків ВМ. У той самий час вплив ВМ на компоненти біогеоценозів обумовлений значною мірою і їх впливом на енергетичні потоки в системі, на зміну вільної енергії (ΔG), ентальпії (ΔH) та ентропії (ΔS) в реакціях метаболізму, іонного обміну, комплексоутворення, що проходять [29]. Це пов'язано в першу чергу з негативною дією концентрацій ВМ на гомеостаз ґрунту: метали активують біохімічні механізми руйнування зв'язків у біологічних сполуках, внаслідок чого відбувається інактивація ферментативних систем, руйнуються нуклеїнові кислоти, різні білки, вітаміни та інші речовини, порушуються фізіологічні процеси в рослинах [3; 4; 33–38].

При фільтрації мулової води в ґрунт відбувається забруднення ґрунтових вод і прилеглих водойм різними токсичними, канцерогенними, патогенними та біогенними елементами, що, у свою чергу, призводить до вторинного забруднення. Були проведені дослідження [39], які визначили, що осад стічних вод має біологічну активність стосовно більшості гідробіонтів.

При накопиченні важких металів у трофічних ланцюгах гідробіонтів їх концентрації збільшуються з кожним трофічним рівнем. Потрапляння у водні об'єкти біогенних елементів, які також входять до складу ОСВ, інтенсифікує процес евтрофікації. Це особливо актуально навесні при повенях і під час танення снігу, в результаті якого відбувається збільшення кількості стоків. ВМ, які є компонентами ОСВ, у процесі мікробіологічної трансформації органічних комплексів більш інтенсивно включаються у біогеохімічні цикли міграції мікроелементів. Водорозчинні форми ВМ випаровуються з ґрунтів і надходять у повітряне середовище з транспірацією з рослин. Їх концентрація в продуктах випару і транспірації становить близько 10^{-8} – 10^{-9} моль/л, збільшуючись із зростанням забруднення ґрунтів ВМ [29].

Характеристики компонентів мікробної системи ОСВ змінюються залежно від двох процесів: адаптації виду мікроорганізму або ж адаптивної динаміки зі зміною видів у функціональному угрупованні. Угруповання мікроорганізмів функціонує як єдине ціле з кооперативними трофічними зв'язками, що визначають план хімічних взаємодій [40].

На рис. 1.1 зображена схема окисно-відновних реакцій, що відбуваються у процесі мінералізації органічної речовини [40].

У ґрунтовому повітрі містяться різні органічні й неорганічні леткі речовини: аміак, сірководень, метан, органічні кислоти, спирти, ефіри, смоли та інші сполуки, які є продуктами метаболізму мікробів, рослин і тварин [41]. Аналогічні сполуки наявні в газоподібних продуктах мікробного угруповання ОСВ, але більш концентровані [42].

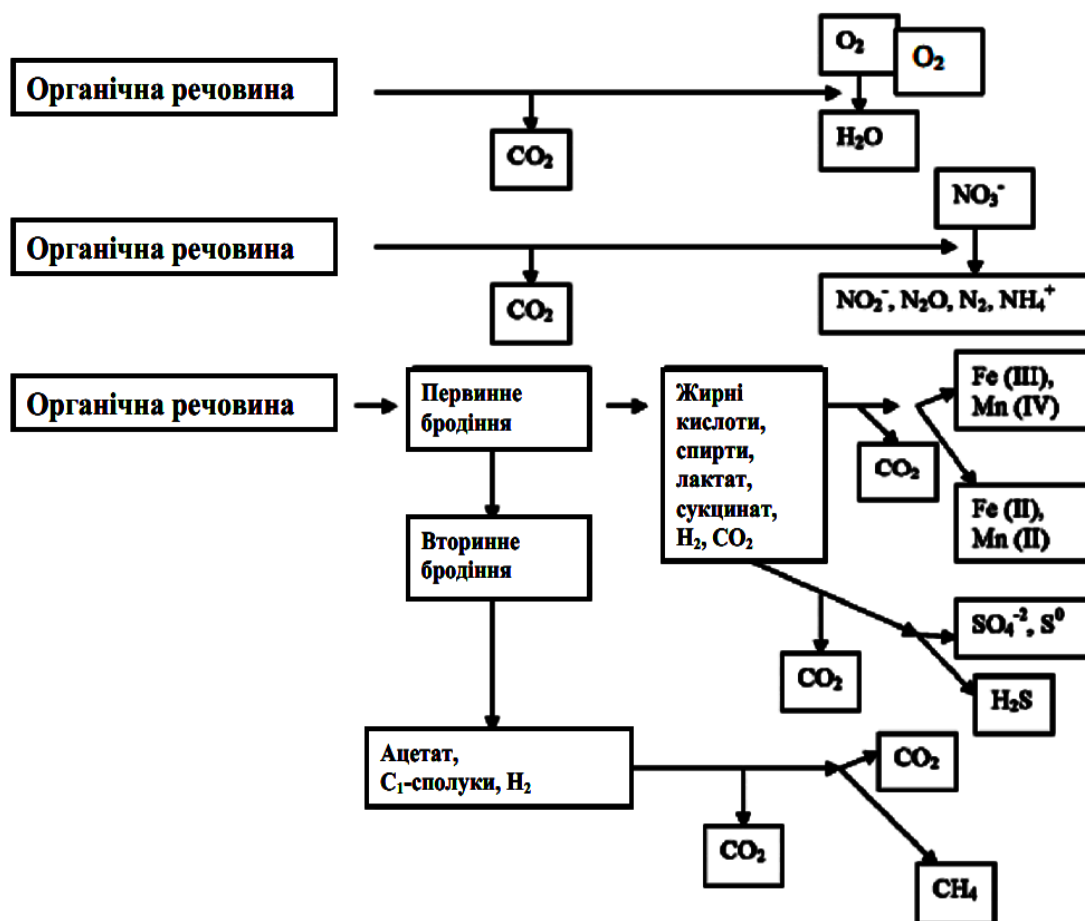


Рисунок 1.1 – Послідовність окисно-відновних реакцій у процесі мінералізації органічної речовини

У дослідженнях [43] в ґрунтовому повітрі виявлено миш'як і сурму, ртуть, телур, свинець, олово у формі ди-, три- і тетраметилових сполук, типових для процесу гниття органіки, які виділяються із шару ОСВ. Концентрації аміаку і сірководень, що перевищують ГДК, за несприятливих метеоумов реєструються на відстані 300–500 м від станції аерації і 500 м – від мулових майданчиків [44].

1.2 Екологічні аспекти використання осадів стічних вод

У процесах механічного, біологічного і фізико-хімічного очищення побутових, промислових і сільськогосподарських стічних вод на очисних спорудах утворюються різного виду осади, які розрізняються за складом, властивостями і дією на довкілля [45]. Здебільшого як добриво у ґрунт вносять

осади первинних відстійників, надмірний активний мул та їх суміші, осади з мулових карт.

1.2.1 Мікробіологічна характеристика осадів

В осадах, як і в стічній воді, можна знайти багато форм бактерій. Бактерійна заселеність осадів на порядок вища, ніж стічних вод.

Значну епідемічну небезпеку ОСВ становлять за рахунок вмісту в них безлічі, у тому числі й патогенних, мікроорганізмів і мікроскопічних грибів. Загальна кількість мікроорганізмів коливається у межах $2 \cdot 10^4$ – $7 \cdot 10^5$ в одному грамі ОСВ [46]. Установлено [47–49], що в ОСВ в основному містилися 10 видів паразитарних патогенів у пропегативних стадіях (яйця, цисти, ооцисти): 7 – гельмінтної етіології і 3 – протозойної. За санітарно-гігієнічними показниками осад, спрямований на утилізацію або поховання, повинен відповідати вимогам ГОСТ 17.4.2.01-81 [50], тобто в осаді не повинно бути яєць гельмінтів і патогенних бактерій, що становлять пряму і непрямую небезпеку для людини. Зберігання ОСВ на мулових картах менше 1 року недостатньо для їх повного знезараження, оскільки сальмонела, наприклад, зберігається в осаді, а яйця гельмінтів не втрачають здатності до зараження більше двох років [51; 52]. Проте, як свідчать [46; 53; 54], при тривалому зберіганні (більше 3 років) небезпека зараження гельмінтами практично відсутня.

1.2.2 Макро- і мікроелементний склад осадів

ОСВ міських очисних споруд характеризуються значним вмістом органічної речовини, макро- і мікроелементів, біологічно активних речовин. За ефективністю багато видів ОСВ не поступаються традиційним органічним добривам, порівняльні дані наведені у табл. 1.1 [57].

Наявність значної кількості фосфору в ОСВ обумовлює можливість їх використання як добрива [5]. Доступність фосфору в ОСВ різна залежно від його виду. У сирому ОСВ вона прирівнюється до доступності фосфору в монокальцій фосфатах, тоді як у підсушеному ОСВ фосфор важкодоступний для

рослин [55; 56]. Найбільше збільшення фосфору відбувається на 2–3-й рік у процесі мінералізації органічної речовини ОСВ.

Азот в ОСВ знаходиться переважно (~ 85 %) у вигляді органічних сполук. Мінеральний азот знаходиться в основному (96–99 %) в амонійній формі. Він сприяє додатковому засвоєнню азоту рослинами з ґрунту. Наслідком такої додаткової іммобілізації азоту є кращий розвиток кореневої системи і посилення активності ґрунтових мікроорганізмів. Обидва чинники дають приблизно 15–20 % додаткового азоту до засвоєного з добрив [58].

Таблиця 1.1 – Вміст основних макроелементів в осадах стічних вод порівняно з традиційними видами органічних добрив (% сухої маси)

Вид добрива	Азот загальний (N)	Фосфор (P_2O_5)	Калій (K_2O)
ОСВ мулових майданчиків	0,6–0,7	1,6–2,5	0,2–0,5
ОСВ після механічного зневоднення	1,0–1,3	0,9–1,7	0,004–0,006
Гній на солом'яній підстилці	0,7–0,8	0,4–0,5	0,7–0,8
Торф'яний гній ВРС	1,7–2,9	0,7–0,8	2,3–3,3

На рис. 1.2 зображені чинники дії ОСВ на агроценоз [61].

Мікроелементам, незважаючи на їх малий кількісний вміст в організмах, належить значна біологічна роль. Найбільш характерна висока біологічна активність мікроелементів, тобто здатність їх надзвичайно малих доз чинити сильну дію. Відмінності між величинами коефіцієнтів накопичення мікроелементів і ВМ, вивчені рядом авторів [5; 59–62], свідчать про переважне поглинання життєво необхідних елементів порівняно з екотоксикантами. Установлено, що зниження рН приводить до зростання розчинності і, отже, рухомості потенційно токсичних елементів [32; 62; 63].

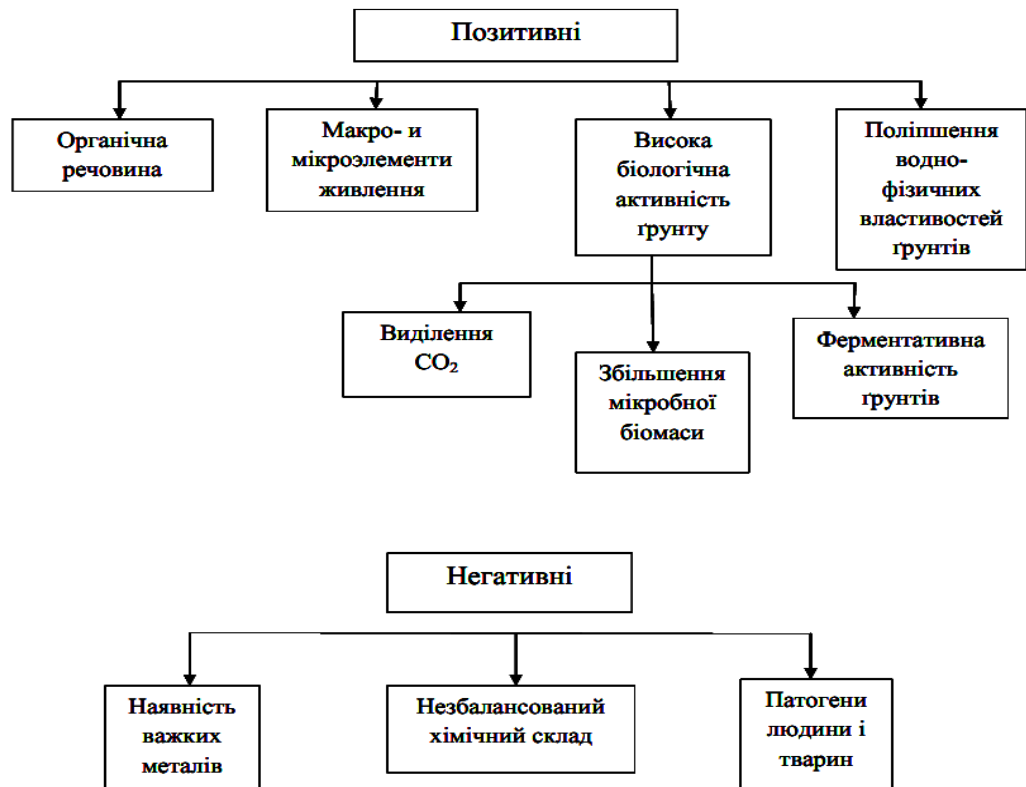


Рисунок 1.2 – Позитивні та негативні чинники дії осадів стічних вод в агроценозі

Таким чином, на ґрунтах різного типу ВМ при одних і тих самих концентраціях чинять на рослини різну дію, що обумовлене різною кінетикою і перетворенням цих речовин у ґрунтах різного типу. Накопичення ВМ у ґрунті внаслідок застосування органічних добрив з ОСВ залежить від ряду чинників: дози, тривалості застосування, фізико-хімічних властивостей ґрунту і методу попередньої обробки щодо знешкодження і знезараження осадів.

1.3 Аналіз методів утилізації осадів стічних вод

Насьогоднішній день до найбільш розповсюджених напрямків переробки та утилізації ОСВ відносяться наступні: піроліз, газифікація, виробництво твердих паливних брикетів, компостування, вермікомпостування, реагентна обробка, аеробна стабілізація і біогазові технології тощо [3; 6; 42–117].

1.3.1 Термічна переробка осадів стічних вод

Термічна обробка дозволяє у декілька разів знизити масу та об'єм ОСВ, отримати сухий сипкий продукт, повністю звільнений від патогенних мікроорганізмів і яєць гельмінтів [42; 44; 64; 65]. Зменшення маси ОСВ за рахунок видалення вологи становить близько 85 % [66]. ОСВ після термічної обробки, залежно від їх складу, можуть бути використані як органо-мінеральне добриво або як кормова добавка до раціону деяких тварин [67], або як присадний матеріал при зневодненні та сушінні ОСВ, а також як тверде паливо.

На рис. 1.3 подана технологічна лінія виробництва паливних брикетів [68]. Відповідно технологічній лінії за допомогою шнекового транспортера сировина подається в сепаратор, де відбувається розділення сировини на три фракції: з розміром частинок до $2 \cdot 10^{-3}$ м, з розміром частинок від $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ м (що спрямовується в сушарний барабан) і з розміром частинок більше 10 мм (яка спрямовується в молоткову дробарку).

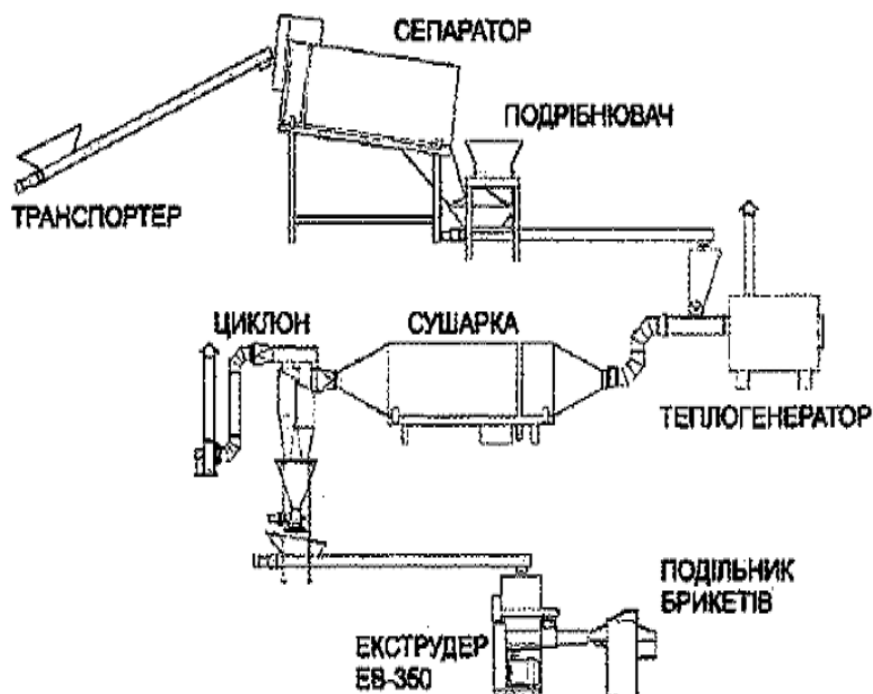


Рисунок 1.3 – Схема лінії для виробництва паливних брикетів

У молотковій дробарці великі частинки сировини подрібнюються, після цього через сепаратор спрямовуються в сушарний барабан. У сушарному барабані сировина сушиться до вологості 8 %, звідти подається витяжним вентилятором через циклон у бункер екструдера. З бункера екструдера сировина подається в конічну камеру пресування, де пресується до густини $1,0\text{--}1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ і піддається тепловій обробці температурою 433–623 К. Густина паливних гранул приблизно $1,1 \text{ г}/(10^{-6} \text{ м}^3)$, діаметр – $6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, довжина – від $5 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ [68], теплотдатність варіює в межах 10–15 МДж/кг. Для виробництва біовугільних гранул використовують так званий «Торбед-реактор» (Torbed Reactor), в якому гранулювання відбувається без доступу кисню при температурі 473–573 К [66].

При спалюванні ОСВ алюміній, кальцій, хром, залізо, марганець, нікель, кремній переходять у шлаки, в газовій фазі містяться ртуть, кадмій, свинець. Неповне згоряння ОСВ призводить до викиду величезної кількості сажі і шкідливих органічних сполук, таких, як фенол та його похідні, бенз(а)пірен і діоксин.

1.3.2 Компостування і вермикомпостування

Існують різні варіанти цієї технології, що досить добре висвітлені в літературі [42; 69–72]. При компостуванні в органічній масі утворюються гумінові речовини: гумінові кислоти, фульвокислоти і гуміни, підвищується вміст поживних мікроелементів (азоту, фосфору і калію), доступних рослинам, а мікроелементи стають біодоступними. Тривалість процесу компостування в штабелях становить 3–4 місяці [44].

На рис. 1.4 поданий варіант принципової комплексної технологічної схеми обробки ОСВ, де ущільнений стабілізований активний мул вологістю 98 % із бака-дозатора подається на вакуумний муловий майданчик для зневоднення до вологості 75–87 % [68].

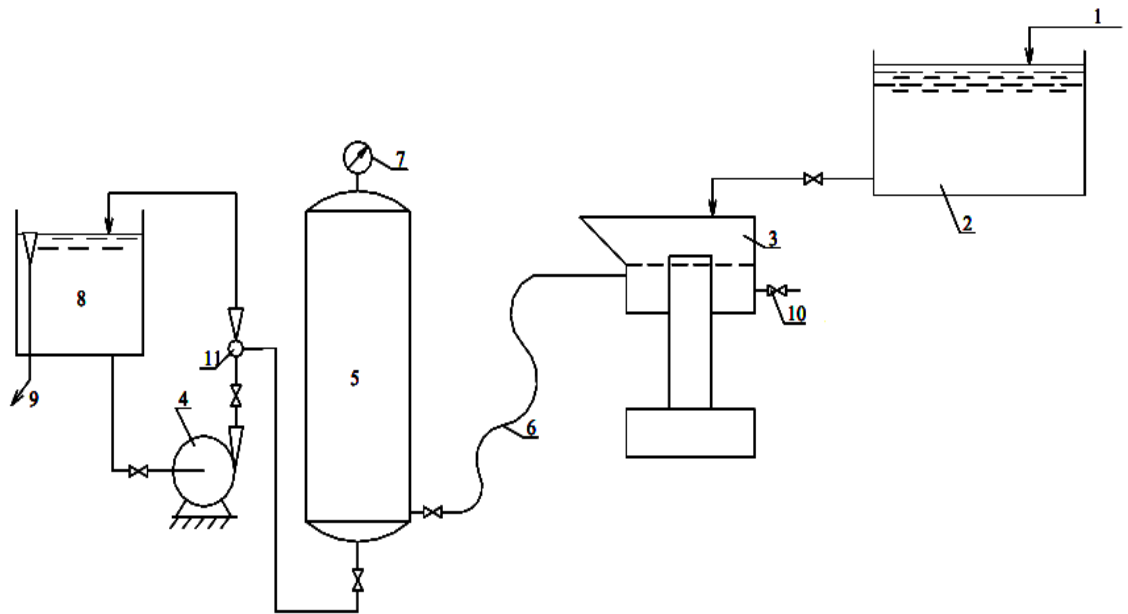


Рисунок 1.4 – Технологічна схема зневоднення осадів стічних вод на вакуумному муловому (фільтраційному) майданчику (ВФМ): 1 – трубопровід вихідного осаду; 2 – бак-дозатор; 3 – вакуумний муловий майданчик; 4 – насос; 5 – ресивер; 6 – гнучкий шланг; 7 – вакуумметр; 8 – місткість для приймання фільтрату; 9 – трубопровід переливання; 10 – кран для скидання вакууму в піддоні мулового майданчика; 11 – ежектор

Існують такі можливі варіанти використання отриманого осаду [68]: зневоднення осаду на вакуумному фільтраційному майданчику (ВФМ) до вологості 75–85 % з подальшою обробкою за методом вермикультури; зневоднення осаду на ВФМ із додаванням як присадного матеріалу деревної тирси з подальшим компостуванням отриманої суміші (рис. 1.5).

Вермикультури здатні накопичувати ВМ і переводити їх у зв'язані форми, недоступні для рослин, що дозволяє розширити спектр застосування кінцевого продукту переробки, утворюючи при цьому біогумус [73–80]. Оброблений осад може бути використаний як ґрунтопокращувальна добавка під час проведення рекультивації техногенних земель [66].

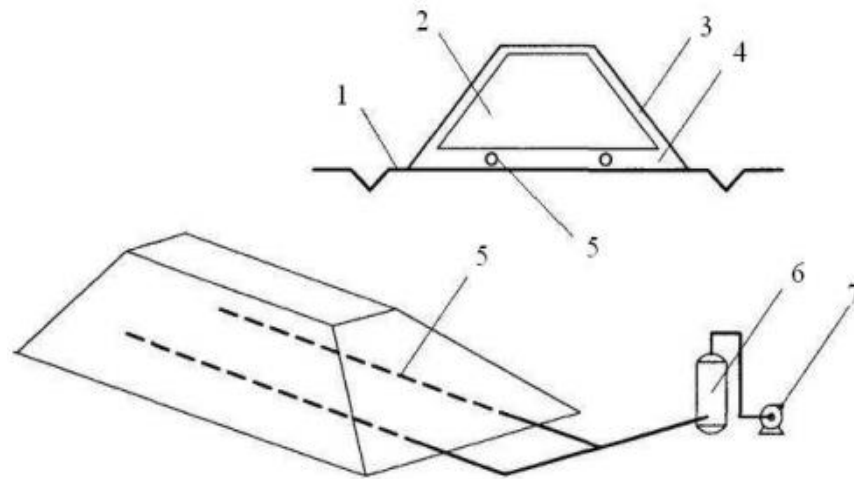


Рисунок 1.5 – Схема статичної компостної купи з примусовою аерацією:

1 – асфальтований майданчик; 2 – штабель; 3 – шар покриття; 4 – підстилаючий шар; 5 – перфоровані труби; 6 – краплевідділювач; 7 – витяжний вентилятор

Технологія утилізації за допомогою гнойових черв'яків пов'язана з порівняно низькими витратами на будівництво та експлуатацію пристроїв для вермикомпостування. Проте видалення ВМ до рівня ГДК не завжди можливе внаслідок інтоксикації біологічної складової. При цьому зниження рухомості ВМ менше ніж 50 % не завжди може відповідати допустимим концентраціям ВМ за санітарно-гігієнічними нормативами. Повсюдному поширенню цього способу перероблення ОСВ перешкоджають недостатня вивченість процесів трансформації, що відбуваються при цьому, значні відмінності хімічних і фізичних властивостей ОСВ і необхідність розроблення індивідуального режиму їх перероблення.

1.3.3 Обробка осаду за допомогою фосфоровмісних сполук

Усі технологічні рішення обробки ОСВ за допомогою фосфоровмісних сполук ґрунтуються на здатності фосфат-аніонів до координації з іонами металів із подальшим утворенням різних комплексних сполук [3; 81–83].

Існує спосіб обробки ОСВ [83] з використанням фосфоровмісних сполук, таких, як фосфоритів, який є системою хімічних перетворень. Умови проведення

процесу: температура – 333–343 К і тривалість – 75–90 хвилин обробки. В отриманих зразках, як зазначено авторами [83], ВМ виявилися зв'язаними у вигляді фосфорнокислих солей. Проте вплив фосфат-іонів на вилучення різних за природою ВМ з ОСВ неоднаковий, що показано в роботі. Крім того, аналіз засвідчує, що зниження концентрації ВМ в ОСВ після обробки відбувається для різних металів також у різному ступені (від 20 до 90 %). У напрямі використання фосфатної сировини проводився також і ряд інших досліджень [3; 84]. На рис. 1.6 представлена технологічна схема знешкодження осадів від важких металів [3].

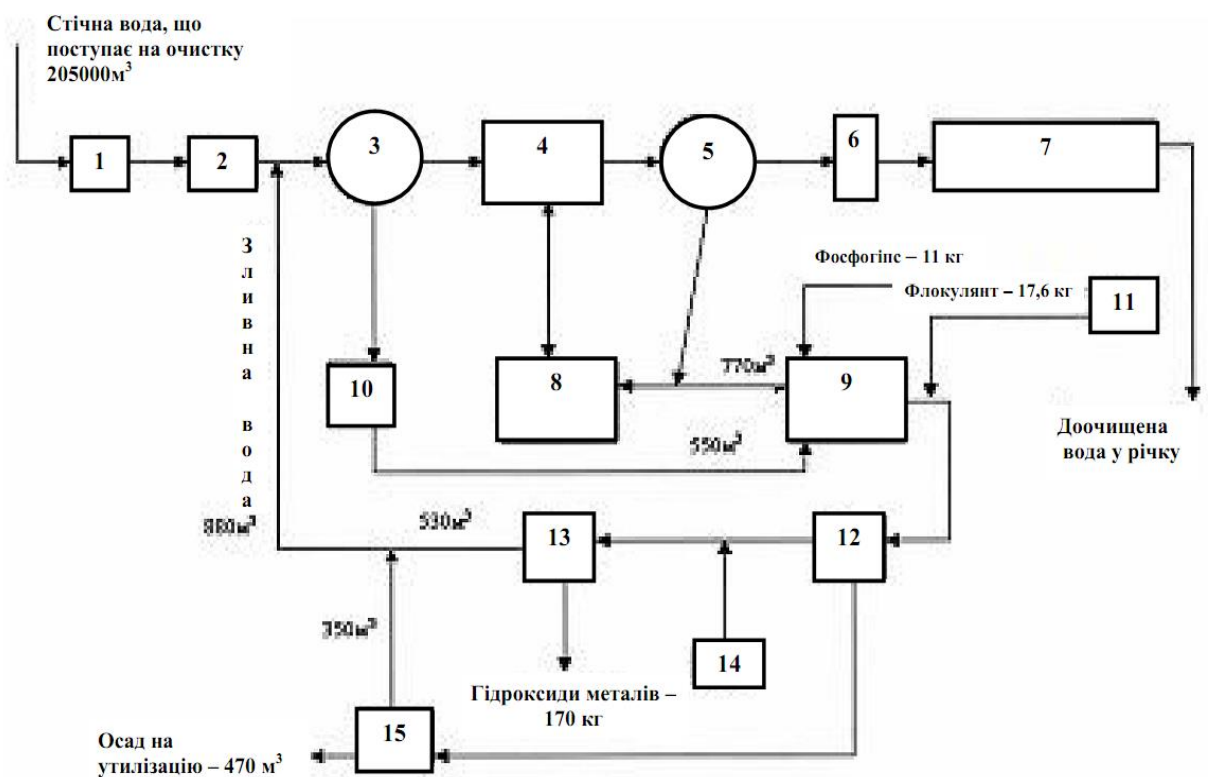


Рисунок 1.6 – Принципова технологічна схема знешкодження осадів від важких металів: 1 – грати; 2 – пісковловлювачі; 3 – первинний відстійник; 4 – аеротенк; 5 – вторинний відстійник; 6 – цех знезараження; 7 – біологічний ставок; 8 – регенератор; 9 – мінералізатор; 10 – мулозбірник; 11 – вузол приготування флокулянтів; 12 – мулоущільнювач; 13 – реактор-осаджувач; 14 – вузол змішування з реагентом; 15 – фільтр-преси

За технологічною схемою (рис. 1.6) надмірний активний мул (вологість 99,2–99,4 %) і осад первинних відстійників (вологість 95–97 %) подаються в мінералізатор, куди одночасно вводять кальцієвий матеріал (крейду, фосфогіпс, гіпс, фосфорит або апатит). Після стабілізації і введення флокулянта система надходить у мулоущільнювач, де відбувається розділення фаз кальцієвого матеріалу, власне осаду і води. Водна фаза, що містить важкі метали, надходить у реактор-осаджувач, куди вводять і реагенти-осаджувачі (Na_2CO_3 , $NaOH$, $Ca(OH)_2$ та ін.). Важкі метали при $pH \sim 7,5-8,5$ виділяють у вигляді осаду гідроксидів або білкових сполук металів. Перед змішуванням мулу з кальційвмісним матеріалом в нього вводять розчинні фосфати в кількостях $1 \cdot 10^{-3} - 0,1$ г PO_4^{3-} на $1 \cdot 10^{-3}$ м³, перемішують повітрям.

Згідно з експериментальними даними введення кальцієвого матеріалу прискорює процес розділення, зменшує вологість осаду [3].

Із наведених у працях [3; 83] даних ступінь вилучення іонів різних металів з ОСВ дуже варіює. Крім того, витягання ВМ в аеробних умовах за допомогою малорозчинних кальцієвих сполук за цією технологією вимагає значної витрати кальцієвого матеріалу. До того ж металофосфатні сполуки мають складну природу, що є важливим з точки зору можливості подальшого їх розкладання в процесі природної мінералізації органічної компоненти і руйнування міжмолекулярних зв'язків у таких складних комплексах із подальшим виходом фосфат-іонів і ВМ у поровий розчин ґрунту. В анаеробних умовах важкорозчинні металофосфатні сполуки піддаються розкладанню, що підтверджено рядом досліджень [14; 85; 86]. Як відомо, анаеробіоз потрібний для існування ґрунтової біоти. При тривалому використанні як добриво ОСВ, оброблених вищевикладеними методами з використанням фосфорвмісних сполук, ми неминуче зіткнемося з проблемою вимивання ВМ у ґрунтовий шар.

1.3.4 Обробка осаду за допомогою гумінових кислот і препаратів на їх основі

Існує спосіб детоксикації осадів стічних вод і/або санації за-консервованих мулових карт із використанням синтезованих препаратів: торфомінеральної композиції і/або гумінового концентрату [3; 6; 87]. Він ґрунтується на здатності іонів ВМ утворювати малорозчинні комплексні сполуки, наприклад, гумати, карбонати, аміакати.

На рис. 1.7 зображена технологічна схема видалення важких металів з осадів [6].

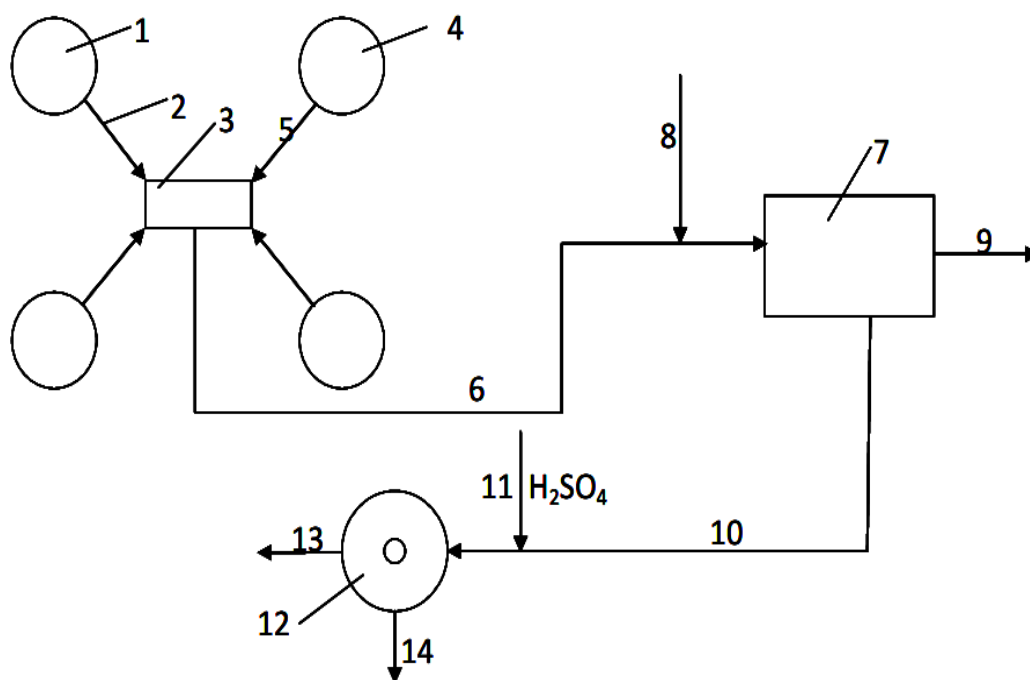


Рисунок 1.7 – Технологічна схема видалення важких металів з осадів міських стічних вод: 1 – первинні відстійники; 2 – сирий осад; 3 – ущільнювач осаду і активного мулу; 4 – вторинні відстійники; 5 – активний мул; 6 – подання осаду на зневоднення; 7 – корпус механічного зневоднення і знешкодження осаду; 8 – подання вуглелужного реагента; 9 – подання зневодненого осаду, що не містить важких металів, на складування і подальшу утилізацію; 10 – фігат; 11 – подання H_2SO_4 ; 12 – відстійник; 13 – фігат, який не містить ВМ, що подається в голову очисних споруд; 14 – осад, що містить ВМ, на подальшу переробку

Відповідно до праці [6] (рис. 1.7) зневоднення ОСВ здійснювалося на фільтр-пресах із стаціонарним наливним шаром з вуглелужного реагента (ВЛР) або на центрифугах з рухомим шаром ВЛР. Рідку фазу (фугат) обробляли у відстійниках у слабколужному середовищі (рН 6,5–6,8) для осадження гумінових комплексів, що містять ВМ. Ефективність розробленого методу для різних металів коливається від 60 до 90 %.

При міграції ВМ у середовищі «ОСВ-грунт» важливу роль відіграють процес сорбції іонів ВМ в амінокомплексах та акумулятивна здатність біомаси в цілому (біомаси рослинного і мікробного походження).

При обґрунтуванні ефективності вилучення ВМ із надлишкових активних мулів і ОСВ необхідно враховувати здатність мікроорганізмів піддавати розкладанню комплекси ВМ з органічними сполуками.

Стійкість комплексних сполук гумінових кислот з іонами різних металів досить сильно змінюється, при цьому авторами [3; 6; 87] не розглядається можливість подальшої трансформації цих комплексних сполук у ґрунті під дією ґрунтової мікрофлори.

1.3.5 Аеробне реагентно-мікробіологічне вилуговування

Використання реагентного вилуговування має ряд недоліків, пов'язаних із токсичністю, дорожнечою та складністю зберігання і транспортування використовуваних реагентів. Крім того, отримувана методом реагентної обробки органомінеральна композиція дуже збіднена мікрофлорою і тому при висиханні може утворити тверді монолітні брили. Відбувається збіднення осаду азотом і фосфором. Тому для отримання повноцінного добрива такий осад не придатний. Методи реагентно-мікробіологічного вилуговування, що ґрунтуються на комбінуванні хімічних і біологічних прийомів, детально описані в літературі [88–95].

Аеробну стабілізацію здійснюють в аераційних спорудженнях типу аеротенків, вона полягає в тривалому аеруванні ОСВ. Для стабілізації рекомендують застосовувати спорудження типу аеротенків-витіснювачів.

Тривалість аерації, що забезпечує повний розпад беззольної речовини і стабілізацію осаду, для суміші сирого осаду та ущільненого активного мулу становить 8–12 діб. Витрата повітря – $1\text{--}1,5 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{год}$ [44]. Технологічні схеми аеробної стабілізації ОСВ представлені на рис. 1.8.

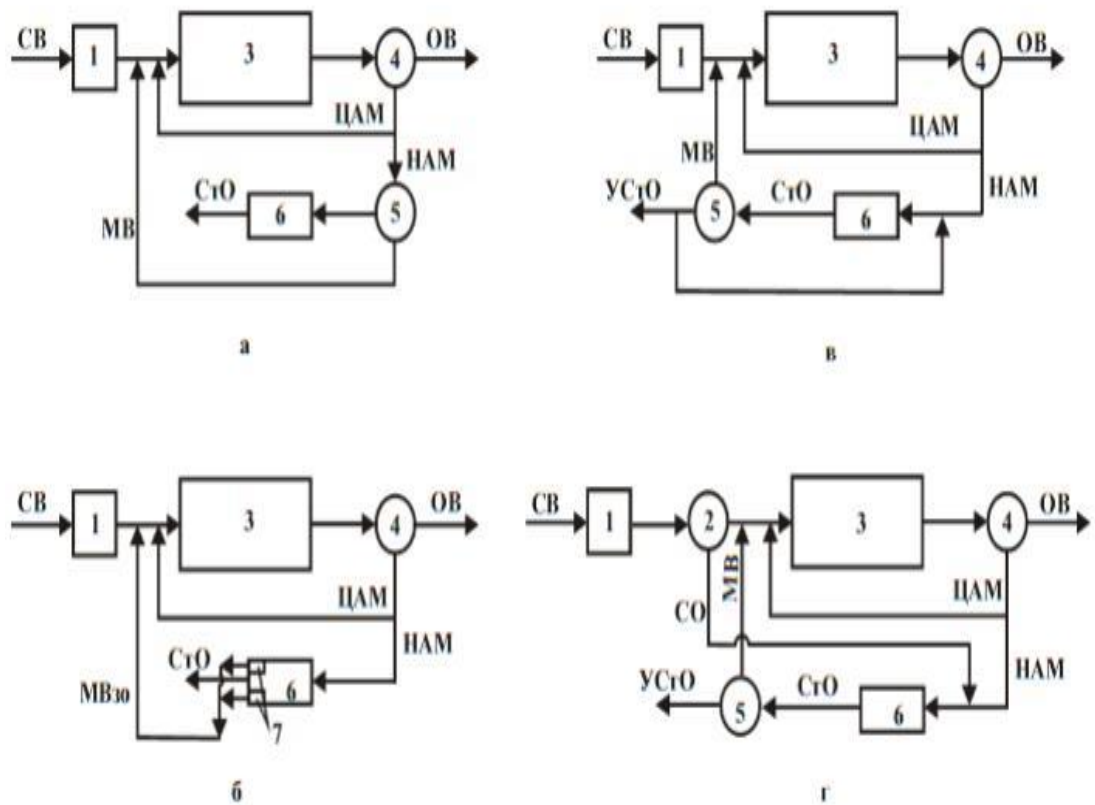


Рисунок 1.8 – Схеми процесу аеробної стабілізації осадів: СВ – стічні води; ОВ – очищені стічні води; ЦАМ – циркулюючий активний мул; НАМ – надмірний активний мул; МВ – мулова вода; МВ_{зо} – мулова вода із зони освітлення; СтО – стабілізований осад; УСтО – ущільнений стабілізований осад; СО – сирий осад; 1 – ґрати, пісковловлювачі; 2 – первинний відстійник; 3 – аеротенк; 4 – вторинний відстійник; 5 – мулозгущувач; 6 – аеробний стабілізатор; 7 – відстійні зони

Після аеробної стабілізації ОСВ повинні знаходитися впродовж 1,5–5 годин в ущільнювачах або в спеціально виділеній відстійній зоні усередині стабілізатора

(рис. 1.8). Вологість ущільненого аеробного стабілізованого осаду становить при цьому 96,5–97,5 % [44].

На рис. 1.9 наведена технологічна схема реалізації процесу глибокої мінералізації з рециркуляцією осаду в аеробному мінералізаторі [93; 94].

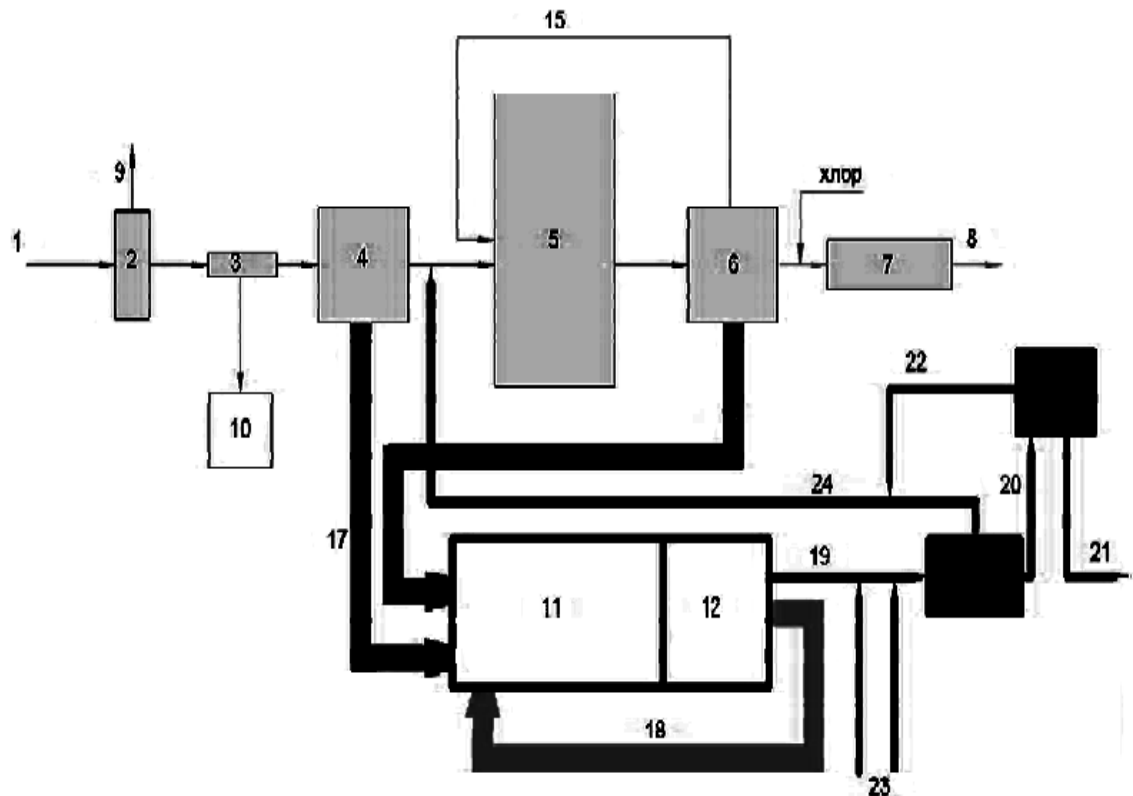


Рисунок 1.9 – Технологічна схема очисних споруд із глибокою мінералізацією осадів і видаленням важких металів: 1 – подання стічної рідини; 2 – ґрати; 3 – пісковловлювачі; 4 – первинні відстійники; 5 – аеротенки; 6 – вторинні відстійники; 7 – контактні резервуари; 8 – відведення очищеної стічної рідини; 9 – відходи; 10 – піскові майданчики; 11 – аеробні мінералізатори; 12 – муловіддільники; 13 – відстійники; 14 – механічне зневоднення концентрату; 15 – поворотний активний мул; 16 – надлишковий активний мул; 17 – сирий осад; 18 – рециркулюючий мул мінералізаторів; 19 – мулова вода; 20 – осад (концентрат) на зневоднення; 21 – зневоднений концентрат; 22 – фільтрат; 23 – введення реагентів; 24 – мулова вода після видалення важких металів

Відповідно до технологічної схеми (рис. 1.9) відокремлювана в муловіддільниках мулова вода, що містить дрібнодисперсні глибоко мінералізовані частинки оброблюваних осадів, підлягає потім видаленню з неї VM реагентним способом. Ця технологія дозволяє значно збільшити вік активного мулу в аеробному мінералізаторі і сформувати біоценоз мікроорганізмів, здатний досить ефективно мінералізувати високомолекулярні органічні речовини осаду. В умовах України застосування цього методу на очисних спорудах останніми роками різко скоротилося у зв'язку з дефіцитом електроенергії і високою енергоємністю тривалої аерації. Подання повітря в аеробні стабілізатори здійснюють за допомогою велико- або середньобульбашкової системи аерації, оскільки вважають, що застосування механічної чи пневмомеханічної аерації призводить до погіршення структури осаду і збільшення його питомого опору фільтрації [44]. Крім того, потрібне знезараження стабілізованих ОСВ, а ефективність аеробної стабілізації знижується в зимовий період внаслідок переохолодження ОСВ. При цьому для видалення VM потрібні значні витрати реагентів. Крім того, при підвищеному вмісті в осаді VM дуже важливим є збереження угруповання мікроорганізмів, що сформувалося при аеробній стабілізації. Більшість досліджень проводилися на активному мулі аеротенків, що багатий на органічну речовину і є оптимальним субстратом для розвитку мікроорганізмів. Наскільки ця технологія ефективна при переробленні ОСВ, які знаходяться в мулонакопичувачах або майданчиках складування, залишається питанням.

1.3.6 Анаеробна переробка осадів

У літературі докладно описані різні технології цього методу перероблення органічних відходів, зокрема ОСВ [96–114].

Автори [113] зазначають, що на стадії анаеробного зброджування відбувається зв'язування VM у нерозчинні комплекси. Основою біогазових установок є метантенк – герметизований реактор-змішувач, призначений як для очищення стоків або стабілізації осадів, так і для генерації біометану (рис. 1.10 і

1.11) [106; 113]. Існують два основні напрями інтенсифікації роботи метантенків: підвищення концентрації завантаження і біомаси мікроорганізмів [66]. Так, до вихідних ОСВ додають біологічні відходи, такі, як: відходи бойні, олію, жир, що підвищує калорійність отриманого газу.

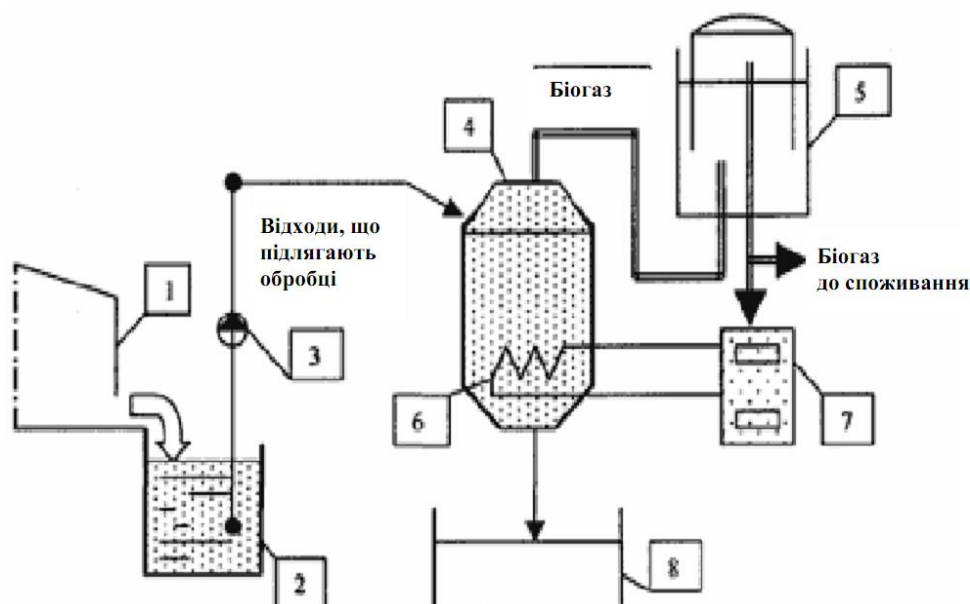


Рисунок 1.10 – Узагальнена схема біогазової установки: 1 – джерело відходів; 2 – приймач для відходів; 3 – насос; 4 – метантенк; 5 – газгольдер; 6 – теплообмінник; 7 – котел; 8 – сховище добрива

Ефективність зв'язування іонів ВМ у таких органокомплексах залишається під сумнівом. Високі концентрації ВМ (навіть при значеннях, що не перевищують ГДК за окремими ВМ) є токсичними для угруповань метаногенних мікроорганізмів. Необхідно враховувати адаптаційні властивості біологічного агента.

У технологічній схемі на рис. 1.11 [106] для запобігання викидам невикористовуваного газу в атмосферу передбачений факел для спалювання біогазу.

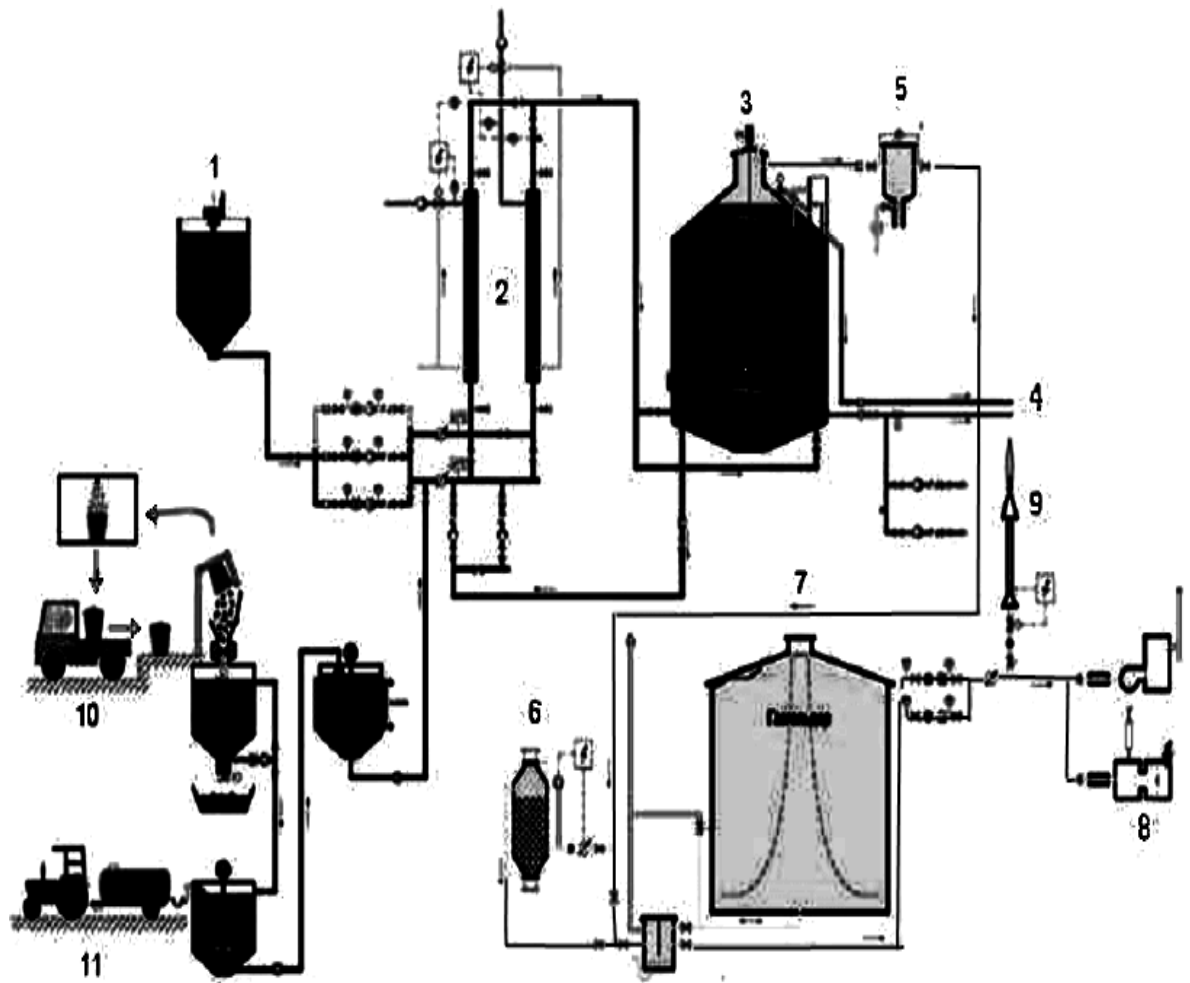


Рисунок 1.11 – Загальна технологічна схема збродження осадів з отриманням біогазу на муніципальних очисних спорудах: 1 – згущувач; 2 – теплообмінник; 3 – метантенк; 4 – зневоднення; 5 – гравієвий фільтр; 6 – фільтр для видалення сірки; 7 – газгольдер; 8 – енергетична установка; 9 – факел; 10 – відходи бойні; 11 – жир

При роздільному культивуванні різних груп бактерій і створенні в кожному реакторі оптимальних умов їх розвитку підвищується активність кислото- і метаноутворюючих бактерій [107].

За рис. 1.12 в реакторі з кислотною фазою (I фаза) за короткий час досягаються глибокий гідроліз органічних речовин і висока швидкість утворення кислот. Далі, в реакторі з метановою фазою (II фаза), що характеризується тривалішим перебуванням ОСВ, відбувається максимальне перетворення

утворених летких жирних кислот у метан. Ступінь зброджування беззольної речовини – до 70 % [107].

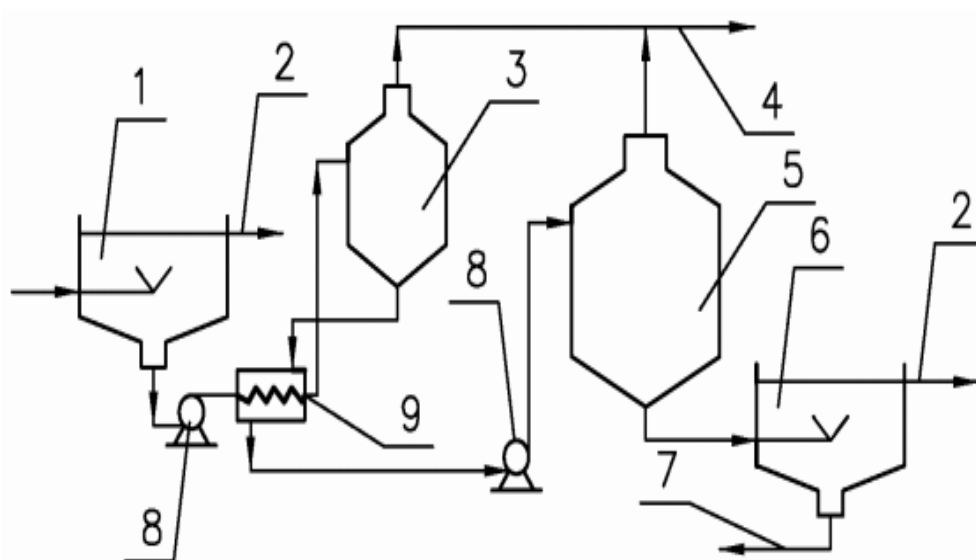


Рисунок 1.12 – Схема фазового розділення: 1 – ущільнювач сирого осаду; 2 – мулова вода; 3 – анаеробний реактор першої фази; 4 – біогаз; 5 – анаеробний реактор другої фази; 6 – ущільнювач збродженого осаду; 7 – зброджений осад; 8 – насос; 9 – теплообмінник

Перспективним є впровадження технологічних систем анаеробної мікробіологічної конверсії із зв'язуванням іонів ВМ біогенним сірководнем у нерозчинні сполуки – сульфіди [115–118]. Переважно розробки у сфері застосування СВБ і відповідно процесу біохімічної сульфатредукції за кордоном спрямовані на очищення промислових стічних вод, насичених сульфатами і ВМ.

Таким чином, розроблення технологічних схем і застосування устаткування для детоксикації і знезараження ОСВ повинні ґрунтуватися на необхідності досягнення найповнішого зв'язування ВМ і стимулюванні природних біологічних процесів трансформації компонентів ОСВ. Це дозволить отримати закінчений набір пристроїв для комплексної утилізації ОСВ з можливістю їх подальшого використання як екологічно чистого органомінерального продукту перероблення.

Постановка завдань досліджень

Ситуація з обробкою і розміщенням осадів станцій аерації великих міст стала критичною: наявні площадки складування заповнені; устаткування механічного зневоднення зношене; використовувані технології кондиціонування осаду стають усе більш енергоємними і витратними. Відсутність процесу утилізації ОСВ призводить до відчуження все нових ділянок землі під площадки складування. Отже, виникла системна екологічна проблема забруднення об'єктів довкілля.

Останні наукові дослідження у сфері вирішення проблеми накопичення і утилізації ОСВ свідчать про перспективність впровадження систем анаеробної мікробіологічної конверсії із зв'язуванням ВМ біогенним сірководнем у нерозчинні сполуки. Сірководень є продуктом життєдіяльності СВБ. Становлять інтерес промислове використання процесу біохімічної сульфатредукції для знешкодження осадів із мулових карт і майданчиків складування разом із надмірним активним мулом міських очисних споруд і використання в цьому процесі фосфогіпсових відходів як малорозчинної сульфуровмісної мінеральної добавки. Крім того, розроблення раціональної технології знешкодження ОСВ вимагає вивчення форм (рухомих і нерухомих), в яких метали накопичуються в осаді, і закономірностей акумуляції ВМ мікробними асоціаціями. Відомі дані, що характеризують процес витягання ВМ із водних середовищ та їх накопичення в ОСВ, не систематизовані і суперечливі.

Процес знешкодження ОСВ із використанням СВБ може бути інтенсифікований шляхом адаптації угруповання мікроорганізмів до різних чинників: типу органічного і мінерального субстрату, концентрації поживних речовин, наявності стимуляторів та інгібіторів процесу, температурного режиму і т. п. Також потрібне вдосконалення апаратурного оформлення і технологічних схем біохімічного знешкодження ОСВ.

Основною метою роботи є зниження рівня техногенного впливу на навколишнє середовище шляхом розробки екологічно безпечної технології знешкодження осадів стічних вод.

Відповідно до поставленої мети були сформульовані такі завдання дослідження:

- на підставі вивчення складу, властивостей і методів утилізації ОСВ науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу їх знешкодження;
- провести аналіз техногенного впливу на екосистему при поводженні з ОСВ;
- провести моделювання процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ при введенні в систему фосфогіпсу;
- дослідити процес інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ при введенні фосфогіпсу в систему та визначити оптимальні технологічні та режимні параметри роботи анаеробної установки із знешкодження ОСВ;
- виділити високоактивну сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів для використання її як інокулята при інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ;
- на підставі проведених досліджень розробити інженерну методику розрахунку анаеробного біореактора;
- розробити технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТА Й ОПИС МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика об'єкта і предмета дослідження

Об'єктом дослідження в роботі був вплив осадів стічних вод, що утворюються на міських очисних спорудах м. Суми на навколишнє середовище.

Сирі осади з первинних відстійників містять органічні речовини, які становлять 35–55 % завислих речовин, що видаляються зі стічних вод, і плаваючі забруднення з їх поверхні. Вони відрізняються великою неоднорідністю і є суспензією сірого або світло-коричневого кольору. Осадом із вторинних відстійників є активний мул. Він частково повертається на стадію біологічного очищення стічних вод (поворотний активний мул), інша його частина – надлишковий активний мул – видаляється разом із осадами з первинних відстійників.

ОСВ із первинних і вторинних відстійників подаються на мулові ставки з подальшим ущільненням та зневодненням на мулових майданчиках. Обезводнені осади вивантажуються на майданчики складування. Обсяг ОСВ, що утворюються на міських очисних спорудах м. Суми становить 350 м³ на добу.

За технологічним регламентом експлуатація мулових площадок відбувається з періодичним напуском, що складає 15-30 діб, шару осаду товщиною 0,2–0,3 м влітку та на 0,1 м нижче верху огорожуючих валиків взимку. Наступні напуски ОСВ на мулові площадки допускаються лише після підсушування раніше випущеного осаду до 80 відсоткової вологості і утворення на його поверхні глибоких тріщин, через які може проходити мулова вода з нового напуску [119]. У міру напуску мулова вода відводиться по дренажному трубопроводу до дренажної насосної станції, звідки перекачується в головну очисну споруду. Після підсушування ОСВ до вологості 70–80 % повинне виконуватися вивантаження.

Проте внаслідок відсутності подальшого їх використання відбувається накопичення ОСВ на майданчиках складування. У літні місяці це призводить до частих займань сухої маси осадів з виділенням газоподібних токсичних продуктів горіння в атмосферу.

Мулові карти є неконтрольованими біологічними системами і поблизу очисних споруд стають джерелом неприємних запахів. При цьому виділяються в довкілля леткі органічні й металоорганічні сполуки і відбувається ціла черга біохімічних процесів, випар вологи зі зменшенням обсягу ОСВ. Мулові ОСВ після часткового зневоднення завантажуються наступними шарами. При цьому жоден із шарів повністю не висихає. На поверхні утворюється стверділа кірочка, під якою ОСВ знаходяться в гелеподібному стані, де відбуваються процеси гниття органічної речовини з розвитком анаеробної екологічно небезпечної мікрофлори.

ВМ є неодмінною складовою мінеральних фаз ОСВ: глинистих мінералів, оксидів і гідроксидів заліза та алюмінію, карбонатів кальцію і магнію. У мікробній біомасі мулу також іде процес акумуляції іонів ВМ. Ці взаємодії – важливий механізм закріплення ВМ в ОСВ і ґрунтах. Реакції в окиснювальних умовах призводять до окиснення органічної речовини, що провокує супутній вихід ВМ у ґрунтовий розчин.

У сухій масі ОСВ міститься до 60 % органічних речовин, а також макро- і мікроелементи, необхідні для живлення рослин. Тому ОСВ можуть розглядатися як органомінеральні добрива за попереднього їх знешкодження і знезараження.

Предмет дослідження – процес знешкодження осадів стічних вод з використанням сульфидогенної асоціації мікроорганізмів.

Для проведення експериментальних досліджень були розроблені лабораторні установки й виконані серії експериментальних досліджень ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом, а також розроблені відповідні методики досліджень.

В основу розроблення екологічно безпечної біосульфідної технології знешкодження ОСВ були покладені такі принципи:

1. Висока ефективність знешкодження. Якнайповніше зв'язування іонів ВМ у формі сульфідної фракції ОСВ.

2. Можливість використання як мінеральної сірковмісної домішки фосфогіпсових відходів для стимулювання розвитку сульфатвідновлювальних бактерій.

3. Маловідхідність. Можливість рециклінгу речовинних потоків у системі. Утилізація твердої фракції знешкоджених ОСВ як добрива в сільськогосподарському виробництві.

2.1.1 Агроекологічні властивості осадів стічних вод м. Сум

Як зазначалося вище об'єктом дослідження в роботі є вплив осадів стічних вод на навколишнє середовище. Відповідно було здійснено дослідження агроекологічних властивостей осадів, що утворилися на міських очисних спорудах м. Суми.

Для визначення валових концентрацій елементів в осадах використовували метод растрової мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом, що була реалізована на приладі РЕММА-102 (ВАТ «СЕЛМІ», Суми, Україна). Виконанні дослідження показали, що в різних видах осадів концентрації важких металів коливаються в досить широких межах (табл. 2.1).

По відношенню до ГДК ґрунтів зафіксовані перевищення концентрацій ВМ у ОСВ для всіх елементів. У свіжому ОСВ в цілому відзначається менший вміст таких елементів як Cu, Zn, Fe (табл. 2.1 та додаток В), однак присутні Ni і Pb. Це обумовлено варіацією компонентів складу стічних вод, що надійшли у різний час до міських очисних споруд.

За результатами рентгендифракційного аналізу реалізованого на дифрактометрі ДРОН-4-07 (НВП «Буревісник», Росія) було встановлено, що однією з особливостей мінерального складу ОСВ є наявність сполук заліза у вигляді $Fe_4(PO_4)_3(OH)_3$, тобто фосфати знаходяться у зв'язаній формі. Сполуки алюмінію і кремнію присутні у вигляді гідратного комплексу потазіума – $K_2O(Al_2O_3)_{1.73}(SiO_2)_{0.37}(P_2O_5)_{2.98}H_2O$ і потазіума ілліт-монтморілоніта –

$KCu_4(Si,Al)_8P_2O_7 \times 5H_2O$ (осад з мулової карти), а також анорзита – $Ca(Al_2Si_2O_8)$ (надлишковий активний мул), у кристалічну структуру яких входять атоми важких металів (як домішки) (додатки Б.1 і Б.2).

Таблиця 2.1 – Валовий вміст важких металів в сухій речовині осадів стічних вод (м. Суми)

Вид ОСВ	Глибина відбору, м	Cu, г/кг	Zn, г/кг	Pb, г/кг	Fe, г/кг	Ni, г/кг	Cr, г/кг
Осади з мулової карти	0 – 0,2 (св.)	0,420	1,117	0,105	1,850	0,239	0,156
Осади з мулової карти	0,2 – 0,4	1,335	1,250	Не виявлено	15,5	Не виявлено	0,217
Надл. активний мул	–	1,878	0,550	Не виявлено	0,784	0,353	0,197
ГДК у ґрунті, з урахуванням фону [120]	–	0,055	0,100	0,030	–	0,085	–
ГДК в ОСВ [121]	Група 1	0,750	1,750	0,250	–	0,200	0,500
	Група 2	1,500	2,500	0,750	–	0,400	1,000

За валовим вмістом ВМ (табл. 2.1) ОСВ характеризуються:

- свіжі осади з мулової карти (глибина відбору 0 – 0,2 м) без перевищень ГДК ОСВ першої групи по Cu , Zn , Cr , Pb (0,31 - 0,64 ГДК) та перевищенням - по Ni (1,2 ГДК);

- осади з мулової карти (глибина відбору 0,2 – 0,4 м) - без перевищень ГДК по Cr, Zn (0,43 - 0,71 ГДК) та перевищенням - по Cu (1,78 ГДК), при цьому Ni і Pb не були виявлені;

- надлишковий активний мул - без перевищень ГДК по Zn , Cr (0,31 - 0,39 ГДК) та перевищенням - по Ni і Cu (1,76 - 2,50 ГДК), при цьому Pb не було виявлено.

При цьому було встановлено, що агроекологічні властивості ОСВ варіюють у широких межах. ОСВ містять значні запаси біогенних елементів необхідних для росту рослин (табл. 2.2).

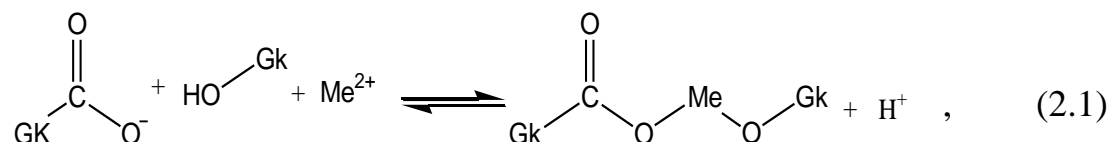
Таблиця 2.2– Вміст загальних форм біогенних елементів у ОСВ м. Сум

Вид ОСВ	Загальний фосфор, %	Загальний азот, %	Загальний калій, %
Осади з мулової карти	1,24 – 4,96	0,75 - 0,80	1,45 – 2,46
Надлишковий активний мул	2,45 – 4,45	0,83 - 2,95	1,37 – 4,00

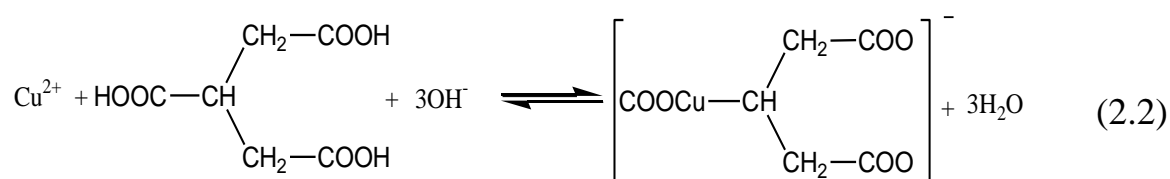
Встановлено, що вологість ОСВ змінюється від 53,8 до 86,9 %, $pH_{сол}$ – від 6,5 до 7,2. Такий діапазон зміни вологості можна пояснити нерівномірністю мікрорельєфу мулових майданчиків і різним віком ОСВ, які на них знаходяться. Надмірний активний мул має $pH_{сол} = 7,7$ і вологість 96 %.

Значна роль в адсорбції органічних речовин силікатами, алюмосилікатами й оксидами належить водневим зв'язкам. У їх утворенні беруть участь кисневі атоми або гідроксильні групи твердої поверхні і гідроксильні або аміногрупи органічних молекул. Унаслідок такої адсорбції виникають складні органомінеральні структури, які містять у своєму складі ВМ. Для металів-халькофілів характерне осадження у вигляді комплексу органічною речовиною.

При цьому частина металів на деякий час виходить із міграційних потоків. Яскраво виражені комплексоутворюючі властивості проявляють гумусові кислоти (гумінові кислоти), а також саліцилова кислота в слабколужному середовищі [13]:



де *Gk* – гумінова кислота.



Реакції в окиснювальних умовах приводять до окиснення органічної речовини, що провокує супутній вихід ВМ у ґрунтовий розчин.

Таким чином, коливання мікроелементного складу ОСВ різної глибини залягання обумовлено вимиванням хімічних сполук із верхнього шару та їх накопиченням у нижньому шарі, що також поєднано з метеорологічними умовами і сезонною інтенсивністю біохімічних процесів. Так, унаслідок процесу розкладання металоорганічних комплексів відбувається перехід ВМ у легкорозчинну форму. При цьому вміст поживних речовин у ОСВ є досить стабільним і високим порівняно з традиційними органічними добривами (гноєм на солом'яній підстилці і торф'яним), що дозволяє після попередньої детоксикації їх утилізувати у сільському господарстві.

2.2 Опис експериментальних установок. Методи дослідження

2.2.1 Лабораторна та експериментальна установки для проведення анаеробного знешкодження осадів стічних вод разом із фосфогіпсом

Лабораторна установка створена для вивчення процесу знешкодження ОСВ у першій серії дослідів, є скляною циліндричною місткістю об'ємом $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, яка покрита алюмінієвою фольгою для виключення можливості потрапляння всередину світла і запобігання росту фотосинтезуючих сірчаних бактерій. У нижній частині корпусу місткості знаходиться отвір для відведення частини збродженого субстрату через трубку для аналізу; вивантаження зброженого субстрату роблять градуйованою склянкою. Для забезпечення герметичності верхня частина місткості щільно закривалася гумовою пробкою, в якій встановлений патрубок для відведення газової фази в ацетатну пастку, що містить $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ацетату цинку (0,1 М) для осадження сірководню у формі нерозчинного сульфідів, що було якісною реакцією на наявність у газовій фазі сірководню. В інкубаторі підтримувався мезофільний температурний режим (309 К).

Для проведення серії експериментів із вивчення ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ використовувалася експериментальна установка (рис. 2.1), яка складається з біореактора (1), що є анаеробною камерою бродіння циліндричної форми з нержавіючої сталі, об'ємом $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, при цьому робочий об'єм не перевищував 7/10 загального об'єму. Камера покрита теплоізоляційною плівкою (4), під якою по термостійких пластикових трубах циркулювала підігріта вода (313 К), що забезпечувало підтримання всередині біореактора температури 309 К. Об'єм циркулюючої води становив $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Для підтримання необхідної температури був використаний термостат (2) Loір LT-108 (ТЖ-ТС-01/8-100) (Росія).

У нижній частині корпусу біореактора знаходиться отвір (3) для вивантаження знешкоджених ОСВ. Для забезпечення герметичності верхня частина біореактора щільно закривалася кришкою з отвором (8) для завантаження

свіжих ОСВ, а також у ній установлений патрубок для відведення газової фази з регулювальним клапаном (5).

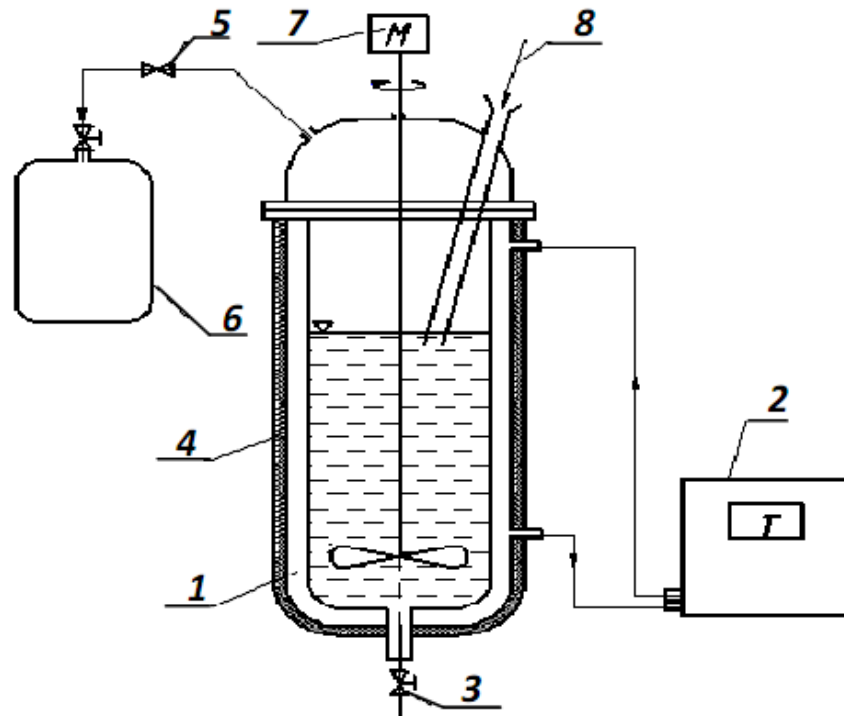


Рисунок 2.1 – Експериментальна установка: 1 – біореактор; 2 – термостат; 3 – порт для відведення зброженої маси ОСВ; 4 – ізоляція; 5 – регулювальний клапан; 6 – пробовідбірник для газової фази; 7 – перемішувальний пристрій; 8 – отвір для завантаження ОСВ

Відбір газових проб робився в спеціальні пробовідбірні пакети з інертного пластика Teflon[®] (6) об'ємом $1 \cdot 10^{-3}$ і $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Для перемішування суміші відходів у анаеробному біореакторі встановлена мішалка (7), потужність двигуна якої становить 11 кВт, номінальна частота обертання – 0,42 об/с.

Відбір зброджених ОСВ для аналізу виконувався градуйованою склянкою у кількості $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (1,4 % від робочого об'єму біореактора). Після взяття проби (один раз на дві доби) бракуючу кількість рідкої фази в анаеробному біореакторі

заповнювали свіжим ОСВ до первинного об'єму. Це забезпечувало підтримання постійної вологості відходів на рівні не менше 86 % і заданого об'єму рідини.

Пробовідбірний пакет об'ємом 1 дм³ продували тричі аналізованим газом. Пробу аналізували в день відбору. Градууювальну суміш відбирали також у пробовідбірні пакети, використовуючи триходовий кран, приєднаний до балона з перевіркою газовою сумішшю (ПГС).

Контроль *pH* проводився з інтервалом у добу за допомогою *pH*-метр-іономіра рХ-150МП (Білорусь) зі скляним комбінованим електродом «ЕКС-10603». Межа основної похибки приладу, що припускається, $\pm 0,05$ одиниці *pH*. Калібрування приладу робили з використанням стандарт-титрів для *pH*-метра: розчину калію фосфорнокислого однозаміщеного 0,025 М, *pH* = 6,86 при 293 К (ГОСТ 8.135-74); розчину калію фталієвокислого кислого 0,05 М, *pH* = 4,001 при 293,15 К (ГОСТ 8.134-98); розчину тетраоксалату калію 0,05 М, *pH* = 1,644 при 293,15 К (ГОСТ 8.134-98). Підготовку проб проводили за відповідною методикою [122].

Вологість ОСВ визначалася за загальноприйнятою методикою [123] гравіметричним методом із висушуванням проби при 378 К. При цьому використовувалися: ваги лабораторні рівноплечі моделі ВЛР-1 3-го класу з допустимою похибкою 10 мг, сушильна шафа ШС-40, ексікатор, бюкси.

Відбір проб ОСВ проводили за відповідними методиками [124–125] (додаток А).

Дослідження структури зразків ОСВ рентгенодифракційним методом. Дослідження були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НВП «Буревісник», Санкт-Петербург, Росія) (додаток Б.1). Система автоматизації ДРОН-4-07 базується на мікропроцесорному контролері, що забезпечує керування гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК. Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримання експерименту DifWin-1(ТОВ «Еталон ПТЦ», Москва, Росія). Для ідентифікації кристалічних фаз робилася подальша передача даних із вищезазначеного пакета в програмний пакет Crys-tallographica Search-Match

Oxford Cryosystems Ltd [126]. Ідентифікація ліній рентгенівського спектра виконувалася при встановленому накладенні обмежень на елементний склад зразка шляхом автоматичного порівняння отриманих результатів із базою даних картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (додаток Б.2).

Дослідження якісного і кількісного хімічного складу зразків ОСВ (твердої фракції) та фосфогіпсу. Дослідження проводилися за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора растрового електронного РЕММА-102 (ВАТ «СЕЛМІ», Суми, Україна) ТУ 047.99336.025-97, оснащеного багатоканальним рентгенівським спектрометром із хвильовою дисперсією і дисперсією за енергіями. Виміри виконували в п'яти точках на кожному зразку. Обробка спектрометричної інформації, виконання необхідних калібрувальних вимірів, розшифрування характеристичних рентгенівських спектрів, якісний і кількісний електронно-зондовий аналіз проводилися за допомогою програмного забезпечення системи мікроаналізу (додаток В).

Концентрації елементів були визначені у вагових відсотках (додаток В). Крім того, визначення вмісту загального азоту (в %) у зразках проводили фотометричним методом «індофенолової зелені» за ЦНДІАО [127] на фотоколориметрі КФК-3-01 (Росія) (додаток Г). Додатково проводилося дослідження елементного складу фосфогіпсових відходів методом рентгенфлуоресцентного аналізу, який дав можливість визначити концентрації елементів на рівні ppm (додаток Д).

Дослідження рухливих форм ВМ методом атомно-абсорбційного аналізу. Для приготування витяжки з повітряно-сухих зразків ОСВ був використаний ацетатно-амонійний буферний розчин із $pH = 4,8$ (ААБ) (додаток Е.1). Цей екстрагент прийнятий агрохімічною службою для вилучення доступних рослинам мікроелементів і служить для оцінки забезпеченості ґрунтів цими елементами. Отримані розчини були проаналізовані на спектрофотометрі С115-М1 (ВАТ «СЕЛМІ», Україна) з електротермічним атомізатором.

Перед визначенням кожного елемента будували калібрувальний графік, використовуючи стандартні розчини елементів (додаток Е.2). Після проведення

процедури визначення вмісту елемента в розчині вводили масу зразка й отримували концентрацію елемента в 1 г досліджуваного зразка. Концентрацію елементів зводили в мкг/г ОСВ. Проведення вимірів і розрахунків здійснювалося з використанням програми AAS-SPECTR. Статистична обробка результатів здійснювалася в програмі MS EXCEL (додаток Е.3). Аналізи проводилися за відповідними методиками [128; 129].

Вимірювання об'єму газової фази методом витіснення стовпа рідини газом. Основним недоліком методу витіснення рідини і системи виміру похибки є розчинність/дифузія компонентів газової фази через бар'єрний розчин. H_2S є чутливим параметром і його аналіз має важливе значення для контролю за процесом біосульфідного знешкодження. Тому для попередження проблеми розчинення сірководню і вуглекислого газу були проведені експерименти з попереднім збором газу в спеціальні пробовідбірні пакети з інертного пластика Teflon[®] за певний період часу (24 години) і подальшим вимірюванням об'єму газу за допомогою газометрів Ritter Milligascounter[®]1 Тип MGC-1 і Тип TG-01 Модель 7, матеріал корпусу і барабана - фторопласт (ПВФ) (Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG, Німеччина) [130]. У процесі вимірювань була використана затворна рідина CalRiX – повністю синтетична рідина на основі фтору. Вона є майже повністю інертною навіть щодо найагресивніших газів. Іншими перевагами CalRiX є: низька швидкість випарювання; в'язкість, порівнянна з в'язкістю води; густина в 1,8 раза вища за густину води і дуже низький поверхневий натяг, що приводить до більш рівномірного обертання мірного барабана.

За допомогою програмного забезпечення отримання і обробки даних «Rigato» за алгоритмом автоматично був здійснений перерахунок фактично виміряних даних у реальні величини з відповідної фактичної витрати (додаток Ж).

2.2.2 Експериментальна установка для визначення складу газової фази

Для розділення компонентів, що входять до складу газової фази, застосували газову схему хроматографа, яка наведена на рис. 2.2.

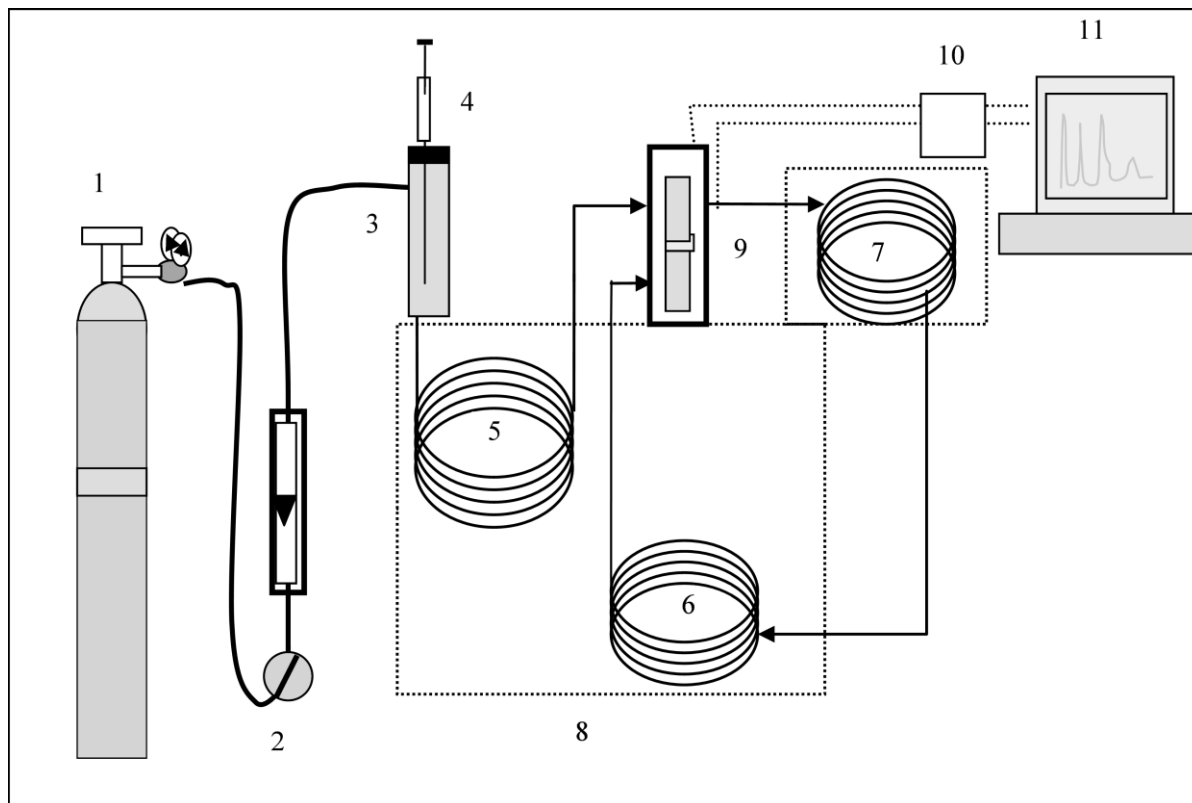


Рисунок 2.2 – Схема газового хроматографа. Елементи схеми: 1 – джерело рухомої фази (газу-носія) із системою регулювання тиску; 2 – система контролю і регулювання витрати газу; 3 – інжекторний блок, що містить у собі системи введення проби та обдування дозатора, термостата-випарника і спліт-систему; 4 – кран-дозатор для внесення проби в інжектор; 5 – попередня PLOT-колонка з «PorapLOT Q»; 6 – баластна колонка з хроматоном; 7 – HP-PLOT-колонка з молекулярним ситом Mole Sieve; 8 – колонковий термостат із функцією програмування температури; 9 – детектувальний блок, що містить у собі осередки катарометра і термостат; 10 – аналого-цифровий перетворювач (АЦП); 11 – комп'ютерна система реєстрації та обробки даних

Балон із газом-носієм (аргоном) (1) був приєднаний до системи контролю і регулювання витрати газу (2). Пробни газової суміші вводили в хроматограф за допомогою крана-дозатора (4) через петлю об'ємом $0,001 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Для найбільш якісного розділення компонентів газової фази використали три послідовно підключені колонки.

Комбінація високого ступеня інертності, низької леткості, високої продуктивності й розширеного температурного діапазону в колонках PLOT дає високі результати для розділення складних сумішей газів. Тому саме ці колонки були використані для визначення складу газової фази.

Для аналізу був застосований детектор теплопровідності (катарометр) унаслідок таких його переваг: універсальність і прийнятна чутливість, легка мініатюризація і герметичність осередку детектора, простота виготовлення детектора, хороша лінійність сигналу і безперервність виміру.

Пробу вводили в попередню PLOT-колонку (5) із пористим шаром сорбенту «PoraPLOT Q» (покриття стирол-дивінілбензолу), що за своїми фізико-хімічними характеристиками оптимально підходить для аналізу простих сірчистих сполук, таких як сірководень.

Специфікою детектування сірковмісних сполук є їх висока реакційна здатність, що утруднює їх визначення внаслідок сильного утримання в порах колонки і взаємодії з її покриттям. Стирол-дивінілбензолне покриття PLOT-колонок є твердим пористим шаром носія, що має монодисперсну структуру, з високою хімічною стабільністю, що має первинне значення при детектуванні сірководню. PLOT-колонки малого діаметра (внутрішній діаметр – $0,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) високоефективні й дозволяють досягати високого розділення.

Потік газу-носія з попередньої PLOT-колонки надходить в один із двох осередків катарометра (9). Водень, кисень і азот виходили з колонки у вигляді однієї хроматографічної смуги, потім виходили метан, оксид вуглецю (IV) і сірководень. Колонка баластна (6) була заповнена інертним носієм «Хроматон N-AW-DMCS». Розділення водню, кисню та азоту відбувалось у PLOT-колонці (7) з пористим шаром сорбенту HP-PLOT Mole Sieve. Покриття з міцних молекулярних

сит 5A зводить до мінімуму нестабільності лінії старту й пошкодження багатходових клапанів.

Колонки з молекулярним ситом мають тенденцію до адсорбції води, що з часом призводить до зміни часу утримання. Повністю насичена водою колонка HP-PLOT Mole Sieve регенерується за 7 годин або менше при температурі 473 К, що є ще однією перевагою використання цієї колонки.

Колонки знаходилися в термостаті (8). Детектування розділених компонентів здійснювалося в другому осередку катарометра. Після виходу сірководню на хроматограмі змінювали полярність сигналу катарометра.

Сигнал перетворювався в АЦП (10) – у виносному модулі Е-24 (англомова назва 24-bit AD Converter). Він має 4 канали для прийому аналогових сигналів.

Обробка сигналу, первинна обробка хроматограм (визначення положення, висоти і площі піків), проведення градуювання хроматографа, ідентифікація і визначення концентрації компонентів сумішей, що розділяються, і зберігання хроматографічної інформації були проведені за допомогою комп'ютерної системи (11) – програмного забезпечення (ПЗ) версії 1.52х продукту МультиХром [131]. Автоматична компенсація похибок пробопідготовки і введення проби проводилися методом внутрішнього стандарту.

Дослідження газової фази було проведене на лабораторному газовому хроматографі СЕЛМІХРОМ-1.

Ідентифікацію компонентів газової фази проводили за характеристиками утримування в колонках газового хроматографа. Для кількісного аналізу використали метод абсолютного градуювання за площами піків. Для градуювання і визначення часу утримування газу використовувались атестовані перевірені газові суміші (ПГС) (ТУУ 24.1-025681820016200): $Ar-CH_4$ (90–10 %), $Ar-H_2-N_2$ (96,9–0,1–4 %), $Ar-H_2S-CO_2$ (70–20–10 %). Площа кожного піку була нормалізована до 1 % об'єму (за винятком водню).

2.3 Методика проведення досліджень

До завдань дослідження відносять наступні:

- вивчення хімічного складу сірковмісної мінеральної добавки (фосфогіпсу), що дозволить обґрунтувати доцільність внесення фосфогіпсу в процесі біосульфідного знешкодження ОСВ;

- вивчення ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ, що дозволить дати практичні рекомендації щодо основних технологічних режимів та параметрів роботи анаеробної установки для реалізації процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

Послідовність експериментальних досліджень полягала в такому:

– розроблення методики і схеми проведення досліджень, при цьому вимагається з найменшими витратами і з необхідною точністю визначити оптимальні умови проведення досліджень;

– реалізація серії активних експериментів, коли попередньо задаються значення технологічних та режимних параметрів (факторів) у кожному досліді;

– обробка результатів вимірів, їх аналіз і прийняття рішень.

До чинників, що визначають ефективність біосульфідного знешкодження ОСВ, належать [10; 20]:

– відношення до кисню повітря мікробіологічної системи – анаеробіоз;

– концентрація сульфат-іонів, доза фосфогіпсу $\text{г}/(10^{-3}\text{м}^3)$;

– хімічний склад ОСВ, $\text{г}/(10^{-3}\text{м}^3)$;

– співвідношення видів ОСВ;

– доза завантаження біореактора, % від маси знешкоджуваних ОСВ;

– вологість ОСВ,

– активна реакція середовища, pH ;

– температурний режим, K ;

– час утримання ОСВ, діб.

Метод повного факторного експерименту використовувався для оцінки впливу відхилень основних режимно-технологічних параметрів (факторів) на процес знешкодження ОСВ.

У лабораторній установці спочатку анаеробні умови не створювалися. Застосовувався процес формування природного анаеробіозу, коли гетеротрофні аеробні мікроорганізми використовують кисень у просторі біореактора, що призводить до утворення необхідного для розвитку СВБ середовища.

Мінімальна концентрація сульфат-іонів в умовах фазового рівноваги становить $1 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$. Це концентрація, за якої основна частина, близько 75%, сульфат-іонів відновлюється до сульфідів. Внесення в ОСВ сірчаних сполук в концентрації менше $1 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$ не забезпечує нарощування біомаси СВБ і відповідно продукування біогенного сірководню [20]. Як мінеральну сірковмісну домішку до ОСВ вносили фосфогіпс для інтенсифікації процесу біогенного сульфідогенезу з метою осадження іонів ВМ з рідкої фази ОСВ у вигляді сульфідів. У процесі знешкодження ОСВ було доцільно використати гіпсові відходи IV класу небезпеки, тобто малонебезпечні. Вони не містять високотоксичних речовин, що можуть зашкодити нормальному функціонуванню асоціації мікроорганізмів в анаеробному біореакторі [10]. Оптимальна доза фосфогіпсу визначалася досвідченим шляхом.

Унаслідок мінералізації й окиснення киснем повітря органічної речовини ОСВ його вміст поступово зменшується зі збільшенням терміну зберігання осадів на мулових картах очисних споруд. Тому для проведення досліджень була використана суміш із двох видів ОСВ: осади з мінімальним терміном зберігання (до півроку) на мулових картах і надлишковий активний мул, що дозволило максимально використати поживні речовини й органічну речовину, які входять до складу ОСВ. Визначення оптимального співвідношення видів ОСВ в суміші відбувалося досвідченим шляхом.

Для вивчення роботи установки в режимі періодичної дії з підживленням був обраний викремлено-частковий варіант проведення процесу. Оскільки чергування циклів «ферментація – відбір культуральної рідини – підживлення

живильного середовища» дозволяє подовжити в 2–3 рази час перебування в активній фазі культури продуцента і, як наслідок, підвищити вихід цільового продукту метаболізму. При цьому застосування виокремлено-часткового режиму дозволить відбирати частину знешкоджуваної маси ОСВ і вводити до системи суміш свіжих ОСВ, який є джерелом вуглецю та енергії для сульфідогенної асоціації мікроорганізмів, що формується в просторі біореактора, що сприяє збільшенню виходу біогенного сірководню. Швидкість завантаження біореактора в процесі анаеробного знешкодження умовно можна виразити кількістю дози свіжих ОСВ, що подаються до біореактора. Таким чином, необхідна кількість свіжих ОСВ визначається як частка від маси знешкоджуваних ОСВ. Оптимальна доза завантаження біореактора визначалася дослідним шляхом.

Вологість ОСВ у процесі їх знешкодження не була нижчою 85 % і вищою 97 %, що відповідало вмісту сухої органічної речовини в межах 3–15 %. При цьому забезпечуються нормальний перебіг мікробіологічних процесів і безперешкодний обмін речовин на граничних поверхнях фаз при анаеробному бродінні. В'язкість ОСВ допускала вільний рух бактерій і газових пухирців між рідиною і твердими речовинами, що містяться в ній, що сприяє досягненню високого ступеня зброджування й інтенсивної реакції утворення біогенного газу. При вологості ОСВ менше 85 % процес біосульфідної обробки відходів проходив повільно, оскільки не відбувається вільного перемішування фаз й активність мікроорганізмів зменшується. За вологості ОСВ більше 97 % знижувався процес газоутворення внаслідок зменшення концентрації поживних речовин у рідкій фазі [20].

Визначення оптимальних значень pH для проведення процесу знешкодження ОСВ було проведене з врахуванням механізму аутстабілізації мікробіологічної компоненти системи, що дозволило сформувати основні напрями саморегуляції кислотно-лужного балансу системи і мінімізувати використання хімічних реагентів. При цьому для осадження іонів ВМ у формі сульфідів важливе створення відновних умов.

Обробку виконували в мезофільному (природно-біологічному) режимі. У мезофільному режимі мікробне співтовариство виявляло велику стійкість до перепаду температур порівняно з термофільним режимом.

Використання мезофільного режиму анаеробного бродіння в процесі знешкодження ОСВ істотно знижує витрати енергії на обробку й спрощує конструкцію анаеробного біореактора і є оптимальним рішенням для районів із помірним кліматом [20].

Для експериментів тривалість процесу становила 10 і 20 діб, що дозволило визначити мінімальний час утримання (ЧУ) ОСВ для досягнення повного їх знешкодження і проаналізувати стабільність роботи мікробіологічної компоненти технологічної системи.

2.3.1 Методика проведення мікробіологічних досліджень

У роботі був використаний процес автоселекції, який можна ефективно використати для отримання промислових високопродуктивних мікроорганізмів при відборі біомаси безпосередньо з біореактора. Це пов'язано з переважанням у системах знешкодження ОСВ, що містять важкорозчинні субстрати, мікроорганізмів, здатних більш повно засвоювати ці субстрати.

Із проб зброджених ОСВ виділяли мікроорганізми методом висіву з розведень на спеціально розроблене агаризоване середовище [17].

Варіант 1. Середовище 1 – анаеробний кров'яний агар – готують на основі еритрит-агару.

До його складу входять також спеціальні домішки: гемін ($1 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(10^{-6} \text{ м}^3)$), твін-80 (0,1 %), метадіон ($1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$), цитратна кров (до 5 %). Також було додано $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$) і Na_2SO_4 ($3,5 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$) як анаеробний кров'яний агар. Після стерилізації його розливали в чашки Петрі.

Варіант 2. Середовище 2 агаризоване готують із суміші фосфогіпсу й осаду з мулових карт міських очисних споруд. Відношення ОСВ: дисцильована вода – 1 : 5, частка фосфогіпсу варіюється в серії експериментів для підбору

оптимальних концентрацій. При цьому в середовище додавали агар-агар – 2 % та іони Zn^{2+} (0,5 і 1 г на $10^{-3}m^3$). Приготований розчин заливали в чашки Петрі.

На поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали ОСВ після біосульфідної обробки, що містять сформоване сульфідогенне упруговання.

Стабільність бактерійної асоціації забезпечувалася за рахунок створення умов оптимальних для розвитку СВБ, що становлять основу асоціації (метод збагачення): 1) наявність джерела сульфатів; 2) *pH* живильного середовища в нейтрально-лужному діапазоні значень; 3) температура культивування – 309 К. Крім того, в процесі життєдіяльності СВБ відбувалося виділення сірководню, який інгібує метаболізм метаногенів і гомоацетатогенів.

Забарвлення за Грамом проводили згідно із загальноприйнятою методикою [132]. Для виявлення гістологічних структур були використані напівтонкі зрізи, забарвлені краплинним способом метиленовим синім й основним фуксином за рекомендаціями T. Sato et M. A. Shamoto (1973) [133]. Ультратонкі зрізи піддавалися подвійному контрастуванню в 2 % водному розчині ураніл-ацетату при температурі 310 К упродовж 2 годин [134].

Ідентифікація культур проводилася за визначником Бергі [135] на підставі даних із морфології, фізіології і за біохімічними властивостями мікробних клітин.

Метод створення анаеробних умов. Ураховуючи, що вільний молекулярний кисень є токсичним для облигатно-анаеробних бактерій, обов'язковою умовою культивування таких мікроорганізмів було обмеження доступу повітря. Був обраний фізичний метод [132]: середовище заливають шаром парафіну.

Застосовують механічний метод посіву: в розплавлене й остигле до 303 К агаризоване поживне середовище вносили досліджувану анаеробну культуру (піпетка + шпатель), перемішували і згори заливали середовищем. Створювали сприятливі умови для культивування мікроорганізмів. Внесення фосфогіпсу в агаризоване середовище було обумовлене тим, що він є джерелом акцепторів електронів (SO_4^{2-}) при отриманні енергії СВБ. Чашки Петрі зі зразками

витримували в термостаті ТГУ-01-200 упродовж тижня для підтримання мезофільного температурного режиму (309 К).

Мікрофотографії мікробних препаратів отримували і обробляли за допомогою цифрової системи виведення зображення «SEO Scan ICX 285 AK-F IEE-1394» і морфометричної програми «SEO Image Lab 2.0» (Суми, Україна), знімки мікробних колоній отримували також за допомогою цифрового фотоапарата Canon Powershot SX30 IS із розділенням матриці 10 МПкс. Дослідження форми та клітинної структури виконували на трансмісійному електронному мікроскопі ЕМВ 100АК (НВО «Електрон», Суми, Україна). Додатково робили дослідження на сканувальному електронному мікроскопі РЕММА102 (ВАТ «СЕЛМІ», Суми, Україна). Електронно-мікроскопічне вивчення проводили після заморожування зразків живильних середовищ у рідкому азоті й сушіння сублимації у вакуумі. Зрізи були препаровані від клітинних агрегатів у стійкому стані.

2.4 Методика обробки результатів експериментальних досліджень. Визначення похибок вимірювань у процесі проведення досліджень

У технологічних процесах на різних етапах проведення досліджень спостерігається наявність похибок. Дійсне значення вимірюваної величини може відрізнятись від отриманого з дослідження. Це може бути обумовлено недосконалістю технології виготовлення приладу, конструктивними недоліками, неправильним градуванням, впливом різних зовнішніх чинників [136].

У ході проведення аналізу робився розрахунок взаємних кореляційних функцій. Можливість проведення кореляційного аналізу забезпечувалася такими передумовами:

- розподіл досліджуваного параметра в обох діапазонах є випадковою величиною;
- випадкові величини мають спільний нормальний розподіл.

У ході проведення кореляційного аналізу обчислювались оцінки статистичних характеристик за формулами (2.1 і 2.2) [137; 138]:

– середні арифметичні значення параметра системи

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i, \quad (2.3)$$

де C_i – значення параметра;

i – порядковий номер у реалізації;

n – число вимірів;

– стандартне середньоквадратичне відхилення (СКВ) – ненегативний квадратний корінь із дисперсії

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}. \quad (2.4)$$

Взаємний зв'язок C_x і C_y виражається в коваріації, що дорівнює

$$\sigma_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{x_i} - \bar{C}_x) \cdot (C_{y_i} - \bar{C}_y)}{n-1}, \quad (2.5)$$

де C_x – значення параметра, визначеного експериментально;

C_y – значення параметра, розрахованого в процесі математичного моделювання;

\bar{C}_x – середнє значення параметра, визначеного експериментально;

\bar{C}_y – середнє значення параметра, розрахованого в процесі математичного моделювання.

Коефіцієнт взаємної кореляції визначався за формулою

$$r_{XY} = \frac{\sum_i (C_{X_i} - \bar{C}_X) \cdot (C_{Y_i} - \bar{C}_Y)}{\sqrt{\sum_i (C_{X_i} - \bar{C}_X)^2 \cdot \sum_i (C_{Y_i} - \bar{C}_Y)^2}} = \frac{\sigma_{X,Y}}{\sigma_X \cdot \sigma_Y}, \quad (2.6)$$

де σ_X – стандартне відхилення значень параметра, визначеного експериментально;

σ_Y – стандартне відхилення значень параметра, розрахованого в процесі математичного моделювання.

Коефіцієнт детерміації R^2 для лінійної регресії дорівнює квадрату коефіцієнта кореляції.

Випадкові похибки прийнято подавати у вигляді довірчого інтервалу, довжина якого визначається величиною довірчої ймовірності. За центр довірчого інтервалу для вимірюваної величини C_i брали її середнє статистичне \bar{C} , обчислене за результатами серії вимірів C_i . Межі цього довірчого інтервалу виражалися добутком середньоквадратичного відхилення і безрозмірного коефіцієнта Стюдента $t_{P,\nu}$ [139].

Величина коефіцієнта Стюдента залежить від раніше обраної довірчої ймовірності P і цілочислового параметра ν , що називається числом ступенів вільності. При побудові довірчого інтервалу для вимірюваної величини A число ступенів вільності ν беруть на одиницю менше за кількість вимірів n , проведених в однакових умовах. Числові значення коефіцієнтів Стюдента для кількох різних довірчих ймовірностей P . Результат вимірювання фізичної величини C подають у вигляді

$$C = \bar{C} \pm t_{P,n-1} \cdot \sigma. \quad (2.7)$$

Із виразу (2.7) випливає: вимірювана величина C з ймовірністю P знаходиться всередині інтервалу $(\bar{C} - t_{P,n-1} \cdot \sigma; \bar{C} + t_{P,n-1} \cdot \sigma)$. Таким чином, побудований інтервал накриває значення невідомої величини C із ймовірністю P .

Дані про точність та похибку вимірювань контрольованих параметрів наведені для відповідного вимірювального устаткування в додатках А, В, Г, Д, Е, Ж та И.

2.4.1 Визначення похибки вимірів компонентів газової фази

Для хроматографічних вимірів найбільш зручним є метод, який припускає такі умови [140]:

- результат X належить до відомого навішення W ;
- між величиною X і навішенням W є пропорційність;
- визначувану речовину можна додати до проби в точно відомій кількості.

Для визначення сталої помилки виходять із паралельного визначення двох різних за величиною навішень. Якщо аналізи виконуються без помилки, то відповідно до умови 1 спостерігається співвідношення вигляду

$$\frac{X_1}{W_1} = \frac{X_2}{W_2} \quad (2.8)$$

Якщо з'являється стала помилка a , то

$$\begin{aligned} X_1' &= X_1 + a, \\ X_2' &= X_2 + a. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Підстановкою в рівняння (2.8) і розв'язанням відносно a , отримаємо

$$a = \frac{X_2' \cdot W_1 - X_1' \cdot W_2}{W_1 - W_2} \quad (2.10)$$

Особливо наочний розрахунок при $W_1 = 2W_2$. Рівняння (2.10) переходить тоді

$$a = 2 \cdot X_2' - X_1' \quad (2.11)$$

Для перевірки помилки, що лінійно змінюється, обидва аналізи потрібно проводити на однаковому навіщенні. При $W_2 = W_3$ буде також $X_2 = X_3 = X$. При одному з аналізів додають визначувану речовину у кількості Z [140]. Ця домішка повинна бути однаковою за величиною для всіх проб. Якщо метод містить помилку, що лінійно змінюється, то

$$\begin{aligned} X'_2 &= b \cdot X, \\ X'_3 &= b \cdot (X + Z). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Виключаючи невідоме X і розв'язуючи відносно b , отримаємо

$$b = \frac{X'_3 - X'_2}{Z}. \quad (2.13)$$

Ці обидві константи a і b визначаються з ряду m проб і за ними обчислюють середні. Внаслідок випадкової помилки найчастіше отримують відхилення від визначуваних ідеальних значень $a_0 = 0$ і $b_0 = 1,0$. Для доведення систематичного характеру помилки потрібно зіставити $\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^m a_i}{m}$ і $\bar{b} = \frac{\sum_{i=1}^m b_i}{m}$ з їх можливими ідеальними значеннями. За співвідношенням отримують [139]:

$$t_a = \frac{|\bar{a}|}{\sigma_a} \cdot \sqrt{m}, t_b = \frac{|1-\bar{b}|}{\sigma_b} \cdot \sqrt{m}. \quad (2.14)$$

При цьому [139]:

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (a_i - \bar{a})^2}{m-1}} \quad \text{і} \quad \sigma_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (b_i - \bar{b})^2}{m-1}}. \quad (2.15)$$

Систематичне відхилення буде визнане статистично значущим, якщо $t_a > t_{P,v}$ і $t_b > t_{P,v}$.

Збіжність результатів визначення (d_{ik}) i -го компонента в газі виконують шляхом порівняння двох паралельних визначень із нормативом збіжності результатів паралельних визначень (d). Повинне виконуватися таке співвідношення:

$$d_{ik} = X_{i1} - X_{i2} < d, \quad (2.16)$$

$$d_{ik\%} = \frac{d_{ik} \cdot 100}{X_{icp.}}, \quad (2.17)$$

де d – норматив збіжності;

X_{i1}, X_{i2} – результати паралельних визначень.

Контроль відтворюваності здійснюється шляхом порівняння результату контрольної процедури, що дорівнює походженню двох результатів вимірювань – певинного і вторинного вмістів i -го компонента в газі в одній і тій самій робочій пробі з нормативом відтворюваності D .

Первинний і вторинний результати вимірів повинні бути отримані за різних умов, наприклад двома операторами в один і той самий день. D_{i1} розраховують за формулою

$$D_{i1} = \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} < D, \quad (2.18)$$

$$D_{i1\%} = \frac{D_{i1} \cdot 100}{X_{icp.}}, \quad (2.19)$$

де \bar{X}_{i1} – первинний результат вимірювань робочої проби;

\bar{X}_{i2} – повторний результат вимірювань робочої проби.

Величини повинні бути одержані з дотриманням умов збіжності.

Концентрацію i -го компонента в пробі визначають, використовуючи дані градууювальної характеристики ГрХ (додаток И). Статистична обробка вхідних і вихідних сигналів відповідає загальноприйнятій методиці [141].

Залежність вимірюваної концентрації $C_{iA(\text{очік})}$ від очікуваного значення $C_{iA(\text{очік})}$, коли $\bar{a} = 0$, а $\bar{b} = 1$, описується рівнянням [140]:

$$C_{iA(\text{изм.})} = \bar{a} + \bar{b} \cdot C_{iA(\text{ожид.})} \quad (2.20)$$

Тоді

$$C_{iA(\text{ожид.})} = \frac{C_{iA(\text{изм.})} - \bar{a}}{\bar{b}} \quad (2.21)$$

Відносна систематична похибка вимірів концентрації i -го компонента газової фази в досліджуваних пробах Θ і дорівнюватиме

$$\Theta_i = \frac{C_{iA(\text{изм.})} - C_{iA(\text{ожид.})}}{C_{iA(\text{ожид.})}} \quad (2.22)$$

Результати з визначення системної похибки вимірів компонентів біогенного газу, а також контроль збіжності й відтворюваності результатів газохроматографічних вимірів наведені в додатку И.

Висновки до розділу 2

1. За результатами експериментальних досліджень агроекологічних властивостей ОСВ було встановлено, що вони мають значні запаси поживних елементів, необхідних для росту рослин. При цьому було визначено, що в ОСВ відзначається збільшення вмісту ВМ зі збільшенням їх терміну зберігання внаслідок міграції металів із верхніх (свіжих) шарів осаду. Коливання мікроелементного складу ОСВ різної глибини залягання обумовлено вимиванням хімічних сполук із верхнього шару і їх накопиченням у нижньому, що залежить від метеорологічних умов і сезонної інтенсивності біохімічних процесів, а також

варіації компонентів складу стічних вод, які надійшли у різний час до міських очисних споруд.

2. Для дослідження процесу біосульфідного знешкодження ОСВ розроблені лабораторна та експериментальна установки, основним елементом яких є біореактор.

3. Для проведення досліджень газової фази, що утворюється в процесі знешкодження ОСВ, була сформована газова схема хроматографа з урахуванням специфіки утворення біогенного газу з підвищеним вмістом сірководню.

4. Проведено вибір і обґрунтування факторів, що обумовлюють ефективність роботи біореактеру в процесі біосульфідного знешкодження ОСВ.

5. Описані методи та методики досліджень хімічного складу зразків ОСВ і фосфогіпсу, фізико-хімічних параметрів процесу утилізації ОСВ, якісного та кількісного складу газової фази, структури сульфідної фракції осадів, а також методи культивування мікроорганізмів і дослідження морфології мікробних препаратів.

6. Описана методика обробки результатів експериментальних досліджень та визначення похибок вимірювань у процесі проведення досліджень.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД В УМОВАХ БІОСУЛЬФІДОГЕНЕЗУ

3.1 Постановка проблеми

Спектр дії ОСВ при ґрунтовому розміщенні складається з біологічного, фізико-хімічного, токсикологічного впливу на елементи екосистеми. Процес мінералізації ОСВ на мулових картах проходить досить повільно унаслідок таких чинників: підвищена вологість сирих осадів; наявність важкорозчинних органічних речовин. Вплив від об'єктів складування і зберігання ОСВ має насамперед еколого-токсикологічну спрямованість на об'єкти літосфери (зокрема педосфери), гідросфери, атмосфери (зокрема тропосфери) і біологічну компоненту, яка невід'ємно лежить в основі всіх біохімічних процесів, що проходять у природному середовищі та його об'єктах.

Вплив такої складової ОСВ, як ВМ, на екологічну систему обумовлений не лише зміною трансформації, міграції та акумуляції речовин, але й енергії. Потрапляючи в довкілля, ВМ істотно впливають на чисельність, видовий склад і життєдіяльність ґрунтової мікробіоти, інгібують процеси мінералізації та синтезу різних речовин, пригнічують дихання ґрунтових мікроорганізмів, з поровою водою потрапляють до ґрунтових і підземних вод, де також впливають на життєдіяльність гідробіоти. Токсиканти сприяють появі мутацій у рослин, що ростуть на забруднених ґрунтах, і в процесі транспірування сполук металів потрапляють в атмосферне повітря.

Зв'язування іонів ВМ у стійкі сполуки та зниження їх мобільності в системі «осади стічних вод – ґрунт – рослини» має першорядне значення для використання ОСВ як добрива. Через ґрунт проходять усі міграційні речовинно-енергетичні потоки (водні, повітряні), під дією яких він змінюється, впливаючи, у свою чергу, і на суміжні середовища.

Зі зміною одного елемента екосистеми або функціонального впливу її компоненти пов'язане виникнення певного екологічного ефекту, що може привести до зміни спрямованості процесів у системі в цілому. Це приведе систему на новий рівень розвитку, який може мати деструктивний характер (деградація екосистеми) або конструктивний (відновлення екосистеми). На рис. 3.1 подані основні закономірності трансформації компонентів ОСВ в екосистемі з точки зору системного підходу.

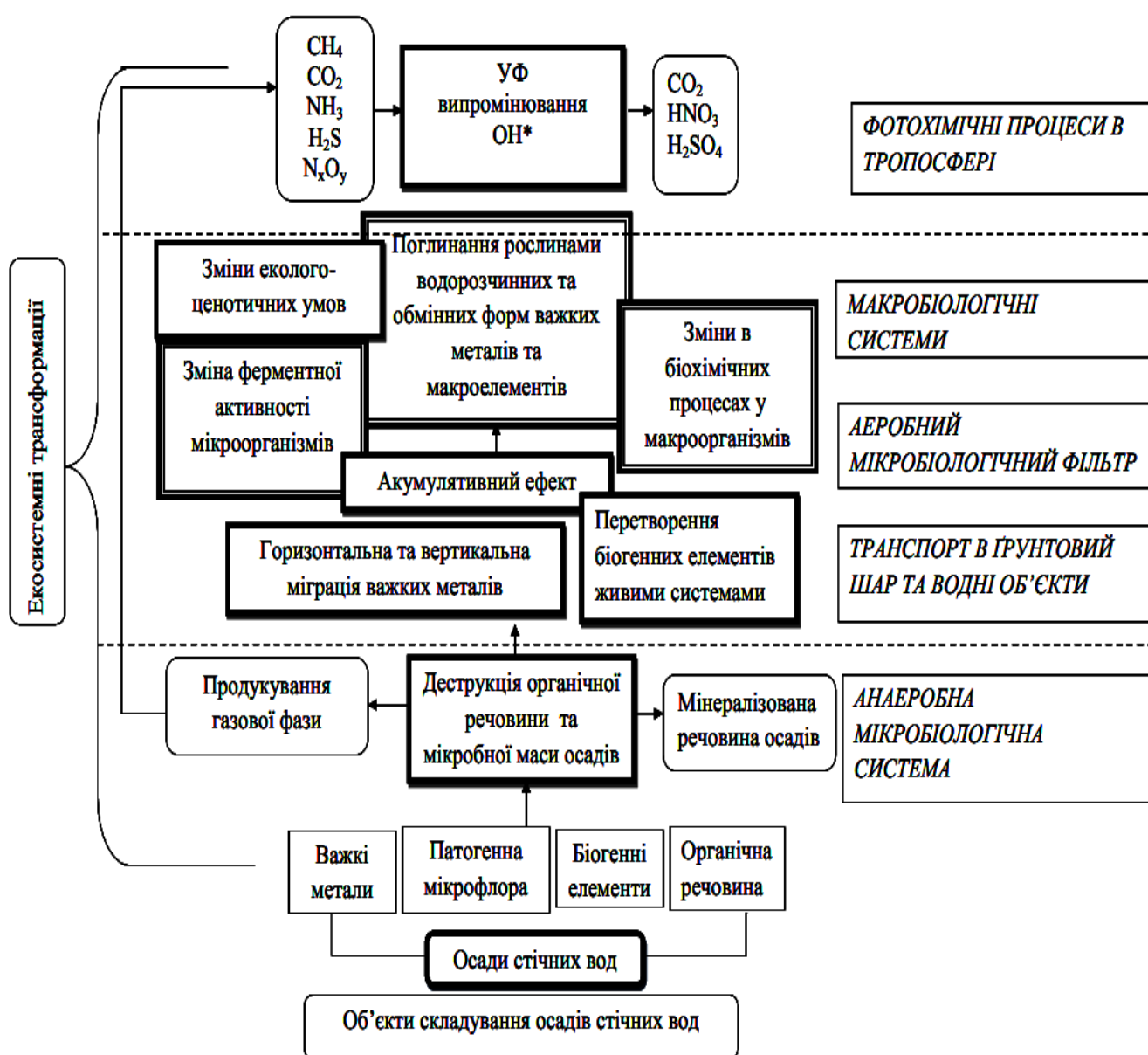


Рисунок 3.1 – Біохімічний цикл трансформації компонентів осадів стічних вод в екосистемі

Мулові майданчики є джерелами забруднення ґрунтових і поверхневих водних об'єктів. Небезпеку становлять рідкі стоки, що перекачуються на мулові майданчики. Відбувається інтенсивне заповнення рідким осадом наявних карт, а внаслідок їх перевантаження порушуються експлуатаційні вимоги, що призводить до порушення нормального технологічного режиму роботи очисних споруд. У результаті виникають непередбачені технологічні відвали ОСВ навколо території очисних споруд, що призводить до формування поверхневого мулового стоку і вільної інфільтрації ВМ у верхній ґрунтовий шар із подальшою міграцією елементів у водоносний горизонт. Крім того, навіть за наявності залізобетонного покриття дна мулових ставків або майданчиків необхідно враховувати, що воно гігроскопічне, тому не виключене пряме забруднення ґрунтових вод стоками. Внутрішній ґрунтовий стік сприяє проходженню мінеральної речовини ОСВ, а отже й ВМ, ґрунтовим середовищем у водоносний горизонт. Проникнення води із солями ВМ у підземні води лімітується водопроникністю ґрунтового середовища і рівнем зволоження ґрунту, що обумовлено кількістю атмосферних опадів.

У нижніх ущільнених шарах ОСВ відбувається поглинання кисню аеробною мікрофлорою і починається діяльність анаеробних мікроорганізмів, які беруть активну участь у процесі утворення органічних речовин із CO_2 за рахунок енергії, одержуваної при окисненні неорганічних сполук, зокрема водню (хемосинтез). Відновлений унаслідок цього метан виділяється в газовій формі. При цьому сирі ОСВ мають підвищену вологість, а процес складування через відсутність вивезення старих осадів (з витримуванням більше 5 років) обумовлює погану аерацію шарів ОСВ, а отже, й розвиток груп мікроорганізмів-відновників, які є продуцентами газоподібних речовин, так званих парникових газів. Залежно від місцевих умов через декілька місяців настає стабільне виділення газів, що містять CH_4 , CO_2 , крім того, виділяються аміак і сірководень, а також, залежно від складу осадів сильні забруднювачі довкілля.

Утворені біогенним шляхом газу дифундують у верхні шари ОСВ, у сфері, де є O_2 , і стають доступними для окиснення аеробами.

У верхньому шарі ОСВ відбувається активний газообмін із атмосферним повітрям унаслідок добових і сезонних коливань температури, зміни атмосферного тиску, дифузії газів, споживання і виділення газів мікроорганізмами та кореневою системою рослин. Розглядаючи подальший транспорт газоподібних речовин у тропосферу, потрібно звернути увагу на фотохімічні процеси, що мають важливе значення для озоноутворення. При подальшій трансформації біогенних газів разом із іншими газоподібними речовинами спостерігається ефект сумації, що робить певний внесок у баланс вуглецю, азоту, кисню і сірки в тропосфері. Необхідно відмітити, що в процесі фотохімічних реакцій змінюється склад атмосфери планети.

Вплив ВМ на інформаційні процеси в системі «ОСВ – ґрунт – біота» обумовлений їх дією на процеси метаболізму мікроорганізмів ґрунтового пулу і біоти в цілому, інтенсивності й місткості біологічного колообігу. Загальна схема процесу міграції ВМ у доквіллі зображена у формі блок-схеми на рис. 3.2.

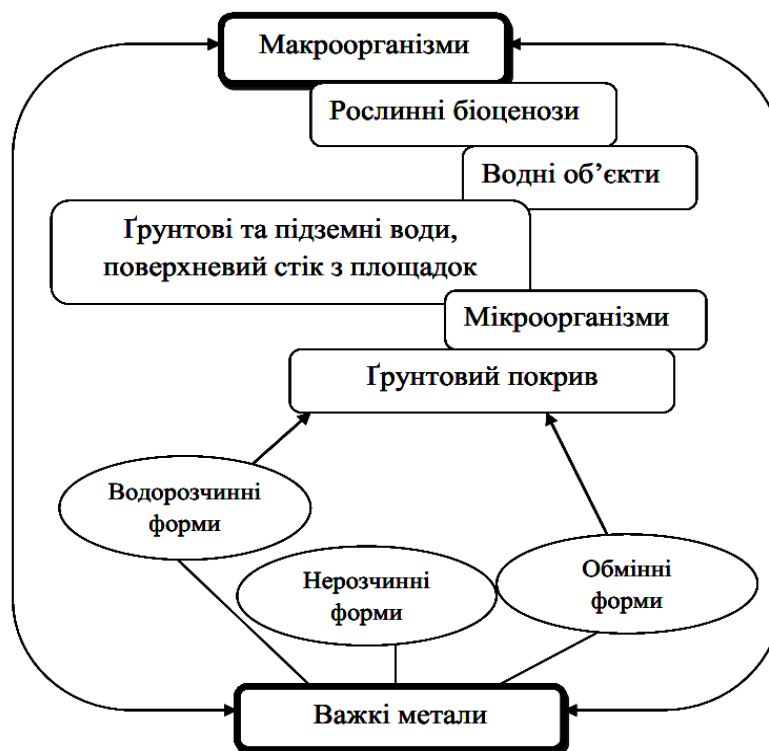


Рисунок 3.2 – Міграційні потоки ВМ в екосистемі

При підвищених концентраціях ВМ змінюються структура та видова різноманітність мікробного ценозу екосистеми: чутливі до металів види зникають, а ті, що залишилися, адаптуються і займають звільнені екологічні ніші.

Мікробна трансформація металів призводить до зміни ступеня їх окиснення, рухливості в природних середовищах, доступності для живих організмів і токсичності. Один із найбільш важливих процесів позаклітинного осадження ВМ – переведення їх СВБ у сульфідів внаслідок взаємодії з біогенним сірководнем. У табл. 3.1 [142] наведені дані про розчинність сульфідів ВМ.

Унаслідок утворення сульфідів концентрація металів у порових водах ґрунту значно знижується і вони стають не доступними для організмів та рослин.

Таблиця 3.1– Розчинність сульфідів важких металів

Сульфід металу	Добуток розчинності (KS)	KS постійне значення
$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \downarrow$	$KS_{FeS} = [Fe^{2+}] \times [S^{2-}] \Rightarrow$	$3,7 \times 10^{-19}$
$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS \downarrow$	$KS_{MnS} = [Mn^{2+}] \times [S^{2-}] \Rightarrow$	$1,4 \times 10^{-15}$
$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS \downarrow$	$KS_{CoS} = [Co^{2+}] \times [S^{2-}] \Rightarrow$	$3,0 \times 10^{-26}$
$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS \downarrow$	$KS_{ZnS} = [Zn^{2+}] \times [S^{2-}] \Rightarrow$	$1,2 \times 10^{-23}$
$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS \downarrow$	$KS_{NiS} = [Ni^{2+}] \times [S^{2-}] \Rightarrow$	$1,4 \times 10^{-24}$
$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS \downarrow$	$KS_{CuS} = [Cu^{2+}] \times [S^{2-}] \Rightarrow$	$8,5 \times 10^{-45}$

Практично відсутня інформація про механізми біохімічної трансформації, що відбувається в процесі бактеріального відновлення малорозчинних сульфатів, і їх вплив на зв'язування іонів ВМ біогенним сірководнем, що в цілому не дозволяє стверджувати про ефективність використання біохімічної сульфатредукції для обробки і знешкодження ОСВ міських очисних споруд. Необхідне теоретичне обґрунтування можливості використання в процесі біохімічної сульфатредукції гіпсових відходів, що можуть стимулювати ріст СВБ.

Виходячи з вищевикладеного, сформулюємо формалізовану модель процесу на основі аналізу біохімічних трансформацій ОСВ в екосистемі й субстратно-продуктних потоків у сульфідогенній асоціації мікроорганізмів, у формі описання системи біохімічних рівнянь і математичної формалізації процесу.

3.2 Формалізована модель процесу знешкодження осадів стічних вод

Осадження іонів ВМ унаслідок їх взаємодії з метаболітом СВБ – сірководнем – обмежує рухливість і концентрування Cr, Co, Fe, Cu та ін. у системі «ОСВ – ґрунт – рослини». Відбувається зміна спрямованості біохімічних трансформацій компонентів ОСВ в аспекті зниження техногенного навантаження на екосистемні компоненти (рис. 3.3).

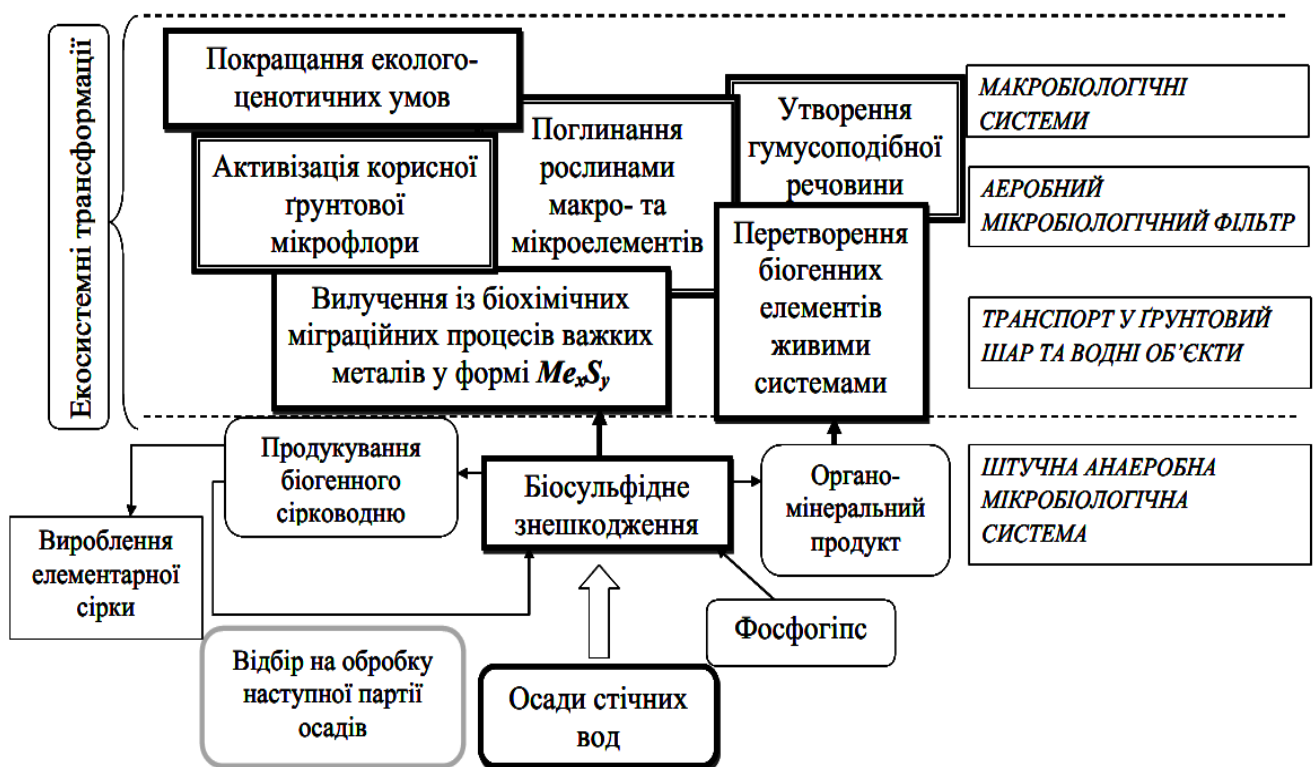


Рисунок 3.3 – Біохімічний цикл трансформацій компонентів осадів стічних вод після біосульфідного знешкодження

В основі процесу зміни спрямованості біохімічних трансформацій знешкоджених ОСВ в екосистемі лежать набуті нові фізико-хімічні властивості ОСВ, що дають можливість називати їх екологічно чистим органомінеральним продуктом. Склад ОСВ піддавався якісним змінам біохімічного характеру в процесі біосульфідного знешкодження.

З урахуванням вищеперелічених аспектів важливе місце відводиться екологічно безпечній біотехнології утилізації ОСВ.

На рис. 3.4 показані основні речовинні потоки, пов'язані з процесом детоксикації ОСВ спільно з гіпсовими відходами під час біосульфідної обробки. Вони характеризують динаміку розвитку сульфідогенного угруповання в просторі біореактора, враховуючи процес повернення частини збродженого і знешкодженого субстрату в технологічну систему, перебіг процесів агрегації мікробної біомаси з органічними компонентами ОСВ.

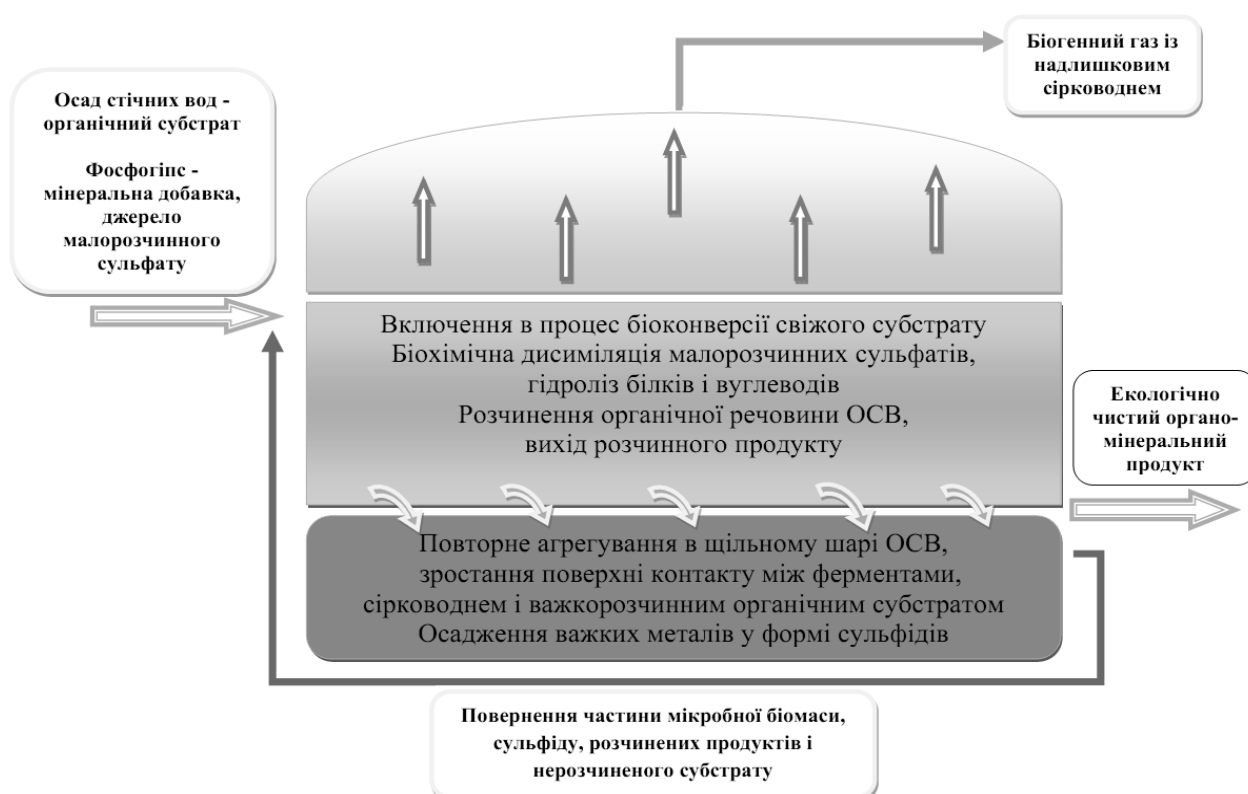


Рисунок 3.4 – Блок-схема просторового розподілу речовинних потоків у біореакторі в процесі біосульфідного знешкодження ОСВ

Процес біосульфідної обробки ОСВ, як і процес анаеробної деструкції органічної речовини, складається з кількох послідовних стадій [143].

На рис. 3.5 зображені субстратно-продуктні зв'язки, які виникли під час накладання схем метаногенезу, гомоацетогенезу і сульфідогенезу, що викликано вмістом в ОСВ речовин, якими живляться різні групи мікроорганізмів.

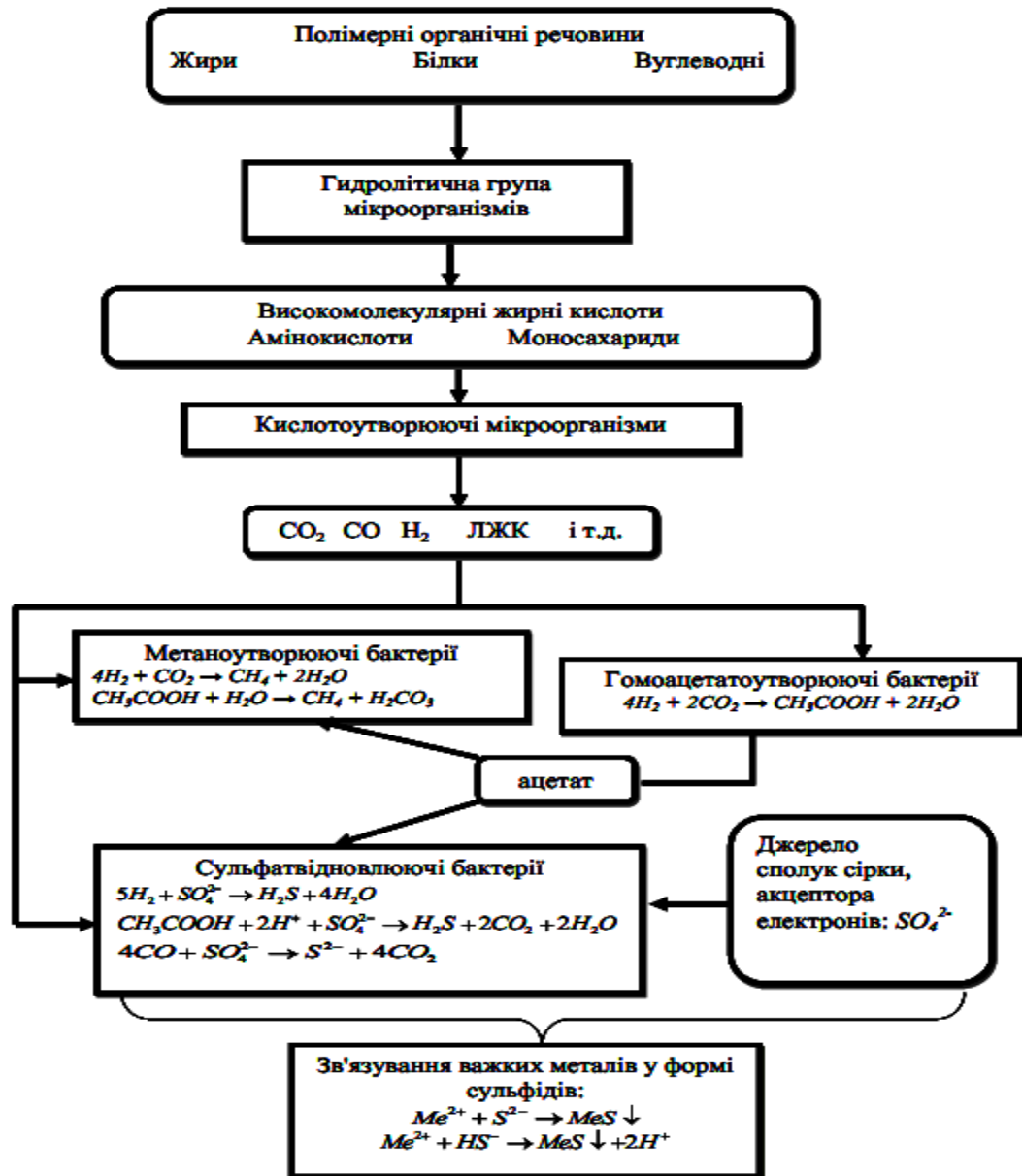


Рисунок 3.5 – Біохімічна модель детоксикації осадів стічних вод в умовах біосульфідогенезу

Перша стадія: гідролітичні мікроорганізми за допомогою екзоферментів здійснюють розкладання нерозчинних полімерів у розчинні мономері з подальшим зброджуванням ацидогенами розчинних органічних сполук. Друга стадія: утвореними простими сполуками (H_2 , CO_2 , ацетати тощо) живляться різні види бактерій. До таких груп належать: ацетокластичні, гідрогенотрофні метаногени та гомоацетогени і СВБ [143].

Крім того, подана схема (рис. 3.5) трофічних взаємодій в асоціації сульфідогенних мікроорганізмів зроблена з акцентом на реакціях зв'язування іонів ВМ біогенним сірководнем. На екосистемному рівні реакція зв'язування ВМ є важливим механізмом контролю концентрації розчинених і рухливих форм металів в екосистемі. Сульфідна фракція відповідає за процес концентрації токсикантів у компонентах екосистеми. Горизонтальна і вертикальна міграція ВМ обмежується в такому разі процесом переходу металів у стійку форму сульфідів.

Екстрацелюлярне осадження ВМ відбувається, коли мікроорганізми виробляють продукти, які виділяються в середовище й іммобілізують метали. Сірководень легко реагує з розчиненими металами з утворенням сульфідних мінералів (ковеліт, сфалерит тощо). Виділення сірководню в середовище, крім осадження розчинених металів у формі сульфідів, має додаткові переваги з точки зору біотехнології. Це, по-перше, створення відновних умов, за яких сульфідні метали найбільш стабільні, і, по-друге, зниження кислотності.

Для активізації завантаження у біореакторах широко використовується інокуляція активних штамів мікроорганізмів. При цьому використання штамів призводить лише до тимчасового стимулювання біохімічних процесів унаслідок низки причин: сформоване в просторі біореактора угруповання мікроорганізмів може з часом пригнічувати життєдіяльність інокульованого штаму (конкурентні взаємовідносини з іншими видами мікроорганізмів); видалення мікробної біомаси цінного штаму під час вивантаження збродженої маси відходів. Отже, принципово важливим є виділення не чистої культури СВБ, а активної сульфідогенної асоціації, яка швидко нарощує свою біомасу в умовах росту на органомінеральному субстраті, що використовується як завантаження

анаеробного біореактора. При цьому живильне середовище повинне сприяти підтримці стійкого росту і розвитку СВБ, не створюючи сприятливих умов для життя конкуруючих мікроорганізмів, що беруть участь у процесі метаногенезу й ацетогенезу.

3.2.1 Гідролітична стадія анаеробного біосульфідного знешкодження осадів

Принципове значення має визначення лімітуючої стадії процесу анаеробної деструкції. В ОСВ значною мірою представлені важкорозчинні органічні речовини – несприятливий субстрат для біодеградації, що обумовлює визначення гідролізу як лімітуючої стадії [143].

Гідролітична фаза анаеробного розкладання має першорядне значення для подальшого розвитку СВБ. Крім того, в цій схемі відображений процес вилучення ВМ зі складних органічних комплексів і осадження іонів металів у сульфідній формі.

Під час гідролізу відбувається руйнування клітковини і розкладання позаклітинних полімерних речовин, унаслідок чого утворюються доступні органічні матеріали, які споживаються СВБ у процесі сульфідогенезу. Одними із важливих процесів на цій стадії є агрегація і дезінтеграція частинок із розширенням поверхні контакту між органічною складовою субстрату, відмерлою мікробною біомасою і гідролізуючими мікроорганізмами.

Збільшення в розмірах агрегатів у часі відбувається за рахунок росту бактерій і тенденції до злипання їх між собою, що підтверджено результатами електронної мікроскопії зброджуваних в умовах сульфідогенезу ОСВ (рис. К.1, додаток К). З іншого боку, їх максимальний діаметр був обмежений дезінтеграцією великих агрегатів. Унаслідок цього відносне положення індивідуальних бактерій в агрегатах безперервно змінювалося.

На рис. 3.6 схематично зображено процес гідролізу полімерних сполук пластівців (агрегатів) ОСВ.

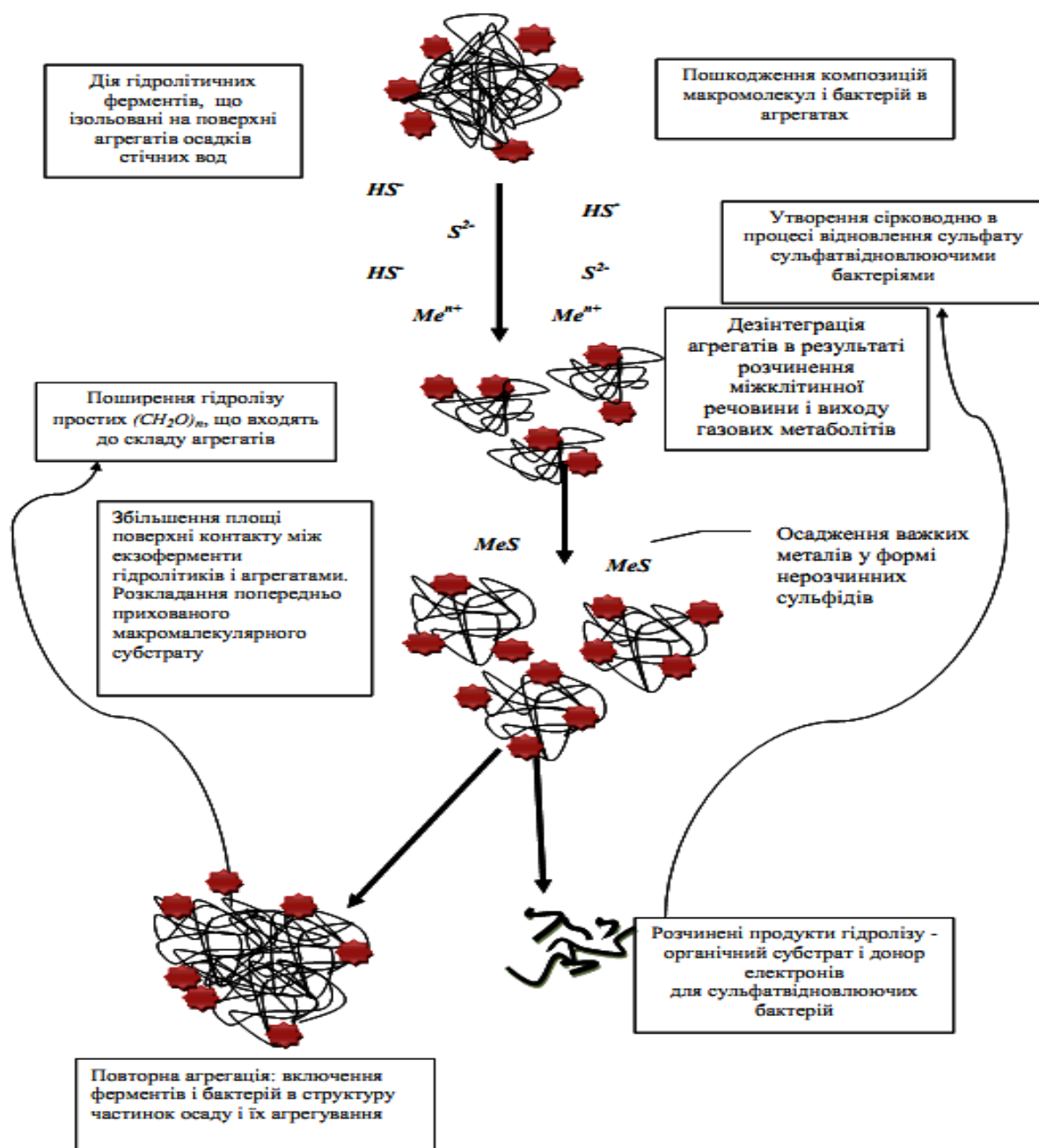
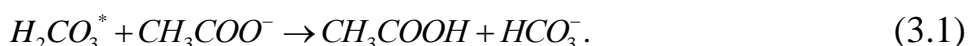


Рисунок 3.6 – Узагальнена схема чинників, залучених у процес на стадії гідролізу ОСВ у сульфатвідновлюючих умовах

Механічний вплив на агрегати від зовнішніх сил, що виникають від турбулентності рідини у біореакторі, і внутрішнє виснаження через нестачу субстрату чинять негативний вплив, спричинюючи фрагментацію. Крім того, фрагментація спостерігається і під час утворення газових метаболітів (насамперед сірководню) в агрегатах.

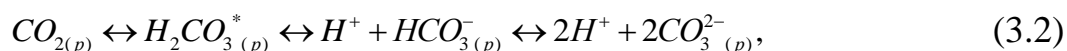
3.2.2 Окислювально-лужний баланс біосульфідної системи

Переважно значення pH прогнозується на основі динаміки мікробіологічних трансформацій змішаних слабких кислот. Різниця між недисоційованим і дисоційованим ацетатом (CH_3COOH та CH_3COO^- відповідно) регулюється областю значень pH . Якщо pH у процесі знешкодження ОСВ підтримується на рівні не менше 7,0, то переважно всі ЛЖК трансформувались у форму дисоційованих ацетатів (CH_3COO^-), які взаємодіють із протонами H^+ за реакцією



Таким чином, концентрація оцтової кислоти вносить свою частку у карбонатну ($\approx [HCO_3^-]$) і загальну лужність (ЗЛ) у біореакторі та парціальний тиск у газовій фазі, а отже й pH системи, що є одним із можливих напрямів аутстабілізації мікробіологічної системи.

Вуглекислий газ, розчинений у рідкій фазі, призводить до зниження pH , оскільки він представлений у вигляді вуглекислоти. Розчинність вуглекислого газу є функцією від pH . Вугільна кислота утворюється відповідно до хімічних трансформацій за принципом Ле Шательє за рівнянням:

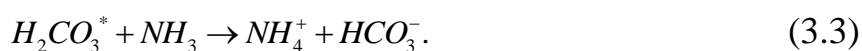


де індекс (р) – рідка фаза зброджуваної суміші ОСВ у просторі біореактора.

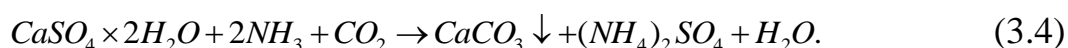
Для оцінки внеску сульфідної підсистеми в кислотно-лужний баланс системи від реакції дисоціації сірководню $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ була висунута гіпотеза для систем із високим вмістом важкорозчинних органічних сполук, притаманний процес накопичення інтермедіатів, зокрема органічних кислот, що сприяє переходу значень pH у кислу область. При зниженні pH вихід H_2S із рідкої фази в газоподібному стані призводить до зрушення в рівновазі сульфідної підсистеми, зниження співвідношення H_2S/HS^- , тим самим підвищуючи pH .

Кожен моль H_2S витісняє 2 молі H^+ . При цьому, коли значення pH установлюється в нейтральній області, настає рівноважний стан. Таким чином, ЗЛ визначається не лише складом біорозкладної органічної речовини, а й типом біохімічних процесів, що пов'язані із життєдіяльністю різних груп анаеробних мікроорганізмів-деструкторів, наприклад метаногенів або сульфідогенів (СВБ).

У процесі амоніфікації органічний азот переходить у форму неіонізованого аміаку. NH_3 приєднує протон із водної фази з утворенням NH_4^+ , що сприяє його взаємодії з розчиненим вуглекислим газом ($H_2CO_3^*$) за реакцією зі збільшенням ЗЛ:



Переважно весь аміак, що утворюється в процесі анаеробної деструкції в процесі біосульфідного знешкодження, теоретично залишається у воді у вигляді іонів амонію (NH_4^+) завдяки своїй високій розчинності, що підтверджено газохроматографічними дослідженнями (додаток И). Крім того, аміак взаємодіє з іонами сульфату з утворенням сульфату амонію (Maskagnit), при цьому одночасно вуглекислий газ зв'язується кальцієм у карбонат кальцію (Covellite), що збільшує цінність продукту біоконверсії:



Ці хімічні перетворення підтверджені в ході експериментальних досліджень (додаток Б).

Сульфати, карбонати (CO_3^{2-}) та бікарбонати є основними носіями електронів для факультативних і облігатних анаеробних бактерій.

Таким чином, ОВП визначає порядок і послідовність використання остаточної молекули-носія електрона. Рівняння ЗЛ можна виразити як суму окремих її підсистем, мг/дм³:

$$ЗЛ = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CH_3COO^-] + 2[S^{2-}] + [HS^-] + [NH_3] + [OH^-] - [H^+]. \quad (3.5)$$

3.2.3 Термінальна стадія анаеробного біосульфідного знешкодження осадів стічних вод

Завершальна стадія біосульфідної обробки ОСВ в анаеробних умовах визначається можливістю використання мікроорганізмами тих або інших кінцевих акцепторів електронів. Перевага у використанні акцепторів електронів залежить від термодинамічних причин – застосовуються в першу чергу реакції, що дають найбільший енергетичний вигравш. При цьому між групами мікроорганізмів існують термодинамічно обумовлені зворотні зв'язки і регуляторні механізми.

Виходячи з вищевикладеного, окислювально-відновна система розглядається за напівреакціями побудови балансового рівняння реакції мікробного синтезу з урахуванням таких параметрів анаеробної сульфідогенної системи:

- використання малорозчинної сульфурвмісної мінеральної домішки – фосфогіпсу – як джерела сульфат-іонів;
- стадія ведення полісубстрату в мікробіологічну систему розділена незворотними хімічними перетвореннями;
- на термінальному етапі деструкції органічної речовини донором електронів для проведення процесів синтезу клітини є ацетат;
- комплексні органомінеральні сполуки з ВМ у процесі знешкодження руйнуються, іони металів переходять у рідку фазу;
- процес осадження металів у сульфідній фракції має екологічну протекторну функцію від токсичної дії ВМ.

Загальне рівняння реакції окислювально-відновного балансу системи має вигляд [101]

$$R = R_d + f_e R_a + f_s R_c, \quad (3.6)$$

де R_d – напівреакції донора електрона;

R_a – напівреакції акцептора електрона;

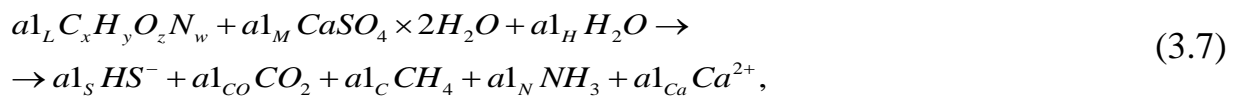
R_c – напівреакція синтезу мікробної клітини;

f_e – частка донорів електронів, що використовуються для вироблення енергії;

f_s – частка донорів електронів, що використовуються для клітинного синтезу;

при $f_e + f_s = 1$.

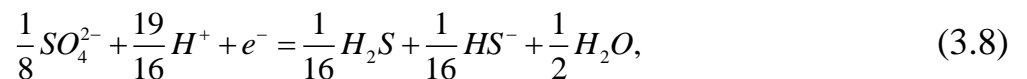
Враховуючи специфіку анаеробного знешкодження ОСВ при введенні в систему фосфогіпсу, напівреакції донора електрона описується таким чином



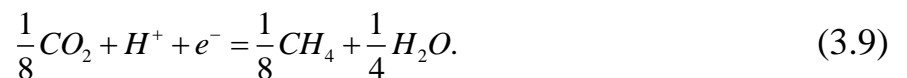
де $a1_L, a1_M, a1_H, a1_s, a1_{CO}, a1_C, a1_N, a1_{Ca}$ – стехіометричні коефіцієнти.

Напівреакції акцептора електрона:

- сульфатне дихання



- карбонатне дихання



Загальне рівняння синтезу біомаси клітин мікроорганізмів у процесі конструктивного обміну

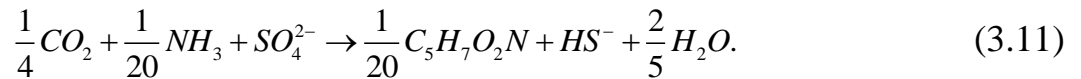


де a, b, c, d – коефіцієнти середньостатистичного співвідношення між основними елементами мікробної біомаси, таким чином, хімічна формула

активного мулу – $C_5H_7O_2N$ – відображає середнє співвідношення основних елементів у клітинній речовині бактерій [16];

$a_{2L}, a_{2N}, a_{2S}, a_{2O}, a_{2X}, a_{2CO}$ – стехіометричні коефіцієнти.

Тоді напівреакція синтезу мікробної клітини (R_c) у процесі конструктивного обміну така:



Механізми переходу ВМ із органомінеральних комплексів ОСВ у рідку фазу:

– у процесі мінералізації ОСВ органомінеральні комплекси під дією біологічного агента трансформуються в розчинні прості органічні сполуки з переходом іонів ВМ у рідку фазу осадів;

– важкі метали, що утворюють зі сполуками органічної складової осадів солі, за механізмом іонного обміну на поверхні кальцієвого матеріалу, наприклад фосфогіпсу, обмінюються на Ca^{2+} . Таким чином, це приводить до утворення сполук кальцію з органічними структурами ОСВ.

Після переходу в рідку фазу іони ВМ взаємодіють із біогенним сірководнем. Сірководень служить сильним відновником, що сприяє редукції ВМ, що мають змінну валентність, до відновних форм.

Загальний вигляд реакції осадження іонів ВМ сірководнем



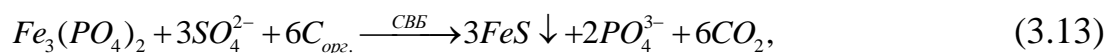
де $b_{1S}, b_{1Me}, b_{1SO}, b_{1MeS}, b_{1H}$ – стехіометричні коефіцієнти;

Me^{n+} – іони $Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}$.

Основним органічним субстратом на термінальному етапі розкладання органічної речовини ОСВ є ацетат [15]. Якщо анаеробне окиснення органічних

речовин проходить не до кінця, відбувається акумуляція оцтової кислоти як кінцевого продукту і закислення середовища у біореакторі.

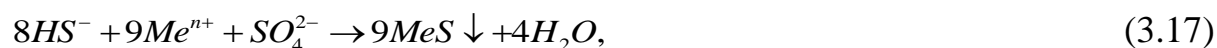
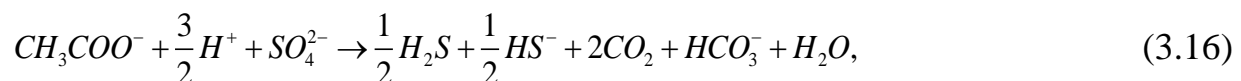
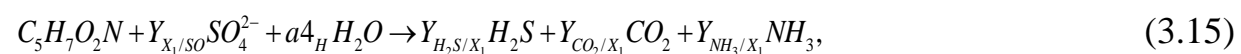
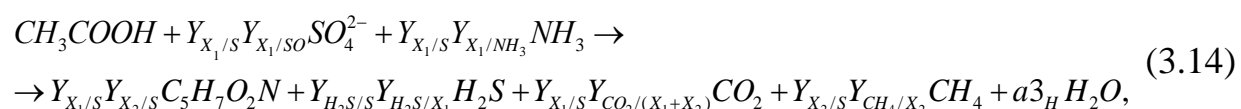
Гідроксид заліза (III), у структуру якого входить фосфор, в анаеробних умовах відновлюється до двухвалентного заліза з подальшим виділенням іонів Fe^{2+} та фосфат-іонів в рідку фазу ОСВ, що підтверджено дослідними даними [14]:



де $C_{орг}$ – органічний субстрат.

При цьому фосфат- і гідрофосфат-аніони зв'язуються з катіонами Ca^{2+} з утворенням різних модифікацій фосфатів кальцію, які внаслідок малої розчинності у воді випадають в осад (рис. Б.1.4, додаток Б). Також частина фосфат-іонів при переході в рідку фазу витісняється з біотехнологічної системи

Анаеробний процес знешкодження ОСВ на термінальному етапі розкладання органічної речовини в умовах дисиміляційного відновлення сульфатів описується такою системою біохімічних реакцій [15]:



де $Y_{X_1/S}$, $Y_{X_2/S}$ – економічний коефіцієнт виходу біомас СВБ і метаногенів за органічним субстратом відповідно;

$Y_{X_1/SO}$ – економічний коефіцієнт виходу біомаси СВБ за сульфатами;

Y_{X_1/NH_3} – економічний коефіцієнт виходу біомаси СВБ за аміаком;

$Y_{H_2S/S}$, Y_{H_2S/X_1} – економічний коефіцієнт виходу сірководню за органічним субстратом і біомасою СВБ відповідно;

$Y_{CO_2/(X_1+X_2)}$ – економічний коефіцієнт виходу вуглекислого газу за біомасами СВБ і метаногенів;

Y_{CH_4/X_2} – економічний коефіцієнт виходу метану за біомасою метаногенів;

Y_{CO_2/X_1} – економічний коефіцієнт виходу вуглекислого газу за біомасою СВБ;

Y_{NH_3/X_1} – економічний коефіцієнт виходу аміаку під час розкладання біомаси СВБ;

a_{3H} , a_{4H} – стехіометричні коефіцієнти.

Процес розкладання ацетатів до сірководню, метану і вуглекислого газу із синтезом мікробної біомаси ($C_2H_7NO_2$) і розпадом цієї біомаси подані в рівняннях (3.14) і (3.15) відповідно за умови домінування СВБ у просторі біореактора (конкурентне інгібування процесу метаногенезу). Оскільки процес анаеробного знешкодження здійснюється в умовах стимулювання сульфідогенезу, то в рівнянні (3.16) показано процес дисиміляційного відновлення сульфатів під час розкладання ацетатів без урахування метаногенезу. В рівняннях (3.17) і (3.18) подані хімічні реакції осадження іонів ВМ біогенним сірководнем.

Під час осадження сірководню та іонів ВМ у формі сульфідів угруповання мікроорганізмів працює стабільно.

У процесі біосульфідного знешкодження відбувається низка біохімічних перетворень компонентів осадів:

- виділення фосфат-іонів у рідку фазу ОСВ, при цьому значна їх частина хімічно зв'язується з кальцієм;
- унаслідок виділення в системі вуглекислого газу утворюється карбонат кальцію;
- аміак, що виділяється під час розкладання сполук білкової природи, взаємодіє з іонами сульфату з утворенням сульфату амонію;
- комплексні сполуки з ВМ (солі ВМ із сполуками органічної складової ОСВ) у процесі мікробіологічних процесів руйнуються, іони ВМ переходять в рідку фазу ОСВ, де взаємодіють з біогенним сірководнем з утворенням стійких сполук сульфідів металів [10; 14].

Крім того, органомінеральний продукт знешкодження ОСВ містить аморфний кремнезем (SiO_2) (додаток Б.1), тобто увесь кремній представлений в ОСВ, перейшов у доступну для рослин форму.

Таким чином, розроблена біохімічна модель процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ дозволяє на підставі субстратно-продуктних потоків у сульфیدогенній асоціації мікроорганізмів визначити спрямованість процесу знешкодження ОСВ при веденні в систему фосфогіпсу та механізми біохімічного зв'язування іонів важких металів у формі сульфідів.

3.3 Математична модель процесу біосульфідного знешкодження осадів стічних вод разом із фосфогіпсом

При математичному моделюванні кінетики утилізації ОСВ та фосфогіпсу в процесі біосульфідного знешкодження були висунуті допущення: при безперервному перемішуванні увесь об'єм біореактора однорідно заповнений; концентрації субстрату (S і $[SO_4^{2-}]$) і мікробної біомаси (X) в кожній точці біореактора однакові; з урахуванням рівномірного розподілу основного продукту метаболізму (H_2S) поведінка цих концентрацій у часі описується системою звичайних диференціальних рівнянь [15]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{CBF}}{d\tau} = \mu_{CBF} \cdot X_{CBF} - \mu_{відм} \cdot X_{CBF}, \end{array} \right. \quad (3.19)$$

$$\frac{dS}{d\tau} = - \left(\frac{\mu_{CBF} \cdot X_{CBF}}{Y_{X_1/S}} + \frac{\mu_m \cdot C_M}{Y_{X_2/S}} \right), \quad (3.20)$$

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{d\tau} = r_{SO} \cdot ([SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}]) - \frac{\mu_{CBF} \cdot X_{CBF}}{Y_{X_1/SO}}, \quad (3.21)$$

$$\frac{d(H_2S)}{d\tau} = \left[r_{SO} \cdot Y_{H_2S/X_1} \cdot X_{CBF} \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{K_n + [SO_4^{2-}]} \cdot \frac{S}{K_s^1 + S} \right] \cdot b, \quad (3.22)$$

де X_{CBF} – концентрація біомаси СВБ у біореакторі, г/(10⁻³ м³);

C_M – стала величина, що характеризує наявність біомаси метаногенів у біореакторі, г/(10⁻³ м³);

μ_{CBF}, μ_m – питома швидкість зростання СВБ і метаногенів відповідно, доба⁻¹;

$\mu_{відм}$ – гранична максимальна питома швидкість відмирання клітин СВБ, доба⁻¹;

S – концентрації доступного органічного субстрату в ОСВ, г/(10⁻³ м³);

$[SO_4^{2-}]_0, [SO_4^{2-}]$ – концентрація загального сульфату початкова і в певний момент часу τ , г/(10⁻³ м³);

r_{SO} – коефіцієнт обліку швидкості біохімічної конверсії фосфогіпсу, доба⁻¹;

K_s^1 – константа напівнасичення за органічним субстратом (ацетатом) для СВБ, г/(10⁻³ м³);

K_n – константа напівнасичення сульфатом, г/(10⁻³ м³);

b – коефіцієнт, що враховує процес хімічного зв'язування іонів ВМ при їх взаємодії із біогенним сірководнем.

У рівнянні (3.19) зростання біомаси СВБ із часом обмежується процесом її відмирання і концентрацією субстрату.

У рівнянні (3.20) сума

$$\frac{\mu_{СВБ} \cdot X_{СВБ}}{Y_{X_1/S}} + \frac{\mu_M \cdot C_M}{Y_{X_2/S}}$$

описує процес споживання органічного субстрату двома конкуруючими видами мікроорганізмів – СВБ і метанотвірними мікроорганізмами. Від’ємний знак визначає спрямованість процесу, тобто спадання концентрації органічного субстрату (ацетату) з часом.

Величина C_M була визначена виходячи з таких допущень: за наявності в системі сульфат-іонів СВБ розвиваються раніше від метаногенів унаслідок більш близької спорідненості до органічного субстрату; метаногенез інгібується наявністю в системі сірководню. Тоді мінімальна концентрація біомаси метаногенів, при якій можлива активація процесу метаногенезу, визначається як стала величина C_M .

У рівнянні (3.21) було враховано специфіку процесу дисиміляційного відновлення малорозчинних сульфатів. Так, при відкритті дужок у цьому рівнянні буде отримано:

$$r_{SO} \cdot [SO_4^{2-}]_0 - r_{SO} \cdot [SO_4^{2-}],$$

де перший доданок характеризує швидкість введення в систему першої партії сульфат-іонів при розчиненні мінерального субстрату (фосфогіпсу), другий – швидкість споживання сульфат-іонів у системі при розчиненні мінерального субстрату (фосфогіпсу), що спочатку не прореагував. Ці два доданки визначають швидкість біохімічної конверсії фосфогіпсу. Третій доданок $\mu_{СВБ} \cdot X_{СВБ} / Y_{X_1/SO}$ – витрата сульфат-іонів у процесі нарощування біомаси СВБ.

Коефіцієнт обліку швидкості біохімічної конверсії фосфогіпсу залежить від ряду факторів і параметрів: поточної концентрації сульфат-іонів, ступеня спорідненості СВБ із субстратом, розчинності фосфогіпсу з урахуванням pH і температури ведення процесу. Процес звільнення сульфат-іонів пов'язаний із ферментативною активністю СВБ.

Коефіцієнт r_{SO} , доб^{-1} , визначається з виразу

$$r_{SO} = \mu_{\max_1} \cdot \alpha_{SO\min} \cdot \frac{1}{Y_{X_1/SO}}. \quad (3.23)$$

У рівнянні (3.23) другий множник $\alpha_{SO\min}$ – це мінімальний ступінь первинної конверсії малорозчинних сульфатів.

Основним джерелом малорозчинного сульфату при культивуванні СВБ у процесі біосульфідного знешкодження ОСВ є фосфогіпс. Вміст Сульфуру (у перерахунку на оксиди) у фосфогіпсі становить 39,22 %. Процес проводиться при сталій температурі 309 К і значенні pH 7,00–7,50, при яких розчинність фосфогіпсу становить 2,1 г/(10^{-3} м³). Тоді при дозі фосфогіпсу 14 грам на $1 \cdot 10^{-3}$ м³ суміші ОСВ на Сульфур в перерахунку оксиди припадає 5,45 г/(10^{-3} м³), з яких спочатку в рідку фазу переходить близько 0,82 г (SO_4^{2-})/(10^{-3} м³) ОСВ. Сорбція сульфат-іонів поверхнею клітини СВБ із внутрішньоклітинним їх відновленням приводить до зменшення концентрації SO_4^{2-} в оточуючому культуральному середовищі. Відбувається перехід системи в нерівноважний стан. Тому, виходячи із принципу Ле Шательє, вирівнювання рівноваги здійснюється за рахунок виділення в середовище нової партії іонів SO_4^{2-} із фосфогіпсу.

Отже, можна теоретично обґрунтувати мінімальний ступінь первинної конверсії малорозчинних сульфатів на прикладі фосфогіпсу:

$$\alpha_{SO\min} = \frac{[SO_4^{2-}]_p}{[SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}]_p} = \frac{0,82}{5,49 - 0,82} \approx 0,176, \quad (3.24)$$

де $[SO_4^{2-}]_p$ – концентрація сульфат-іонів у рідкій фракції осадів (перша партія іонів SO_4^{2-}), г/(10^{-3} м³), тобто доступних для використання СВБ у початковий момент часу.

Різниця у знаменнику виразу (3.24)

$$[SO_4^{2-}]_0 - [SO_4^{2-}]_p$$

вміст сульфатів, що знаходяться у нерозчиненому стані, у формі твердих частинок, у просторі біореактора в початковий момент часу, г/(10⁻³ м³).

У процесі сульфатредукції використовується екзогенний акцептор електронів (сульфат-іони). Тоді, перетворюючи рівняння Моно, швидкість зростання СВБ визначають із виразу

$$\mu_{СВБ} = \mu_{\max_1} \cdot \frac{S}{K_S^1 + S} \cdot \frac{[SO_4^{2-}]}{K_H + [SO_4^{2-}]}, \quad (3.25)$$

де μ_{\max_1} – максимальна питома швидкість зростання СВБ, доба⁻¹;

K_S^1 – константа напівнасичення за субстратом (ацетатом) для СВБ, г/(10⁻³ м³);

K_H – константа напівнасичення сульфатом, г/(10⁻³ м³).

Динаміка розвитку популяції метаноутворювальних бактерій інгібується накопиченням продукту життєдіяльності СВБ – сірководнем. Тоді рівняння для швидкості процесу описується за конкурентним механізмом таким чином:

$$\mu_m = \mu_{\max_2} \cdot \frac{S}{K_S^2 + S} \cdot \frac{K_{i(H_2S)}}{K_{i(H_2S)} + [H_2S]}, \quad (3.26)$$

де μ_{\max_2} – максимальна питома швидкість зростання метаногенів, доба⁻¹;

K_S^2 – константа напівнасичення за субстратом (ацетатом) для метаногенів, г/(10⁻³ м³);

$K_{i(H_2S)}$ – константа інгібування сірководнем метаболічної активності метаногенів, г/(10⁻³ м³).

Концентрація продукту метаболізму СВБ – біогенного сірководню (H_2S) також залежить від швидкості зростання СВБ і швидкості конверсії малорозчинних сульфатів. Ці закономірності описані в рівнянні (3.22). Крім того,

у процесі знешкодження ОСВ частина сірководню йде на осадження іонів ВМ у формі нерозчинних сульфідів. Отже, для найкращого збігу експериментальних і розрахункових даних проводилася адаптація математичної моделі до реальних умов роботи біореактора за рахунок введення поправкового коефіцієнта b . При цьому частка сірководню N , яка була витрачена на осадження іонів ВМ, обчислюється з виразу

$$N = \sum_{i=1}^m n_i \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (3.27)$$

де τ – час утримання ОСВ у процесі біосульфідної обробки, 10 діб;

n_i – частка біогенного сірководню, яка була витрачена на осадження іонів ВМ на i -ту добу, розраховується з виразу

$$n_i = \frac{(H_2S)_{заг_i} - (H_2S)_{експ_i}}{(H_2S)_{заг_i}}, \quad (3.28)$$

де $(H_2S)_{заг_i}$ – загальна концентрація сірководню, що продукується СВБ на i -ту добу, яка була початково визначена в процесі математичного моделювання, $г/(10^{-3} м^3)$;

$(H_2S)_{експ_i}$ – концентрація сірководню, що виходить із простору біореактора на i -ту добу, яка була визначена з експериментальних даних, $г/(10^{-3} м^3)$.

Частка сірководню, яка пішла на осадження іонів ВМ, становила (N), близько 0,12 від загальної концентрації біогенного сірководню.

Тоді $b = 1 - N = 1 - 0,12 = 0,88$.

Таким чином, у процесі математичного моделювання було враховано швидкість біохімічної конверсії фосфогіпсу за рахунок введення коефіцієнту її обліку, що дозволяє з високим ступенем імовірності прогнозувати динаміку виходу сірководню і витрати фосфогіпсу, а також розроблена модель дозволяє

визначати приріст біомаси СВБ у часі та витрати органічної речовини осадів, час утримання ОСВ у просторі біореактора, і може використовуватися для автоматизації процесу біосульфідного знешкодження.

3.4 Перевірка адекватності математичної моделі результатам експериментальних даних

У ході вивчення впливу біохімічних і технологічних параметрів роботи лабораторного анаеробного біореактора на міру знешкодження ОСВ була визначена взаємозалежність між величинами, отриманими дослідним шляхом, і результатами розв'язку математичної моделі. Початкові дані визначалися відповідно до біохімічних умов проведення процесу знешкодження ОСВ (табл. 3.2). При реалізації математичної моделі використовувалися значення констант, що наведені в додатку Л, табл. Л.1. При цьому були розраховані такі коефіцієнти: мінімальний ступінь первинної конверсії малорозчинних сульфатів; поправковий коефіцієнт b і стала величина, що характеризує наявність біомаси метаногенів у біореакторі (розділ 3, п. 3.3).

Таблиця 3.2 – Початкові дані для проведення математичного моделювання

Початкові умови	Значення	Одиниці вимірювань
$X_{СВБ}^0$	0,0001	г/(10 ⁻³ м ³)
S_0	0,126	г/(10 ⁻³ м ³)
$[SO_4^{2-}]_0$	5,450	г/(10 ⁻³ м ³)
$(H_2S)_0$	0,0001	г/(10 ⁻³ м ³)

Визначення вище наведених коефіцієнтів дозволило сформувати адекватну математичну модель знешкодження ОСВ в умовах дисиміляційного відновлення малорозчинних сульфатів при конкурентному інгібуванні метаногенезу.

Програма математичної моделі передбачала інтегрування системи диференціальних рівнянь методом Рунге-Кутта 4-го порядку з отриманням розв'язків у графічному і табличному вигляді. Як середовище розроблення програми вибране середовище MatLab (version 3.0). Порядок розв'язання цієї задачі ілюструє програмний код (додаток Л). Для розрахунку коефіцієнта кореляції між експериментально визначеними значеннями концентрації біогенного сірководню і значеннями, отриманими при моделюванні, був використаний пакет програм MS Excel із вбудованою функцією КОРРЕЛ.

Була отримана крива (рис. 3.7), що відповідала теоретичній динаміці виходу сірководню за біомасою СВБ і мала добрий збіг із дослідними даними.

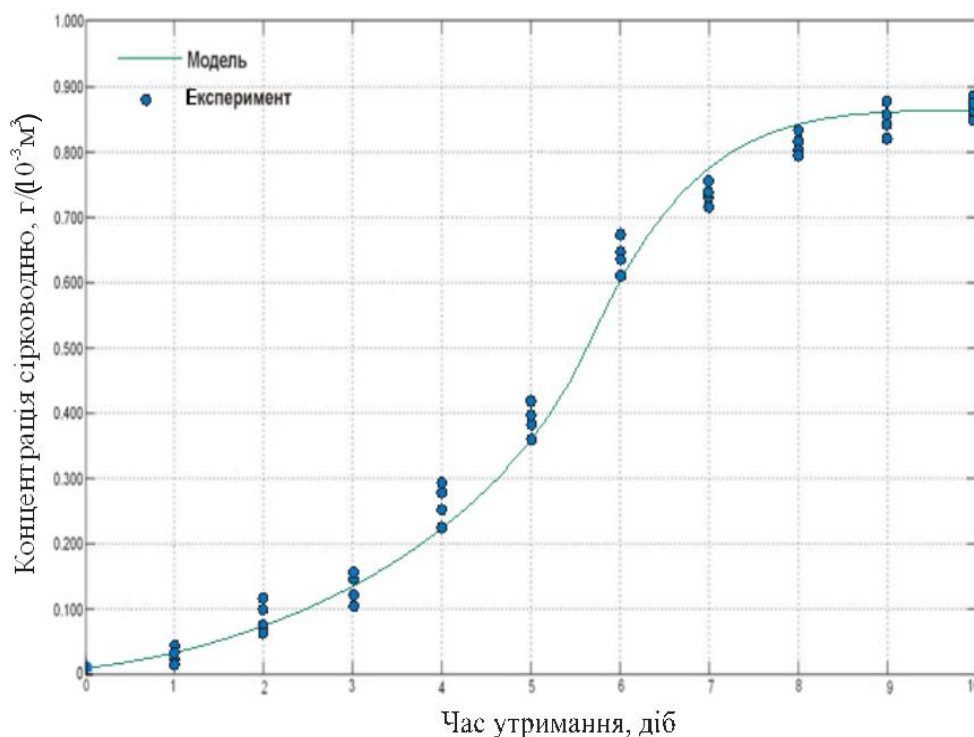


Рисунок 3.7 – Зміна концентрації сірководню в часі. Порівняльний аналіз експериментальних даних і результатів математичного моделювання ($r = 0,967$)

Проведений кореляційний аналіз свідчить про те, що між зміною концентрації біогенного сірководню і часом утримання ОСВ (10 діб) при урахуванні ряду біохімічних параметрів системи (концентрації сульфатів, ацетатів і біомаси СВБ), за даними розрахунку математичної моделі і експериментальними

дослідженнями, спостерігається тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,967$) [15]. Найбільший приріст концентрації сірководню припадає на 4–7-му добу. Вихід сірководню стабілізується на 8–10-ту добу, що свідчить про ефективну роботу мікробіологічної системи. При цьому ЛЖК (переважно ацетати) повністю використовуються сульфідогенною асоціацією мікроорганізмів з нарощуванням біомаси мікроорганізмами (рис. Л.1, Л.3, додаток Л). Спостерігається інтенсивний перебіг процесу дисиміляційного відновлення сульфатів з утворенням сірководню. У цілому як дослідна, так і експериментальна крива виходу сірководню є логістичними функціями.

У процесі біосульфідогенезу відбувається відновлення малорозчинного сульфату, що відповідає зниженню концентрації іонів сульфату до певного рівня, який збігається з періодом стабілізації виходу біогенного газу (рис. Л.2, додаток Л).

Необхідно відмітити, що отримані результати моделювання підтверджують той факт, що СВБ здатні використовувати невелику кількість іонів SO_4^{2-} , що вивільняються в розчин із малорозчинних сульфатів, що також було підтверджено експериментально.

Підтримка росту СВБ саме у фазі лінійного і в подальшому стаціонарного росту є завданням оптимізації процесу знешкодження ОСВ. Від цих параметрів безпосередньо залежать об'єм виходу біогенного сірководню і, отже, ефективність осадження іонів ВМ у формі нерозчинних сульфідів.

Таким чином, математична модель дозволяє з високою імовірністю збігу спрогнозувати ефективність знешкодження ОСВ в умовах дисиміляційного відновлення малорозчинних сульфатів.

Висновки до розділу 3

1. Розроблена формалізована модель процесу трансформації ОСВ в доквіллі розглядає біохімічні цикли екосистемних трансформацій компонентів осадів з точки зору екологічної безпеки.

2. Розроблена біохімічна модель процесу знешкодження ОСВ дозволяє на основі субстратно-продуктних потоків у сульфідогенній асоціації мікроорганізмів визначити спрямованість процесу знешкодження ОСВ і механізми біохімічного зв'язування іонів ВМ у сульфідній фракції (додаток М).

3. Запропонована математична модель розкриває механізм росту мікроорганізмів з обмеженим «порційним» доступом до мінерального субстрату внаслідок його малої розчинності. При цьому вона описує кінетику виходу біогенного сірководню, динаміку зміни концентрації ацетатів і швидкість споживання сульфатів, що дозволяє здійснювати прогноз процесу біосульфідогенезу і визначати найбільш оптимальні параметри системи (додаток М). Крім того, ця модель у подальшому може служити для автоматизації процесу знешкодження ОСВ у промислових масштабах і дозволить прогнозувати динаміку виходу біогенного сірководню за умови іммобілізації сульфідогенної асоціації мікроорганізмів на робочих поверхнях – інертних носіях.

4. Результати, отримані при математичному моделюванні процесу знешкодження ОСВ, узгоджуються з експериментальними даними, що відповідають динаміці біогенного газу, який виходить із біореактора. Між величинами, отриманими дослідним шляхом, і результатами розв'язку математичної моделі спостерігається тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,967$).

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД РАЗОМ ІЗ ФОСФОГІПСОМ

4.1 Постановка проблеми

Нині через наявність в ОСВ токсичних речовин, у першу чергу солей ВМ, відзначається низький відсоток їх використання у сільському господарстві при значних обсягах складування на мулових картах.

Застосування ОСВ як органомінерального добрива можливе лише при їх попередній обробці для попередження процесу біоаккумуляції ВМ в агроценозах і зниження техногенного навантаження на довкілля у цілому.

Вище вже зазначалося (розділ 1) про те, що більшість методів обробки ОСВ задовольняють лише за бактеріологічними і гельмінтологічними показниками, а результати з іммобілізації ВМ у малорухомі сполуки часто мають тимчасовий ефект.

Необхідно відмітити, що зв'язування іонів ВМ у стійкі сполуки і зменшення їх мобільності в системі «грунт – рослина» має первинне значення для використання ОСВ як добрива.

На процес трансформації ВМ впливає хімічний склад ОСВ, агрохімічні показники якого варіюють у широких межах.

Сьогодні все більшої поширеності набуває сульфідний метод очищення стічних вод від іонів ВМ, який ґрунтується на взаємодії іонів металів із сульфідом натрію. Цей метод базується на твердженні про малу розчинність сульфідів. Актуальним є використання у процесі біохімічної сульфатредукції різного роду органічних і мінеральних відходів, які можуть стимулювати ріст сульфатвідновлювальних бактерій. Розроблення технології знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом у процесі їх анаеробного мікробіологічного розкладання з біохімічним видаленням іонів ВМ біогенним сірководнем у вигляді нерозчинних

сульфідів дозволить знизити техногенне навантаження від об'єктів накопичення відходів.

Кінцевий органомінеральний продукт знешкодження ОСВ повинен мати ряд важливих еколого-агрохімічних характеристик:

- зв'язування важких металів у форму, не доступну для рослин, і видалення їх із міграційних процесів в екосистемі;
- зниження концентрації токсичних органічних речовин;
- відновлення поживними речовинами в біодоступну форму.

4.2 Характеристика сірковмісної мінеральної добавки – фосфогіпсу

Як малорозчинна сульфуровмісна мінеральна добавка у процесі біосульфідної утилізації ОСВ вносився фосфогіпс. При цьому досліджуваний матеріал був узятий у вигляді усередненої проби фосфогіпсу ВАТ «Сумхімпром».

Фосфогіпс складається в основному з дигідрату сульфату кальцію ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) і містить домішки фосфату, який не розклався, фосфорнокислих солей і силікатів. Кількісний вміст домішок залежить від мінерального складу вихідної сировини, налагодженості виробництва і справності апаратури, а також технологічної дисципліни та ін.

Результати рентгенівського мікроаналізу зразка фосфогіпсу наведені в табл. 4.1, а його рентгенівський спектр – у додатку В.

Таблиця 4.1 – Хімічний склад фосфогіпсу (зразок висушений при 333 К)

SiO_2	P_2O_5	CaO	SO_3
1,79	0,45	38,73	39,22

Фосфогіпс – джерело кальцію, фосфору, сірки і мікроелементів, тому він може використовуватися для хімічної меліорації ґрунтів, наприклад піщаних. При

цьому внесення фосфогіпсу покращує структуру ґрунту завдяки високому вмісту катіонів Ca^{2+} .

У зразках фосфогіпсу, взятого безпосередньо з виробничої технологічної схеми, були виявлені у процесі рентгенофлуоресцентного аналізу такі метали (у % від загальної маси): Fe (0,010 %), Ni (0,001 %), Cu (0,003 %) (додаток Д).

Використання фосфогіпсу в процесі обробки ОСВ має такі переваги [10]:

- дешева сировинна база;
- значна поширеність відходів цього виду;
- збагачення ОСВ мікроелементами;
- сполуки сірки, які містяться у відходах, можуть вільно використовуватися СВБ як мінеральний субстрат для їх зростання і утворення сірководню, що обумовлено високою спорідненістю мікробних клітин у сульфат/сульфіт-іонів;
- зниження техногенного навантаження фосфогіпсових відходів на довкілля.

4.3. Експериментальне дослідження процесу знешкодження осадів міських стічних вод разом із фосфогіпсом

Завдання проведення експериментів полягає у визначенні екстремумів функції $M(Y)$ в області змінних параметрів процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом $X(f)$.

У серії експериментів проводилося варіювання значень технологічних і режимних параметрів процесу знешкодження ОСВ (факторів X_1-X_5) з метою оптимізації процесу біогенного газоутворення для якнайповнішого осадження іонів ВМ у сульфідній формі.

При плануванні експерименту дослідження проводилися на двох рівнях варіювання: максимальному (+1) і мініимальному (-1). Кодоване позначення змінних наведено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Перехід від натуральних змінних до кодованих

Фактори		Інтервал варіювання, Δ	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
Натуральне позначення	Кодоване позначення				
1	2	3	4	5	6
Час утримання, діб.	X_1	1	0	10	20
pH, од.	X_2	0,5	5,0	6,5	8,0
Співвідношення кількості надлишкового активного мулу до осадів із мулової карти, од.	X_3	0,5	0,5	1	1,5
Доза мінеральної добавки г(фосфогіпс)/ 10^{-3} м ³	X_4	2	10	14	16
Доза завантаження, % від обсягу знешкоджуваних ОСВ	X_5	1,5	1	4	7

Математичне сподівання критерію оптимізації Y є функцією від вектора X вхідних керованих змінних (факторів варіювання):

$$M(Y) = f(\bar{X}) = f(X_1; X_2; \dots; X_n), \quad (4.3)$$

де n – число факторів.

Тоді завдання зводиться до пошуку таких значень факторів $\bar{X}^* = f(X_1^*; X_2^*; \dots; X_n^*)$, при яких цільова функція досягає екстремуму [138; 144].

Таким чином, математичне сподівання можна подати регресійним рівнянням вигляду

$$M(Y) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1^2 + a_4X_2^2 + a_5X_1X_2 + \dots, \quad (4.4)$$

де a_0, a_1, a_2, \dots – коефіцієнти регресії при відповідних змінних.

Як критерій відгуку було взяте найбільше значення Y , що відповідає максимальному об'єму біогенного газу.

Математична обробка результатів експериментів проводилася за допомогою пакета програми Maple 7.0.

Результати визначення параметрів газоутворення ($M(Y)$) залежно від різних факторів (X_1 – X_5) наведені в додатку Н.

4.3.1 Дослідження впливу *pH*-системи на продуктивність біореактора

За нульовий рівень фактора X_1 була взята тривалість процесу 1 доба. При цьому були узяті середні значення таких факторів: $X_3 = 1,0$; $X_4 = 12 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$; $X_5 = 4,0 \%$.

Біотехнологічні системи відрізняються від технологічних саме флуктуаційною характеристикою, що ускладнює проведення точного коригування значень *pH*.

У процесі життєдіяльності мікроорганізмів відбувається природна зміна кислотно-лужного балансу системи. Тому були проведені дві серії експериментів – процес знешкодження в умовах без штучної регуляції *pH* середовища (експеримент 1) і з регуляцією *pH* (X_2) (експеримент 2), де регулювання проводиться на тлі природного процесу стабілізації кислотно-лужного балансу системи для зміни спрямованості процесу в нейтрально-лужний бік у діапазоні 7,0–7,5.

Профіль виходу біогенного газу і зміни pH середовища був розділений на декілька зон (рис. 4.1 і 4.2) [15].

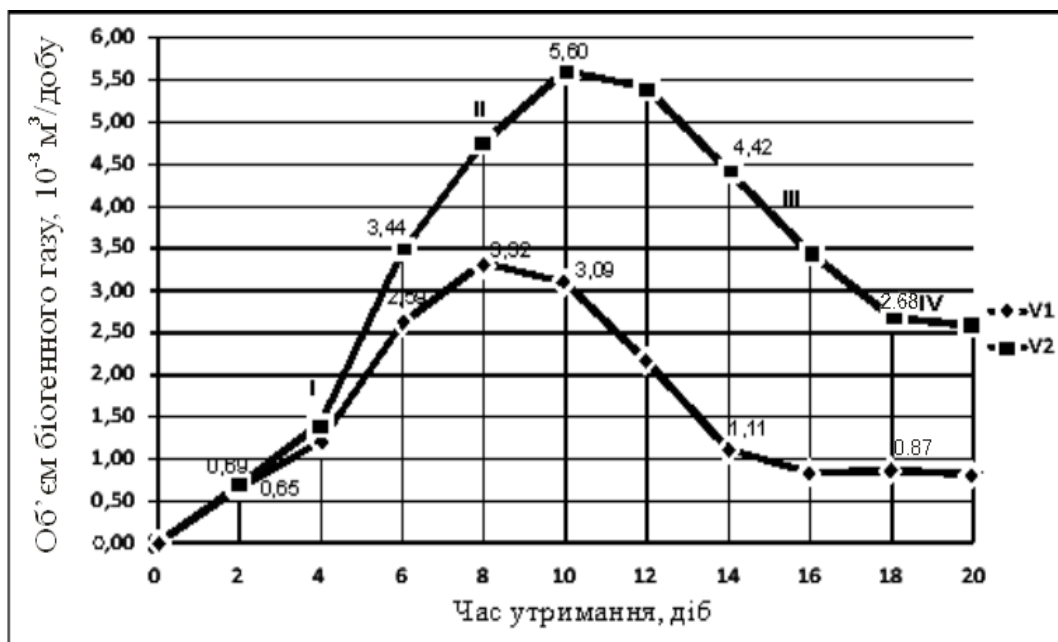


Рисунок 4.1 – Утворення біогенного газу залежно від дози завантаження біореактора: V1, V2 – об'єм біогенного газу, що виходить із біореактора, в експерименті 1 і 2 відповідно

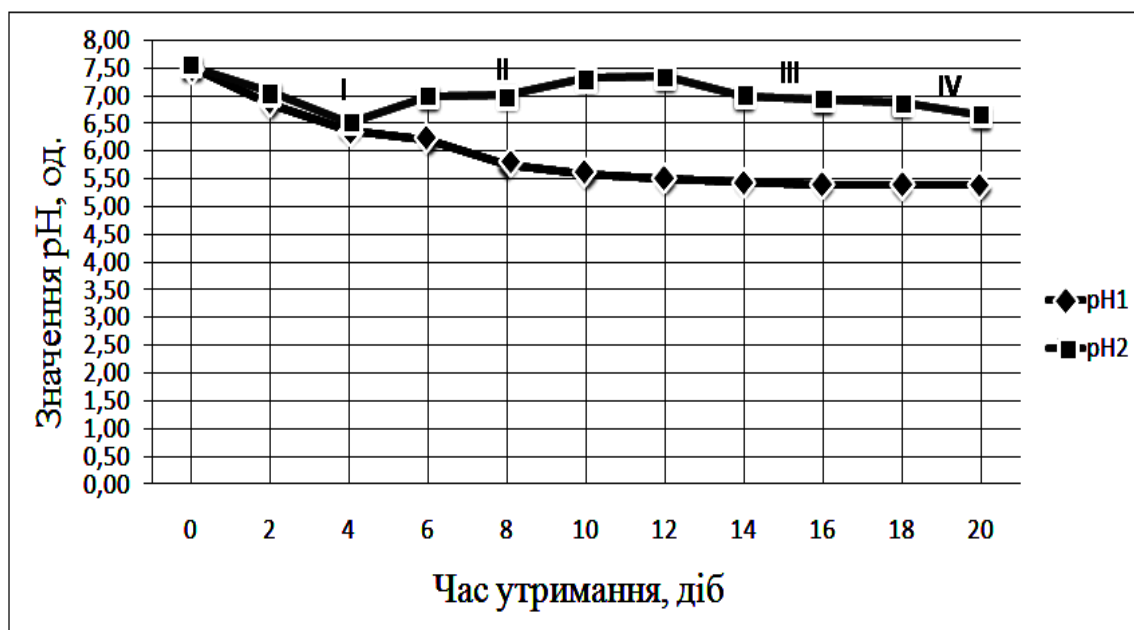


Рисунок 4.2 – Зміна pH (X_2) в системі: pH1, pH2 – значення pH в експерименті 1 і 2 відповідно

Експеримент 1. Ріст ацетатогенних мікроорганізмів супроводжувався підвищенням кислотності середовища у біореакторі при зниженні pH на 1,31 од. в період 2–6 діб (зона I), ймовірно, обумовленим гідролізом субстрату та виділенням летких жирних кислот (ЛЖК) і вуглекислого газу, який розчиняється у рідкій фазі з утворенням вугільної кислоти.

На 6–10-ту добу крива pH стабілізувалася (зона II) із незначним зниженням значень pH ще на 0,50 од., що свідчить про неповне видалення ЛЖК вторинними анаеробами, в першу чергу СВБ. При цьому максимум виділення біогенного газу припав на 8-му добу і становив $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

На 10–16-ту добу підвищення pH невідбулося, що відповідало зниженню виходу біогенного газу з біореактора (зона III). Зі збільшенням часу утримання вихід газової фази стабілізувався (зона IV) на рівні $0,80 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{добу}$, а pH становила 5,38 од. на 20-ту добу.

Експеримент 2. Після повного окиснення легкорозкладуваних органічних речовин угрупованням мікроорганізмів відбувається активне виділення біогенного газу з високим вмістом вуглекислого газу. При цьому відбувається пониження значень pH від первинного значення на 1,03 од. у період 2–4-та доба (зона I), що відповідає зміщенню рівноваги при поглинанні розчиненого CO_2 (розд. 3 п. 3.2.3).

Необхідно відмітити, що виділення сірководню спостерігалось при значеннях $pH = 6,50$ од., що свідчить про адаптацію СВБ до умов середовища і ефективне використання малорозчинного мінерального субстрату (добавки фосфогіпсу).

На 6–10-ту добу крива pH стабілізувалася (зона II): для підтримання значень pH в оптимальних межах в систему додавався 1 % розчин $NaOH$ для доведення pH до 7,00 од. Це привело до стимулювання метаболічної активності мікроорганізмів, а отже, утворення біогенного сірководню. Крім того, кожен моль сірководню, який залишає рідку фазу, відповідно видаляє два молі іонів водню із системи, що приводить до збільшення pH ще на 0,32 од. (зона II).

При цьому коливання значень pH було незначним, а максимум виділення біогенного газу припав на 10-ту добу і становив $5,60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ при $pH = 7,32$ од. (рис. 4.1 і 4.2).

Про інтенсивне виділення сірководню свідчить активна реакція осадження його у формі сульфїду цинку (білий осад) в ацетатній пастці (рис. 4.3).



Рисунок 4.3 – Ацетатна пастка з осадженням у вигляді сульфїду цинку сірководнем (білий осад)

На 10–16-ту добу процес переходить в область зі стабільним рівнем pH (зона III) (рис. 4.1). При цьому спостерігається зменшення інтенсивності виділення біогенного газу внаслідок зменшення концентрації доступного мікроорганізмам субстрату. При цьому в газовій фазі концентрація сірководню не зменшується і залишається на стабільно високому рівні.

Зі збільшенням часу утримання спостерігається стабілізація виходу біогенного газу на рівні $2,60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{добу}$ (зона IV). Рівень pH становив 7,2 од. на 20-ту добу.

При визначенні оптимальних поєднань таких факторів, як час утримання і значення pH , була побудована діаграма тривимірної поверхні (рис. 4.4), яка об'єднує набір значень даних за серіями експериментів із варіюванням значень pH у діапазоні від 5,0 до 8,0 одиниць з інтервалом 0,5 одиниці.

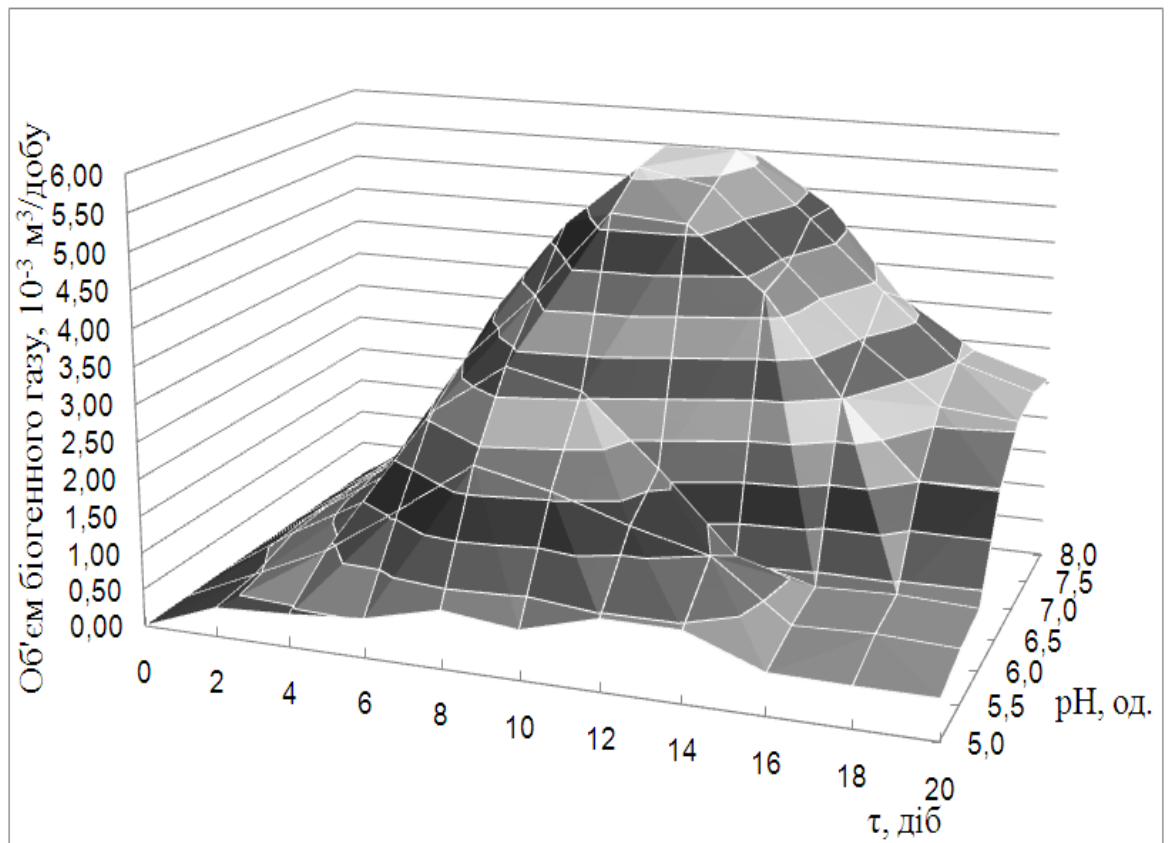


Рисунок 4.4 – Утворення біогенного газу залежно від часу утримання ОСВ (X_1) і значення pH (X_2) середовища

Вплив факторів X_1 , X_2 на інтенсивність газоутворення було апроксимовано таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = 551,342 - 99,502X_1 + 577,771X_2 - 31,317X_1^2. \quad (4.5)$$

Математична обробка результатів експериментів проводилася в програмі Maple 7.0. При цьому коефіцієнт детермінації становив 0,7961, критерій Фішера F ($k_1 = 3$; $k_2 = 16$) – 67,6362 (модель адекватна), стандартна похибка оцінки – 0,1780.

Таким чином, було встановлено, що зростання СВБ з утворенням сірководню спостерігається в досить широкому діапазоні значень pH від 6,5 до 8,0 од. Проте саме нейтральне і слабколужне значення pH від 7,0 до 7,5 од. сприяють підтримці досить низького ОВП (-200 – -300 мВ), який є оптимальним

для життєдіяльності СВБ. Крім того, такі значення pH сприяють збереженню іонів гідроксид сульфідів в розчині, що дозволяє забезпечити якнайповніше осадження іонів ВМ у формі сульфідів [16]. При цьому найбільший приріст біогенного газу припадає на 6–10-ту добу з максимумом на 10-ту добу (рис. 4.1, 4.4).

4.3.2 Вплив співвідношення видів ОСВ на продуктивність біореактора

У цьому випадку за нульовий рівень фактора було взято $X_1^0 = 1$ доба. Для визначення оптимального співвідношення кількості надмірного активного мулу до осадів із мулової карти (X_3), яке дозволяє досягти стабільно високого виходу біогенного газу, було проведене варіювання в такому діапазоні: 0,5 : 1, 1 : 1, 1,5 : 1, 2 : 1. При цьому pH середовища в просторі біореактора підтримувалася в діапазоні 7,0–7,5 од., а інші фактори були на рівні: $X_4 = 12$ г/(10⁻³ м³), $X_5 = 4,0$ %. Для якнайповнішого осадження ВМ у формі сульфідів доцільним є використання осадів із мінімальним терміном зберігання (не більше півроку) на мулових картах разом із надмірним активним мулом, що дозволить максимально використати органічні речовини, що містяться в ОСВ.

Вплив факторів X_1 , X_3 на інтенсивність газоутворення апроксимуємо таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = -1016,593 + 314,386X_1 + 833,616X_3 + 25,971X_1^2. \quad (4.6)$$

Математична обробка результатів експериментів проводилася в програмі Maple 7.0. При цьому коефіцієнт детерміації становив 0,9702, критерій Фішера F ($k_1 = 3$; $k_2 = 29$) – 203,2620 (модель адекватна), стандартна похибка оцінки – 0,1591.

Зі збільшенням часу утримання (X_1) ОСВ у просторі біореактора відбувається зростання об'єму біогенного газу, що утворюється, відповідно до регресійного рівняння (4.6) із початковою лаг-фазою упродовж 2 перших діб і стабілізацією виходу біогенного газу на 8–10-ту добу.

На рис. 4.5 показана зміна кількості газу, що виходить із біореактора, при зміні співвідношень видів ОСВ.

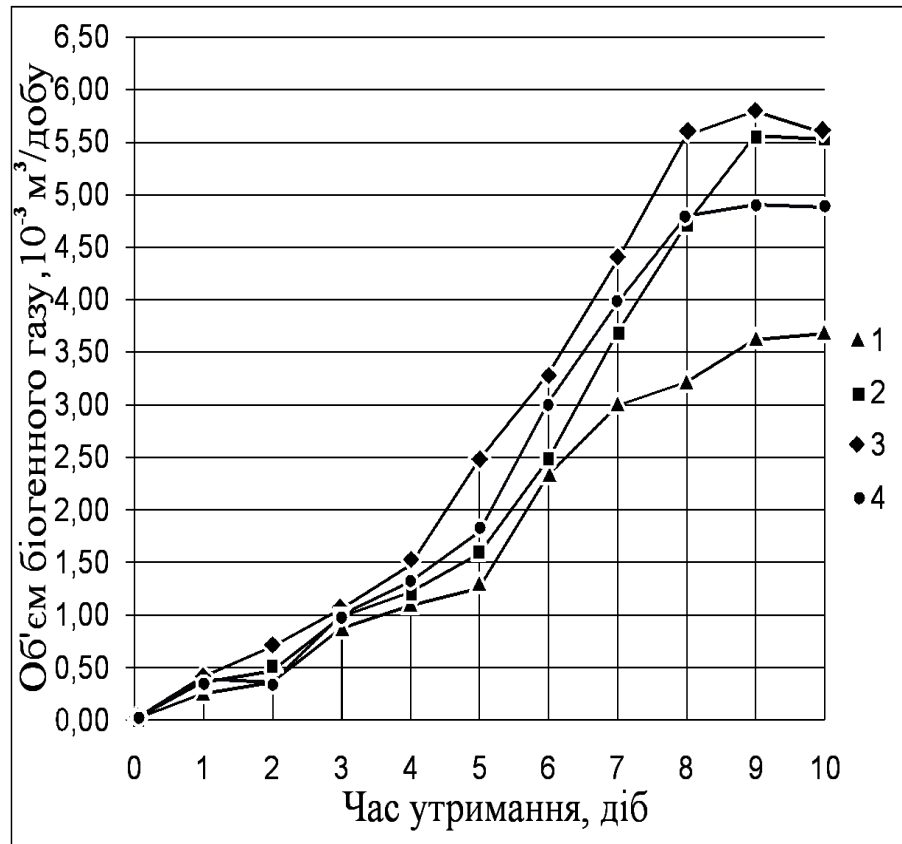


Рисунок 4.5 – Утворення біогенного газу залежно від часу утримання (X_1) і при різних співвідношеннях надмірного активного мулу до осадів із мулової карти (X_3): 1 – 0,5 : 1; 2 – 1 : 1; 3 – 1,5 : 1; 4 – 2 : 1

У цьому випадку найменше виділення біогенного газу спостерігалось при $X_3 = 0,5$ і становило $3,68 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ на 10-ту добу. Найбільший приріст біогенного газу спостерігався при співвідношенні надмірного активного мулу до осадів із мулової карти (X_3) – 1,5. Газоутворення стабілізувалося на рівні $5,56 \cdot 10^{-3}$ – $5,80 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (8–10-та доба) (рис. 4.5). Подальше збільшення X_3 не призвело до підвищення продуктивності біореактора щодо біогенного газу.

4.3.3 Дослідження впливу дози завантаження осадів стічних вод і дози фосфогіпсу на продуктивність біореактора

За нульові рівні факторів бралися такі: $X_4^0 = 10 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$; $X_5^0 = 1 \%$. $pH(X_2)$ середовища у просторі біореактора підтримувалося в межах 7,0–7,5 од. Інші фактори підтримувалися на таких рівнях: $X_1 = 10$ діб, $X_3 = 1,5$. Необхідну кількість свіжих ОСВ була визначена як частка від маси знешкоджуваних ОСВ. Спочатку були вибрані такі дози ОСВ: 1; 2,5; 4; 5,5; 7,0 %.

Результати газометричних вимірювань наведені на рис. 4.6.

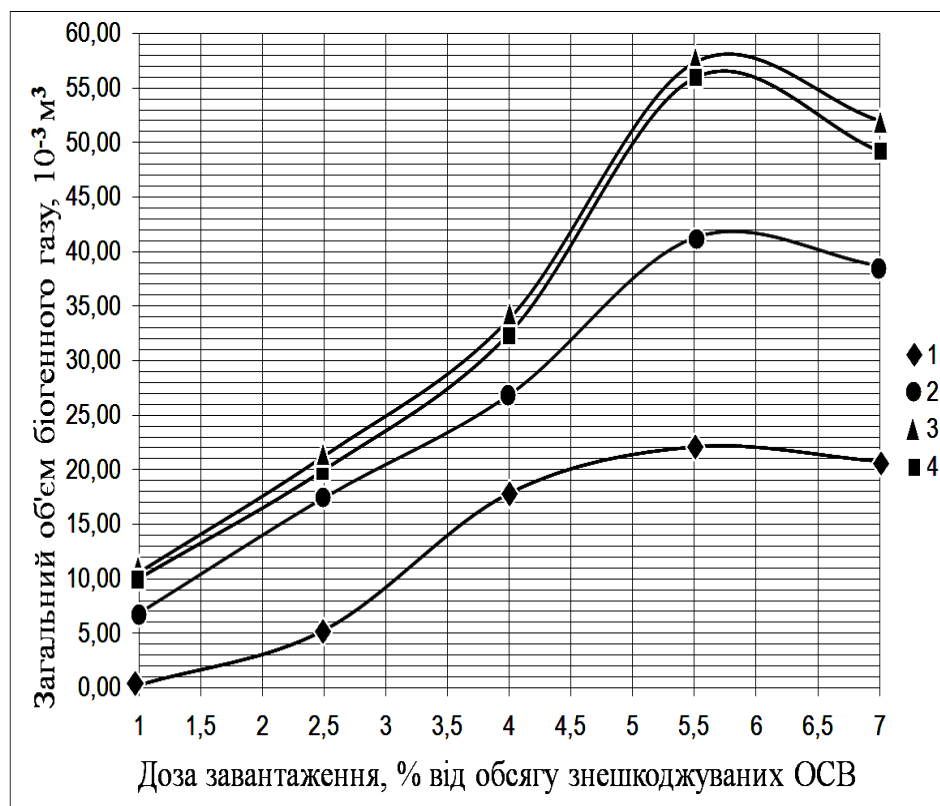


Рисунок 4.6 – Утворення біогенного газу залежно від дози завантаження ОСВ (X_5) при різних дозах фосфогіпсу (X_4): 1 – $10 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$; 2 – $12 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$; 3 – $14 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$; 4 – $16 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$

Виходячи з отриманих результатів (рис. 4.6), вплив факторів X_4 , X_5 на інтенсивність газоутворення апроксимується таким рівнянням регресії:

$$M(Y) = -192,029 + 27,041X_4 + 6,301X_5 - 0,906X_4^2. \quad (4.7)$$

Математична обробка результатів експериментів проводилася в програмі Maple 7.0. При цьому коефіцієнт детермінації становив 0,8772, критерій Фішера F ($k_1 = 3$; $k_2 = 16$) – 26,7909 (модель адекватна), стандартна похибка оцінки – 0,3407.

У цьому випадку найбільш інтенсивний процес газоутворення спостерігався при дозі фосфогіпсу (X_4) – 14 г/(10⁻³ м³) (рис. 4.6) при різних дозах завантаження ОСВ (X_5). При цьому вміст сірководню у біогенному газі за результатами газохроматографічних досліджень змінювався у значних межах (35–48 %), що залежить від швидкості споживання СВБ органічного і мінерального субстратів. Отже, для оптимізації процесу газоутворення необхідно детальніше розглянути вплив дози завантаження ОСВ (X_5) біореактора при дозі фосфогіпсу 14 г/(10⁻³ м³).

При початковій дозі завантаження (X_5) 0,035 · 10⁻³ м³ (1,0 %) відбувалось незначне продукування біогенного газу, загальним об'ємом 10,63 · 10⁻³ м³ (рис. 4.6). Вміст сірководню в газовій фазі поступово зростає. Зі збільшенням дози ОСВ до 0,088 · 10⁻³ м³ (2,5 %) фаза затримки росту мікроорганізмів становила 2 доби, після яких почалася активізація процесу газоутворення. Загальний об'єм біогенного газу становив 21,3 · 10⁻³ м³, а вміст сірководню варіював в межах 30,0–32,2 %. Подальше збільшення дози завантаження до 0,14 · 10⁻³ м³ (4 %) привело до збільшення виходу біогенного газу, а вміст сірководню у ньому становив 33,0–38,0 %. При збільшенні дози завантаження до 0,19 · 10⁻³ м³ (5,5 %) спостерігався найбільший за об'ємом приріст біогенного газу. Результати показали (рис. 4.6), що загальний об'єм біогенного газу стабілізувався на рівні 57,32 · 10⁻³ м³ у середньому 1,63 м³ із 1 м³ ОСВ. При цьому вміст сірководню у газі становив 46,8–48,0 %, метану – 24,3–26,5 % та вуглекислого газу – 18,2–20,4 %, а також були наявні домішки азоту ((5,7 ± 0,03) %) і водню ((2,8 ± 0,02) %).

За отриманими результатами лабораторних досліджень необхідно зазначити, що при підвищенні дози завантаження (X_5) більше 5,5 % від маси знешкоджуваних ОСВ загальний об'єм біогенного газу змінюється незначно, проте сульфیدогенез зменшується і вміст сірководню в газовій фазі становить не

більше 25 %, тобто проведення процесу детоксикації ОСВ є проблематичним. Процес зменшення сульфідотворення свідчить про виснаження джерела сульфат-іонів за рахунок природного процесу використання СВБ малорозчинної сірковмісної мінеральної добавки – фосфогіпсу – і розбавлення субстрату. Крім того, при дозі завантаження (X_3) – 7,0 % сульфідогенна асоціація мікроорганізмів не встигає переробити органічний субстрат, який подається, про що свідчить зменшення газоутворення (рис. 4.6).

4.3.4 Вплив сульфідної фракції на рухливість важких металів в ОСВ

Після біосульфідної обробки ОСВ набрали чорного забарвлення і характерного запаху розкладених органічних залишків. При відділенні рідкої фракції від твердої був отриманий органомінеральний продукт знешкодження ОСВ, який у висушеному вигляді набрав сірувато-коричневого відтінку.

Серед основних компонентів мінеральної складової кінцевого продукту знешкодження ОСВ можна виділити такі: кварц або аморфний кремнезем – SiO_2 ; гідроксид калію (потазіум гідроксид) – KOH і потазіум гідроген фосфат гідрат – $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2H_2O$; брушит – $CaPO_3(OH) \cdot 2H_2O$; оксид фосфору – P_2O_5 ; кальцид – $CaCO_3$; сульфат амонію (маскагніт); сульфідні заліза (марказит), цинку(сфалерит), міді (ковеліт), свинцю, нікелю та хрому, які утворюють складну сульфідну фракцію. При детальному фазовому аналізі видно зміщення піків по P_2O_5 до фонових значень, що свідчить про залишкові концентрації оксиду фосфору (додатки Б.1 і Б.2).

Отримані результати аналізу мінеральної складової кінцевого продукту знешкодження ОСВ підтверджують основні положення вищенаведеної біохімічної моделі процесу (розділ 3, п. 3.2).

Оцінка здатності іонів металів міцно зв'язуватися в сульфідній формі була проведена на основі аналізу показника ефективності біосульфідного знешкодження (% ЕБЗ). Він визначається як відсоток ВМ, які були переведені у стійку форму сульфідів, щодо початкової кількості рухливих форм ВМ в ОСВ до біосульфідного знешкодження [18]. При цьому для визначення міри доступності

ВМ до кореневої системи рослин був використаний ацетатно-амонійний буфер (ААБ) (додаток Е). Результати атомно-абсорбційного аналізу отриманих витяжок до і після знешкодження ОСВ були використані для розрахунку показника ЕБЗ за формулою

$$EBZ = \frac{([Me]_{\tau=0} - [Me]_{\tau=\tau})}{[Me]_{\tau=0}} \cdot 100\%, \quad (4.8)$$

де $[Me]_{\tau=0}$, $[Me]_{\tau=\tau}$ – концентрація рухливих форм металу в ОСВ до і після біосульфідного знешкодження ($\tau=10$ діб).

На рис. 4.8 та табл. 4.3 зображено результати дослідження ЕБЗ за найменшими значеннями, що досягаються при зв'язуванні ВМ у сульфідній фракції (додаток Е).

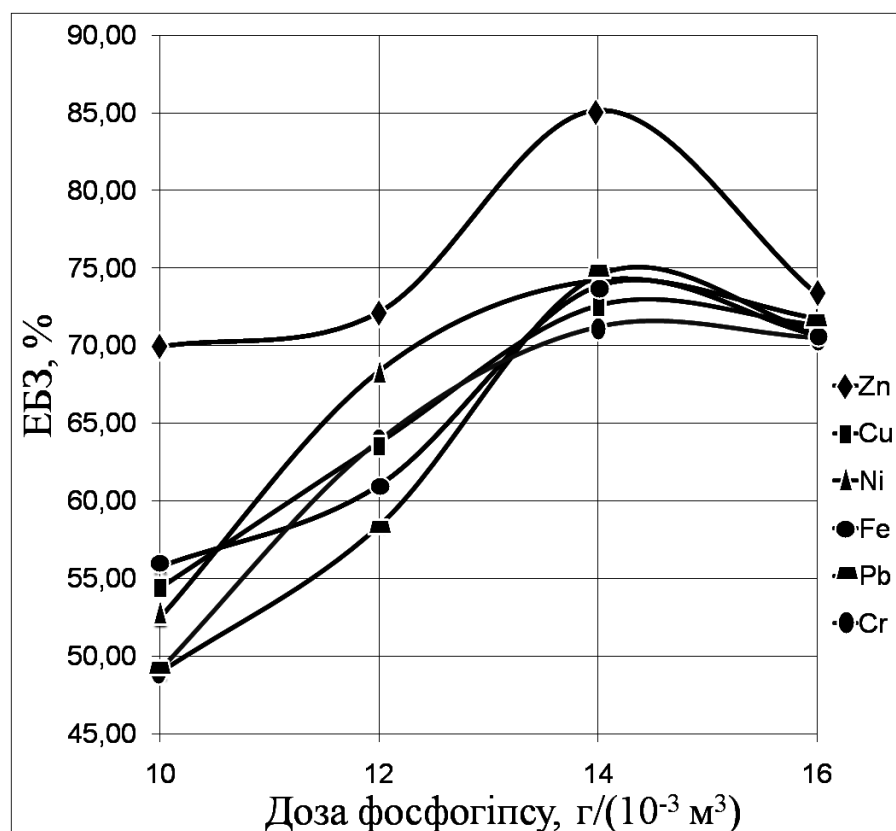


Рисунок 4.8 – Залежність ефективності біосульфідного знешкодження (ЕБЗ) ОСВ від дози введеного фосфогіпсу (X_4)

Аналіз графічних залежностей на рис. 4.8 дозволив отримати залежність ЕБЗ від дози введеного фосфогіпсу (X_4), результатом є рівняння

$$M(\text{ЕБЗ}) = -0,835X_4^2 + 11,248X_4 - 81,558. \quad (4.9)$$

Математична обробка результатів експериментів проводилася за програмою Maple 7.0. При цьому коефіцієнт детерміації становив 0,8269, критерій Фішера F ($k_1 = 2$; $k_2 = 20$) – 13,5354 (модель адекватна), стандартна похибка оцінки – 0,5459.

Таблиця 4.3 – Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ (вологість ОСВ – 86 %, при співвідношенні надлишкового активного мулу до осадів з мулової карти = 1,5 : 1)

Співвідношення фосфогіпс : ОСВ	Ефективність біосульфідного знешкодження (ЕБЗ), %					
	Zn	Cu	Ni	Fe	Pb	Cr
1:100	69,92	54,42	52,45	55,75	48,95	49,11
1,2:100	72,15	63,77	68,35	61,00	58,41	63,90
1,4:100	85,17	72,61	74,22	73,85	74,55	71,22
1,6:100	73,28	71,36	71,73	70,67	70,88	70,51

Найбільш ефективною з точки зору досягнення екологічного ефекту є спільна обробка надлишкового активного мулу і свіжого осаду з мулової карти у співвідношенні (X_5) – 1,5 : 1 при внесенні дози фосфогіпсу (X_4) – 14 г на $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ і дозі завантаження біореактора (X_3) – 5,5 %. При цьому значення pH підтримується в діапазоні від 7,0 до 7,5 од., а час утримання ОСВ у процесі знешкодження в

мезофільному режимі становить 10 діб. У цих умовах нижня межа ЕБЗ становить понад 70 %: 85,17 % для цинку, 72,61 % для міді, 74,22 % для нікелю, 74,55 % для свинцю, 71,22 % для хрому, 73,85 % для заліза (табл. 4.3). Введення більш високих концентрацій фосфогіпсу ($\geq 16 \text{ г}/(10^{-3} \text{ м}^3)$) не спричиняє підвищення ЕБЗ [18].

Таким чином, біосульфідне знешкодження осадів разом із фосфогіпсом дозволяє біохімічно зв'язати основну кількість важких металів. Із цього випливає, що ці метали не включаються в міграційний процес і не є забруднювачами.

4.3.5 Якісний склад газової фази

У ході газохроматографічного дослідження складу біогенного газу, що утворився в процесі біосульфідної обробки, було визначено, що він відрізняється за співвідношенням компонентів від біогазу метанового бродіння [16]. У таблиці 4.4 наведені результати аналізу складу біогенного газу за найбільш оптимальних умов ведення процесу.

Таблиця 4.4 – Результати аналізу утворюваного біогенного газу в процесі біосульфідної обробки ОСВ

Компоненти	Об'ємна частка, %
Сірководень	46,8 ± 1,56
Діоксид вуглецю	19,3 ± 1,12
Метан	25,4 ± 1,05
Водень	2,8 ± 0,02
Азот	5,7 ± 0,03

При цьому співвідношення надмірного активного мулу до осадів з мулової карти становило 1,5 : 1, доза фосфогіпсу – 14 г на $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, доза завантаження біореактора – 5,5 %, рН системи – від 7,0 до 7,5 од.

Розрахунково-експериментальні дослідження методики виконання вимірювань, умови проведення хроматографічних досліджень і характеристика хроматографічного розділення наведені в додатку И.

Необхідно зазначити, що сірководень активно взаємодіє з іонами ВМ, і лише частина його виходить із простору біореактора у газовій фазі. Це надмірний сірководень, який не був задіяний в осадженні ВМ. У технологічній системі він може бути задіяний для осадження ВМ з нової партії ОСВ або перетворений у форму елементарної сірки.

На хроматограмах (рис. И.8, додаток И) показаний процес зміни площі піку за сірководнем у процесі біосульфідної обробки ОСВ упродовж декількох діб в умовах найбільшого приросту біогенного сірководню. Час утримання збігається для піків за досліджуваним компонентом. Контроль за температурою колонок, поміщених у термостат, також підвищує відтворюваність результатів. Спостережувана динаміка виділення сірководню свідчить про високу метаболічну активність сульфідогенного угруповання у просторі біореактора. Отже, умови ведення процесу знешкодження ОСВ забезпечують стабільне функціонування біотехнологічної системи.

4.4 Виділення високоактивної сульфідогенної асоціації мікроорганізмів

У зброджуваних умовах біосульфідогенезу ОСВ міститься значна кількість мікроорганізмів, у тому числі СВБ, кількість яких досягає 10^6 – 10^8 КУО/ (10^{-6} м^3) . Частина цих мікроорганізмів здатна розвиватися, використовуючи фосфогіпс як джерело мінерального живлення і органічні компоненти ОСВ. Отримані мікрознімки зброджених ОСВ дозволили спостерігати різні форми клітинних агрегатів у міру збільшення швидкості росту мікроорганізмів (рис. К.1, К.2, додаток К). Внесення фосфогіпсу стимулює ферментну активність ОСВ і сприяє інтенсифікації розкладання органічної речовини.

У процесі серії експериментів були створені умови, які сприяють активній життєдіяльності СВБ, методика мікробіологічних досліджень з описом поживних

середовищ для культивування мікроорганізмів (Середовище 1 та Середовище 2) наведено в розділі 2 п. 2.3.1.

У варіанті 1 дослідів у Середовищі 1 явною ознакою розвитку анаеробів було утворення зон гемолізу, при цьому кров перетворюється на прозору червону рідину (рис. 4.9).



Рисунок 4.9 – Накопичувальна культура СВБ у чашці Петрі (варіант 1)

Через 48 годин у поживних середовищах виростили чітко видимі колонії анаеробів. Крім того, був наявний запах сірководню.

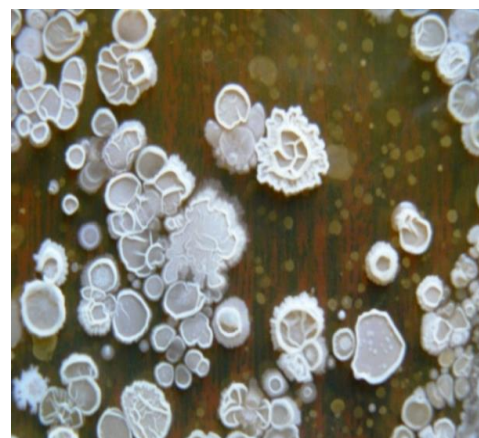
У варіанті 2 найкращі показники росту СВБ досягаються при використанні агаризованого середовища (Середовище 2), яке містить компоненти в такому співвідношенні: фосфогіпс : ОСВ : дистильована вода – 1 : 1 : 5, агар-агар – 2 %. У цих умовах розвиток СВБ і утворення сірководню відбувалися не менш інтенсивно, ніж у варіанті 1 [17].

В умовах, найбільш наближених до умов проведення біосульфідної обробки (варіант 2), бактерії, що містяться у зброджених ОСВ, утворили колонії як на поверхні агаризованого середовища, так і усередині неї, аж до дна чашки. При цьому приблизно одна третина об'єму середовища набрала світлого забарвлення і сильного запаху H_2S . Гладка поверхня середовища стала шорсткою і складчастою з ворсинчастим краєм (R-форма) (рис. 4.10).

Виділена асоціація мікроорганізмів здатна проводити дисиміляційне відновлення малорозчинних сульфатів, утворюючи газоподібні продукти (сірководень, вуглекислий газ і слідові кількості метану).



а



б

Рисунок 4.10 – Накопичувальна культура СВБ у чашці Петрі (варіант 2):
а – загальний вигляд; б – колонії бактерій

Вивчення ділянок середовища, які найбільше змінювалися, показало відсутність у них кристалічної фази, що свідчить про повну утилізацію фосфогіпсу мікробним угрупованням як мінерального субстрату (рис. 4.11).

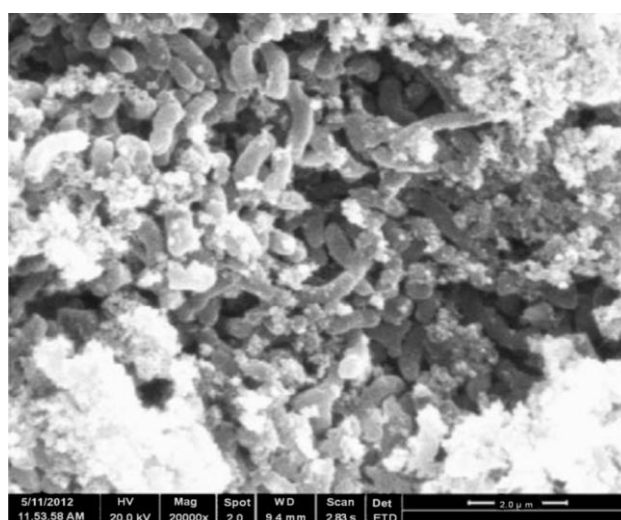


Рисунок 4.11 – Растрова мікроскопія. Клітини мікроорганізмів у системі «осад – Середовище 2»

Світле забарвлення обумовлене відкладенням сульфідів цинку, утворених у результаті взаємодії сірководню з іонами Zn^{2+} , доданими спеціально до середовища, що є якісною реакцією на наявність у ньому СВБ. Середовище 2 втратило пружність на 7-му добу культивування. У ньому відбувся процес мікробіологічного відновлення сульфатів. Крім того, у ході дослідження було виявлено велику кількість позаклітинних утворень – дрібного аморфного білого осаду, що пов'язано з життєдіяльністю СВБ (рис. 4.11).

За результатами рентгенодифракційного аналізу мінеральної фази утвореного осаду він складався з сульфїду цинку (рис. Б.1.6, додаток Б). Це підтверджує належність виділених груп організмів до групи СВБ [17]. В основному це вібріони, покриті сульфідними відкладеннями. Бактеріальні клітини були зчеплені між собою і з субстратом, формуючи розвинений матрикс.

Результати первинної ідентифікації на підставі даних за морфологією, фізіологією і за біохімічними властивостями показали наявність в асоціації видів мікроорганізмів, що належать до *Desulfovibrio sp.*, *Desulfomicrobium sp.* (рис. К.3, К.4, додаток К).

Висновки до розділу 4

1. Рекомендованими технологічними і режимними параметрами роботи анаеробного біореактора є:

– діапазон активної реакції середовища, необхідний для стабільного функціонування сульфїдогенної асоціації мікроорганізмів і осадження сульфїдів металів (7,0–7,5 pH);

– продуктивність за біогенним газом (1,63 м³ на 1 м³ ОСВ), що відходить із системи, який містить сірководень, не задіяний в осадженні іонів ВМ;

– час знешкодження, необхідний для повного осадження ВМ у формі сульфїдів (10 діб);

– спільна обробка надмірного активного мулу і свіжого осаду з мулової карти у співвідношенні 1,5 : 1 при внесенні дози фосфогіпсу 14 г на 1·10⁻³ м³ і дозі завантаження біореактора 5,5 %;

– мезофільний температурний режим (309 K).

2. У процесі знешкодження ОСВ спостерігається ряд біохімічних перетворень їх компонентів:

– біологічне відновлення фосфатів – фосфат-іони, що звільнилися, хімічно зв'язуються з кальцієм, а також утворюється P_2O_5 ;

– унаслідок виділення в системі вуглекислого газу утворюється карбонат кальцію;

– аміак, який виділяється при розкладанні сполук білкової природи, взаємодіє з іонами сульфату з утворенням сульфату амонію;

– органо-мінеральні сполуки ОСВ, що містять ВМ, у процесі мікробіологічних трансформацій руйнуються, іони ВМ переходять у рідку фазу ОСВ, де взаємодіють із біогенним сірководнем з утворенням стійких сполук сульфідів металів;

– кремній, який міститься в ОСВ, повністю переходить у доступну для рослин форму аморфного кремнезему (SiO_2) і може використовуватися для стимулювання обміну речовин у клітинах, а отже, підвищення врожайності сільськогосподарських культур.

3. У процесі дослідження виділена активна асоціація сульфатредукторів, яка може використовуватися як інокулянт для інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом в анаеробному біореакторі.

РОЗДІЛ 5

ПРОЕКТУВАННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

5.1 Технологічна схема знешкодження осадів міських стічних вод на об'єктах їх накопичення і складування

Чітка і структурована побудова технологічної схеми руху матеріальних потоків потрібна для реалізації екологічно чистого виробничого процесу.

До основних організаційних вимог, які ставляться до біотехнологічної схеми, відносять такі:

- простоту виконання та автоматизацію устаткування;
- доцільність розміщення устаткування відповідно до напрямку матеріальних потоків;
- вибір оптимального режиму роботи технологічного устаткування – періодичного або безперервного;
- проведення процесів у постійних умовах;
- виділення кінцевого продукту обробки;
- видалення газової фази із системи та її утилізація;
- можливість створення систем рециклінгу частини речовинних потоків.

На підставі обробки та аналізу експериментальних даних була розроблена технологічна схема анаеробної установки із знешкодження ОСВ, яку можна ефективно використовувати на очисних спорудах при біологічному очищенні стічних вод та обробці відходів цього очищення (рис. 5.1).

Технологічна схема працює таким чином. ОСВ разом з фосфогіпсом із накопичувальної місткості (1) подаються по трубопроводу (2) в анаеробний біореактор (3), виконаний у вигляді траншеї з ізольованими стінками і днищем, над яким змонтований скребковий транспортер (4).

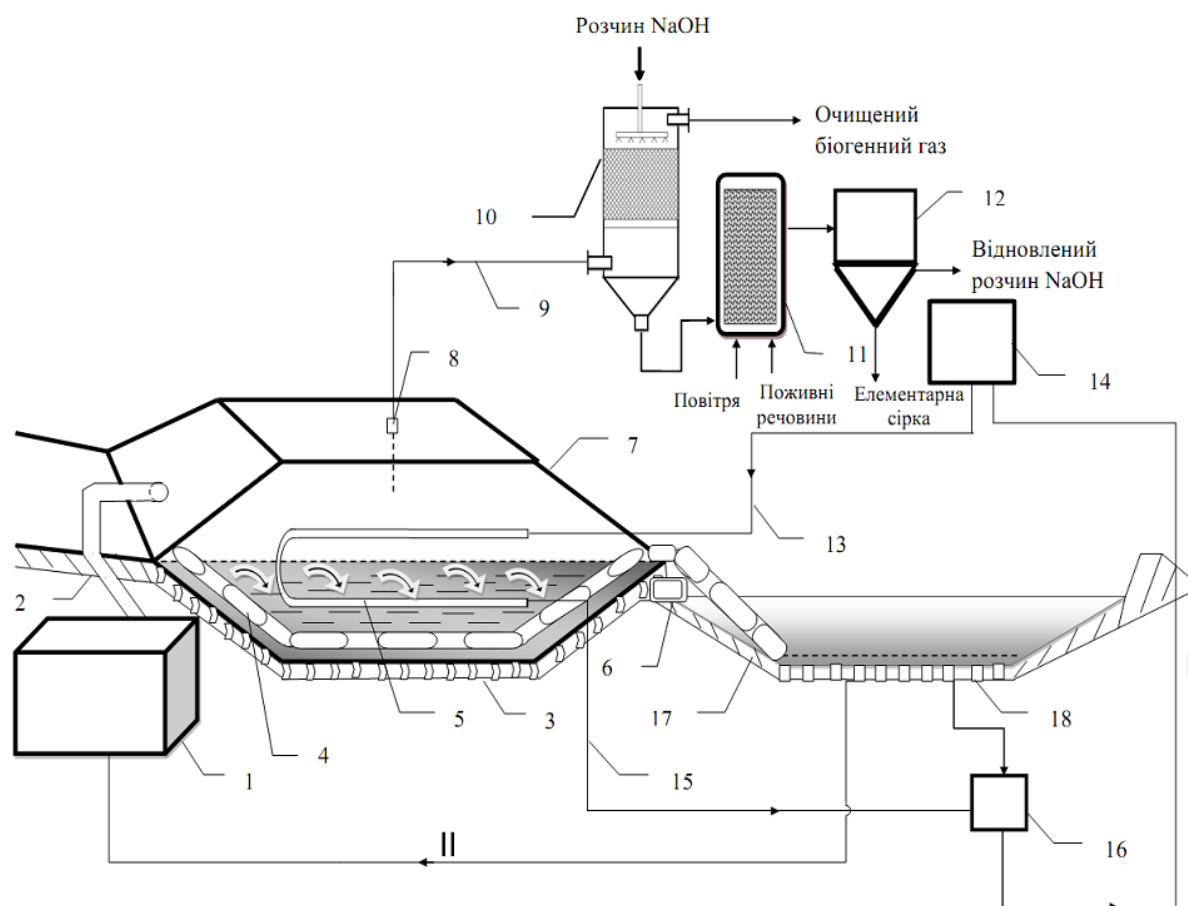


Рисунок 5.1 – Принципова технологічна схема біосульфідного знешкодження ОСВ

Над транспортером (4) установлений трубчастий теплообмінник (5). Біореактор оснащений електроприводом (6) і покритий зверху герметичним світлонепроникним полімерним покриттям-купол (7), під яким відбувається накопичення біогенного газу з подальшим відведенням його через патрубок (8) газопроводом (9) в скруббер (10), в який подається слабколужний розчин $NaOH$ згори в напрямі, протилежному до подачі газу. При цьому контакт біогенного газу з водою здійснюється у проточному режимі з абсорбцією H_2S . Потім рідина із скрубера (10) надходить у біофільтр (11), що містить іммобілізовану біомасу *Thiobacillus sp.*, де відбувається окиснення сірководню з утворенням елементарної сірки і регенерацією лужної рідини, яка повертається в скруббер (10) для абсорбції наступної порції сірководню. У відстійнику (12) відбувається розділення сірки і слабколужного розчину.

У теплообмінник (5) як теплоносії по трубопроводу (13) надходить рідка фракція зброджених відходів, очищена до рівня, придатного для повторного використання, і підігріта у водогрійному котлі (14). Охолоджена в теплообміннику (5) рідка фракція трубопроводу (15) повертається через вузол (16), призначений для змішування потоків рідкої фракції і по лінії I передачі її у водогрійний котел (14). Розділення зброджених відходів на тверду і рідку фракції реалізується на муловому майданчику (17) з ізольованим дном і з дренажною системою (18). Тверда фракція – екологічно чисте органомінеральне добриво. При цьому частина твердої фракції по лінії II подається на вході у біореактор (3) в накопичувальну місткість (1) як інокулят, що містить сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів.

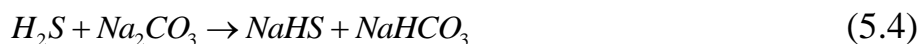
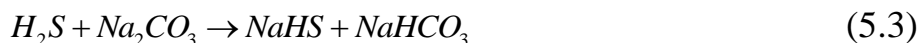
Розроблена технологічна схема біосульфідної обробки ОСВ забезпечує [145]:

- розширення можливостей застосування анаеробного біореактора за рахунок введення рециклінгу матеріальних потоків із багатократним повторним використанням у технологічному циклі детоксикації ОСВ;
- виробництво екологічно чистого органо-мінерального продукту з можливістю його утилізації в сільському господарстві;
- високоякісне розділення біогенного газу з виділенням і мікробіологічною конверсією сульфідів з утворенням елементарної сірки.

5.1.1 Процес очищення газової фази у біофільтрі

У процесі біосульфідного знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом утворюється біогенний газ із великим вмістом сірководню. Тому важливим аспектом є високоякісне очищення газової фази.

Наступні реакції в скрубєрі відбуваються при поданні біогенного газу під тиском, вищим від атмосферного (до 75 барів), із використанням каустичної соди як розчинника:



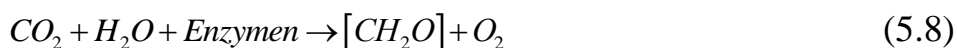
У систему подається розчин $NaOH$ зі значеннями pH у діапазоні від 8,5 до 9,0 од. [145]. Потрібно зазначити, що при відведенні розчину $NaHS$ зі скрубера в біофільтр необхідно враховувати значення pH , що оптимальні для розвитку представників роду *Thiobacillus*. Наприклад, для *T. denitrificans*, *T. thioparus* оптимальні значення pH знаходяться у діапазоні 6,5–7,5 од.

Розчинений гідроген сульфід (HS^-) із скрубера подається у біофільтр, де при атмосферному тиску і в аеробних умовах у процесі метаболізму бактерій відбуваються такі реакції процесу біосульфіризації:



На утворення сульфату натрію припадає менше ніж 5 % загального сульфіду.

Необхідно відмітити, що обмежені здібності різних видів *Thiobacillus sp.* (наприклад, *Th. intermedius* і *Th. permetalibis*) до росту в автотрофних умовах пов'язані з можливостями цих бактерій використовувати вуглекислоту для утворення компонентів клітин :

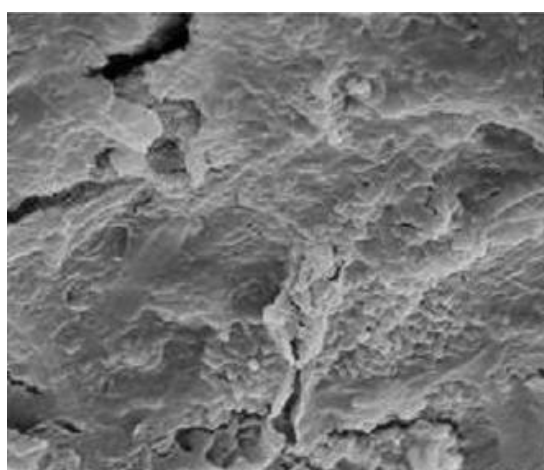


Переважно увесь гідроген сульфід (95–96 %) підлягає трансформації з утворенням елементарної сірки (рис. 5.2).

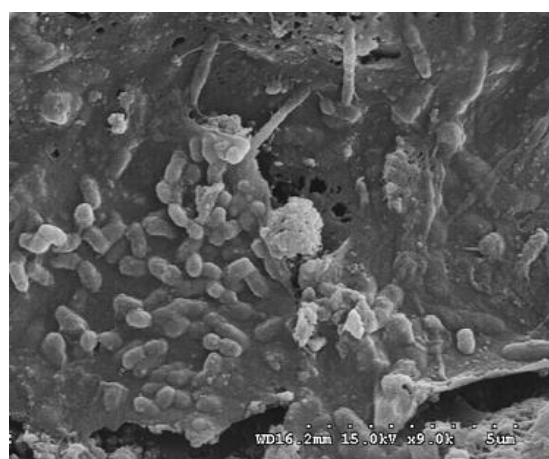


Рисунок 5.2 – *Theobacillus sp.* з вмістом елементарної сірки на поверхні (позначено графічно стрілкою)

Імобілізацію мікроорганізмів можна здійснювати на гранульованому активованому вугіллі (ГАВ) (рис. 5.3) [145] чи на синтетичних носіях.



а



б

Рисунок 5.3 – Скануюча електронна мікрофотографія структури ГАВ: а – до інокулювання мікроорганізмів. Зб. 1 мкм; б – з мікроорганізмами, культивованими на поверхні ГАВ. Зб. 5 мкм

5.1.2 Рівень кислотності в системі біосульфіризації

У наступних реакціях представлений процес повного окиснення сірководню з подальшою нейтралізацією гідроксидом натрію:



Із 5.9 і 5.10 випливає, що для нейтралізації 1 моля сірководню потрібно 2 молі гідроксиду. Тоді рівень кислотності розраховується за формулою [146]:

$$Y_{OH^-/H^+} = \frac{C_{NaOH} \cdot \Delta V_{NaOH} + \sum_1^{i=1} m_{NaOH}}{\frac{F_{нов} \cdot (C_0 - C_N) \cdot \Delta \tau \cdot M_{H_2S}}{M_{H_2S}} + \sum_1^{i=1} m_{H_2S}} \quad (5.11)$$

де C_{NaOH} – концентрація гідроксиду натрію, кг/м³;

ΔV_{NaOH} – дозавантаження об'єму гідроксиду натрію, м³;

m_{NaOH} – маса гідроксиду натрію, кг;

$F_{нов}$ – швидкість потоку повітря, м³/год;

C_0 – початкова концентрація сірководню, кг/м³;

C_N – концентрація сірководню на виході із системи, кг/м³;

$\Delta \tau$ – часовий інтервал, год ;

M_{H_2S} – молярна маса сірководню, кг/моль;

m_{H_2S} – маса сірководню, кг.

Вищеописаний показник повинен визначати молярне співвідношення гідроксиду натрію до видаленого сірководню $Y_{OH^-/H^+} = \frac{NaOH \text{ доданий (моль)}}{H_2S \text{ видалений (моль)}}$, для чого

необхідно ввести у формулу (5.11) молярну концентрацію $NaOH$. Крім того, при розрахунку цього показника необхідно враховувати повноту видалення сірководню з потоку (розчину $NaHS$), що надходить у біофільтр. Це можна досягти шляхом введення коефіцієнта k_{H_2S} , який розраховується за формулою

$$k_{H_2S} = \frac{V_{1P}}{V_{2H_2S}}, \quad (5.12)$$

де V_{1P} – швидкість надходження на очищення розчину, м³/год;

V_{2H_2S} – швидкість видалення сірководню з розчину, м³/год.

$$Y_{OH^-/H^+} = \frac{\frac{C_{NaOH} \cdot \Delta V_{NaOH} + \sum_1^{i=1} m_{NaOH}}{M_{NaOH}}}{\frac{F_{нов} \cdot (C_0 - C_N) \cdot \Delta t}{M_{H_2S}} + \sum_1^{i=1} m_{H_2S}} \cdot k_{H_2S}, \quad (5.13)$$

де M_{NaOH} – молярна маса гідроксиду натрію, г/моль.

У динамічній системі рівень кислотності може бути як нижчим, так і вищим за стехіометричне значення 2. Коли $Y < 2$, рівень кислотності свідчить про те, що сірководень видаляється із забрудненого потоку повітря, при цьому сірка накопичується мікроорганізмами або зберігається у вигляді осаду. При $Y > 2$ велика частина гідроксиду натрію використовується для нейтралізації сульфатної кислоти. В цьому випадку враховується швидкість видалення H_2S із потоку повітря, що виходить із біофільтра, яка обчислюється за формулою

$$v_{H_2S} = (C_0 - C_N) \cdot F_{нов} \cdot \kappa, \quad (5.14)$$

де v_{H_2S} – швидкість видалення сірководню із потоку повітря, кг/год;

κ – коефіцієнт обліку метаболічної активності мікроорганізмів. Коефіцієнт κ можна визначити за формулою

$$\kappa = Y_{X/S} \cdot Y_{S^0/X}, \quad (5.15)$$

де $Y_{X/S}$ – економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобацили за субстратом;
 $Y_{S^0/X}$ – економічний коефіцієнт виходу елементарної сірки за біомасою тіобацили.

5.2 Методика розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора

Під час проектування анаеробного очищення стічних вод використовується рівняння масового балансу ХСК стічних вод такого вигляду [147]:

$$Q_1 \cdot C_1 - r_{V,X} \cdot V_B = Q_3 \cdot C_3, \quad (5.16)$$

де Q_1 і Q_3 – вхідний і вихідний потоки, м³/доб.;

C_1 і C_3 – концентрація ХСК вхідна і вихідна відповідно, кг/м³;

V_B – об'єм біореактора, м³;

$r_{V,X}$ – швидкість споживання субстрату мікроорганізмами, кг/м³·добу.

Коефіцієнт $r_{V,X}$ можна визначити за формулою

$$r_{V,X} = \frac{1 - Y_{\max}}{Y_{\max}} \cdot \mu_{\max} \frac{C_S}{C_S + K_S} \cdot X_B, \quad (5.17)$$

де Y_{\max} – економічний коефіцієнт;

μ_{\max} – максимальна питома швидкість росту мікроорганізмів, діб⁻¹;

C_S – концентрація субстрату, кг/м³;

K_S – константа напівнасичення за субстратом мікроорганізмів, кг/м^3 ;

X_B – концентрація біомаси мікроорганізмів, кг/м^3 .

Із формули (5.16) випливає, що загальний об'єм біореактора

$$V_B = \frac{Q_1 \cdot C_1 - Q_3 \cdot C_3}{r_{V,X}}. \quad (5.18)$$

При періодичному режимі роботи біореактора, коли $Q_1 = Q_3 = Q$, вираз (5.18) можна записати як

$$V_B = \frac{Q \cdot \Delta C}{r_{V,X}}. \quad (5.19)$$

Отриманий вираз (5.19) не дає повного уявлення про речовинні потоки усередині біореактора в процесі біосульфідного знешкодження, оскільки необхідно враховувати не лише концентрацію ХСК і об'єм ОСВ, що надходять на обробку, але й дозу фосфогіпсових відходів і відповідно концентрацію сульфат-іонів, а також час утримання ОСВ. При цьому для коректного відображення процесу біохімічної сульфатредукції визначається навантаження за ЛЖК, яке становить 60–80 ХСК органічної речовини [147], що підлягає гідролізу на першому етапі анаеробного розкладання ОСВ. У такому разі об'єм біореактора можна визначити з виразу

$$V_B = \frac{\left(\frac{w_{OCB} \cdot m_{OCB}}{\rho_{OCB} \cdot 100\%} + \frac{m_{\phi_2}}{\rho_{\phi_2}} \right) \cdot (\Delta C_{ЛЖК} + \Delta C_{SO})}{r_{V,X_1} \cdot \tau}. \quad (5.20)$$

де m_{OCB} – маса ОСВ, що надходять на знешкодження, кг ;

w_{OCB} – вологість ОСВ, %;

m_{ϕ_2} – маса фосфогіпсу, кг;

ρ_{OCB} , ρ_{ϕ_2} – густина ОСВ і фосфогіпсу відповідно, кг/м³;

$\Delta C_{ЛЖК}$ – навантаження за ЛЖК, кг/м³;

ΔC_{SO} – навантаження за сульфатом, кг/м³;

τ – час знешкодження відходів, 10 діб;

r_{V,X_1} – коефіцієнт обліку швидкості споживання субстрату сульфідогенним угрупованням мікроорганізмів, кг/м³·добу.

При знаходженні $r_{V,X}$ необхідно враховувати особливості кінетики дисиміляційного відновлення малорозчинних сульфатів (розділ 3, п. 3.3):

$$r_{V,X_1} = \frac{1 - Y_{X_1/S}}{Y_{X_1/S}} \cdot (\mu_{CBF} + \mu_M) \cdot \alpha_{SOmin} \cdot (X_{CBF} + C_M). \quad (5.21)$$

Питомі швидкості зростання СВБ (μ_{CBF}) і метаногенів (μ_M), а також α_{SOmin} обчислюються відповідно до розробленої математичної моделі процесу біосульфідного знешкодження осадів стічних вод за формулами (3.33), (3.34) і (3.35) (розділ 3, п. 3.3). Вихід біогенного газу $V_{ПОВ}$, м³, при повному розкладанні сухої органічної речовини за [148] розраховується за формулою

$$V_{ПОВ} = m_{COP} \cdot n_{ЕК}, \quad (5.22)$$

де m_{COP} – частка сухої органічної речовини, кг/добу;

$n_{ЕК}$ – вихід біогенного газу з 1 кг ОСВ, $n_{ЕК} = 0,365$ м³/кг.

Частка сухої речовини в осадах m_{OP} визначається з виразу

$$m_{OP} = m_{OCB} \cdot \left(1 - \frac{w_{OCB}}{100}\right), \quad (5.23)$$

де m_{OCB} – добове надходження ОСВ, кг/добу;

w_{OCB} – вологість ОСВ, %.

Частка сухої органічної речовини m_{COP} , кг/добу, визначається за формулою

$$m_{COP} = m_{CP} \cdot \rho_{COP}, \quad (5.24)$$

де ρ_{COP} – частка органічної речовини в сухій масі ОСВ.

Об'єм отриманого біогенного газу V_{δ} , м³, при тривалості τ біосульфідогенного знешкодження, враховуючи кінетичний процес біосульфідогенезу (розділ 3, п. 3.3), визначається з виразу

$$V_{BG} = \frac{V_{ПОВ}}{\tau} \cdot \frac{K_S^1 + K_S^2}{\mu_{СВБ} \cdot \Delta X_{СВБ} + \mu_M \cdot C_M}, \quad (5.25)$$

де K_S^1 – константа напівнасичення за субстратом (ЛЖК) для СВБ, кг/м³;

K_S^2 – константа напівнасичення за субстратом (ЛЖК) для метаногенів, кг/м³;

$\Delta X_{СВБ}$ – приріст біомаси СВБ за період часу τ , кг/м³.

Місячне вироблення біогенного газу визначається з виразу

$$V_{BG}^M = 30 \cdot V_{BG}. \quad (5.26)$$

Річне вироблення біогенного газу визначається з умови

$$V_{BG}^{PIK} = 365 \cdot V_{BG}^M. \quad (5.27)$$

Оскільки біореактор має форму призми, в основі якої лежить шестигранник, то його площу можна визначити з виразу

$$S_{осн} = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 6 = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot a, \quad (5.28)$$

де a – сторона основи призми, м.

Знаючи площу біореактора, можна визначити його об'єм:

$$V = S_{осн} \cdot H = S_{осн} \cdot b = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot a \cdot b, \quad (5.29)$$

де b – бічна сторона, м;

$S_{осн}$ – площа основи призми, м²;

H – висота призми, м.

Площа поверхні біореактора визначається з виразу

$$F = 2S_{осн} + S_{біч.пов} = 3\sqrt{3} \cdot a \cdot b + 6 \cdot a \cdot b = 3 \cdot a \cdot b \cdot (\sqrt{3} + 2), \quad (5.31)$$

$$S_{біч.пов} = P_{осн} \cdot L = 6 \cdot a \cdot b, \quad (5.32)$$

де F – площа поверхні біореактора, м²;

$S_{біч. пов}$ – бічна поверхня призми, м²;

$P_{осн}$ – периметр основи призми, м;

L – довжина бічного ребра, м.

Визначення загальних витрат енергії на проведення процесу біосульфідного знешкодження проводиться за загальноприйнятою методикою [148].

Кількість теплоти $Q_{ПД}$, МДж, необхідної для підігрівання завантажуваної маси до температури процесу знешкодження, можна визначити з виразу

$$Q_{ПД} = m_{ОСВ} \cdot c_{ОСВ} \cdot (t_{ПР} - t_{ЗАВАН}) \cdot 10^{-3}, \quad (5.33)$$

де $c_{ОСВ}$ – середня теплоємність біомаси, $c_{ОСВ} = 4,18$ кДж/(кг·К);

$t_{ПР}$ – температура процесу знешкодження, К;

$t_{ЗАВАН}$ – температура завантажуваних ОСВ, К, що дорівнює середньомісячній температурі навколишнього повітря, якщо менша ніж 278 К, то беруть 278 К.

Середньомісячна кількість теплоти визначається з виразу

$$Q_{ПД}^M = Q_{ПД} \cdot \tau_M, \quad (5.34)$$

де τ_M – кількість днів у місяці, $\tau_M = 30$ діб.

Для визначення кількості теплоти $Q_{ВТ}$, Вт, біореактора, що втрачається в процесі тепловіддачі через стінку в довкілля, використовується такий вираз:

$$Q_{ВТ} = k \cdot F \cdot (t_{ПР} - t_{СЕР}), \quad (5.35)$$

де k – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²·К);

F – площа поверхні біореактора, м²;

$t_{ПР}$ – температура в просторі біореактора, К;

$t_{СЕР}$ – середня місячна температура повітря, К.

Коефіцієнт тепловіддачі k , Вт/(м²·К), визначається за формулою

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (5.36)$$

де $1/\alpha_1$ – опір теплосприймання, $1/\alpha_1 = 0,05$ (м²·К)/Вт;

$1/\alpha_2$ – опір тепловіддачі, $1/\alpha_2 = 0,05$ (м²·К)/Вт;

δ_i – товщина i -го шару елемента огороження, м;

λ_i – коефіцієнт теплопровідності i -го шару елемента огороження, м·К/Вт.

Для проведення подальших розрахунків було прийнято, що біореактор виготовлений із бетону завтовшки 0,3 м, теплоізоляція виконана у вигляді шлакобетону (0,1 м) і земляного валу (1 м).

Кількість теплоти, що втрачається в довкілля, МДж/міс., можна визначити, використовуючи такий вираз:

$$Q_{BT}^M = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot Q_{BT} \cdot t_{z/m}, \quad (5.37)$$

де $t_{z/m}$ – кількість годин за 1 місяць, $t_{z/m} = 720$ год.

Загальна витрата енергії на механічне перемішування субстрату у біореакторі Q_{mex} , кВт·год, визначається за формулою

$$Q_{mex} = q_{норм} \cdot V_B \cdot z, \quad (5.38)$$

де $q_{норм}$ – питоме навантаження на мішалку, $q_{норм} = 50$ Вт·год/м³;

V_B – об'єм біореактора, м³;

z – тривалість роботи мішалки, $z = 8$ годин за 1 добу.

Для розрахунку отриманого Q_{mex} , МДж/міс., використовується такий вираз:

$$Q_{mex}^M = 3,6 \cdot Q_{mex} \cdot \tau_M. \quad (5.39)$$

У результаті можна визначити загальні витрати енергії, $Q_{ЗАГ}$, МДж/міс., на підтримку процесу за 1 місяць:

$$Q_{ЗАГ} = Q_{ПД}^M + Q_{BT}^M + Q_{mex}^M. \quad (5.40)$$

Висновки до розділу 5

1. Розроблена в ході проведених досліджень технологічна схема анаеробної установки щодо знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом дозволяє забезпечити:

- розширення можливостей застосування анаеробного біореактора за рахунок введення рециклінгу матеріальних потоків із багатократним повторним використанням у технологічному циклі детоксикації ОСВ;

- виробництво екологічно чистого органо-мінерального продукту з можливістю його використання в сільському господарстві;

- високоякісне розділення біогенного газу з виділенням і мікробіологічною конверсією сульфідів з утворенням елементарної сірки.

2. Удосконалена методика розрахунку рівня кислотності процесу біосульфіризації, що дозволяє якісніше прогнозувати спрямованість процесу трансформації гідроген сульфідів в біофільтрі та повноту використання гідроксиду натрію для нейтралізації сульфатної кислоти.

3. Розроблена методика інженерного розрахунку дозволяє визначати конструктивно-технологічні параметри основного елемента анаеробної установки з утилізації ОСВ-біореактора.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне питання щодо зниження техногенного навантаження від об'єктів складування та накопичення ОСВ за рахунок розроблення технології біосульфідного знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсовими відходами та розроблення відповідної технологічної схеми, що забезпечить раціональне використання вторинних сировинних ресурсів та одержання екологічно чистого органічно-мінерального продукту переробки.

1. Визначено екологічну проблематику процесу накопичення і складування ОСВ у навколишньому середовищі. На підставі літературного огляду та аналізу були встановлені основні недоліки існуючих методів утилізації ОСВ.

2. За результатами експериментальних досліджень агроекологічних властивостей ОСВ було встановлено, що вони містять значні запаси поживних елементів, необхідних для росту рослин. При цьому коливання мікроелементного складу ОСВ різної глибини залягання обумовлене вимиванням хімічних сполук з верхнього шару та їх накопиченням у нижньому шарі, що пов'язано із метеорологічними умовами і сезонною інтенсивністю біохімічних процесів, а також варіацією компонентів стічних вод, що надійшли у різний час на міські очисні споруди.

3. Здійснено системний аналіз складних взаємозв'язків між окремими компонентами екосистеми в аспекті біотрансформацій токсичних компонентів ОСВ, що дозволяє прогнозувати напрямки техногенного впливу на навколишнє природне середовище при поводженні з ОСВ.

4. Розроблено біохімічну модель процесу інтенсифікації анаеробного знешкодження ОСВ, яка дозволяє на підставі субстратно-продуктних потоків у сульфیدогенній асоціації мікроорганізмів визначити спрямованість процесу знешкодження ОСВ при введенні в систему фосфогіпсу та механізми біохімічного зв'язування іонів важких металів у формі сульфідів.

5. У процесі математичного моделювання кінетики утилізації ОСВ та фосфогіпсу було враховано швидкість біохімічної конверсії фосфогіпсу за рахунок введення коефіцієнта її обліку. Розроблена модель дозволяє з високим ступенем імовірності прогнозувати динаміку виходу сірководню та витрати фосфогіпсу, а також динаміку накопичення біомаси мікроорганізмів і витрати органічної речовини осадів, час утримання ОСВ у просторі біореактора.

6. Експериментальні дослідження процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом показали адекватність отриманої математичної моделі й достовірність отриманих результатів. Між величинами, отриманими експериментальним шляхом, і результатами розв'язання математичної моделі спостерігався тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,967$).

7. Визначено оптимальні технологічні параметри ведення процесу біосульфідного знешкодження ОСВ. Установлено, що найбільш ефективним є спільна обробка надлишкового активного мулу та осаду з мулової карти в співвідношенні 1,5 : 1 при внесенні дози фосфогіпсу 14 г на $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ осадів, дозі завантаження біореактора 5,5 %, при значенні pH системи в межах 7,0–7,5 од., температурі процесу 309 К та часі утримання ОСВ 10 діб.

8. Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження становить понад 70 %: 85,17 % для цинку, 72,61 % для міді, 74,22 % для нікелю, 74,55 % для свинцю, 71,22 % для хрому, 73,85 % для заліза.

9. У результаті експериментальних досліджень виділено активну сульфідогенну асоціацію мікроорганізмів, що може використовуватися як інокулят для інтенсифікації процесу знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом.

10. Розроблено технологічну схему анаеробної установки із знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом, що дозволяє одержати екологічно чистий органо-мінеральний продукт. Основні принципи біосульфідної технології та її конструктивне виконання захищені патентом України.

11. Розроблено методику інженерного розрахунку анаеробного біореактора, що дозволяє проводити розрахунки його конструктивно-технологічних параметрів.

12. Результати дослідно-промислових випробувань анаеробного біореактора з біосульфідного знешкодження ОСВ разом із фосфогіпсом на міських очисних спорудах м. Сум підтвердили її працездатність (додаток П).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Матвеева И. В. Дифференцированный подход к утилизации накопления осадков сточных вод / И. В. Матвеева, Г. Я. Дрозд // Вісник Харківської академії комунального господарства. – Харків : ХНАМГ, 2003. – № 51. – С. 106–111.

2. Кириленко В. М. Трансформація еколого-меліоративного стану чорноземів південних, зрошуваних при використанні осадів стічних вод м. Одеси : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 06.01.02 «Сільськогосподарські меліорації» / В. М. Кириленко. – Херсон, 2003. – 20 с.

3. Зыкова И. В. Обеззараживание избыточных активных илов и осадков от тяжелых металлов : автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра хим. наук : спец. 03.00.16 «Экология» / И. В. Зыкова. – Санкт-Петербург, 2008. – 32 с.

4. Лопушняк В. Екологічні аспекти застосування осадів стічних вод під вербу енергетичну на дерново-підзолистих ґрунтах Прикарпаття [Електронний ресурс] / В. Лопушняк, Г. Грицуляк // Вісник ЛНАУ. Серія Агрономія. – Львів : ЛНАУ, 2012. – № 16. – Режим доступу : http://archive.nbuv.gov.ua/portal/Chem_Biol/Vldau/Agr/2012_16/.

5. Фесюк В. О. Екологічні наслідки впливу осадів стічних вод очисних споруд м. Луцька на навколишнє середовище та шляхи їх мінімізації / В. О. Фесюк, С. Г. Панькевич // Наук. пр. Укр. н.-д. гідрометеоролог. ін-ту. – К. : УкрГМІ, 2007. – Вип. 256. – С. 286–292.

6. Котюк Ф. О. Зниження рівня екологічно небезпечного впливу осадів міських стічних вод на навколишнє середовище : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / Ф. О. Котюк. – Харків, 2006. – 26 с.

7. Казимагомедов И. Э. Свойства вяжущего из фосфогипса, полученного методом интенсивной гидратации [Электронный ресурс] / И. Э. Казимагомедов, О. И. Рыбакова // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, 2010. – № 57. – Режим доступу : http://archive.nbuv.gov.ua/portal/natural/Nvb/2010_57/index.htm.

8. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса – отхода производства фосфорной кислоты / И. О. Трунова, Р. В. Сидоренко, С. В. Вакал [и др.] // *Екологічна безпека*. – Кременчук : КрНУ, 2010. – № 2. – С. 31–35.

9. Вазиев Я. Г. Активация фосфогипса для получения гипсового вяжущего / Я. Г. Вазиев, О. В. Павленко, А. Ю. Мараховская // *Матеріали VIII Відкритого студентського науково-практичного семінару «Хімія: Наука і практика»*. – Шостка, 2011. – С. 29–30.

10. Черниш Є. Ю. Теоретичне обґрунтування технології комплексної переробки осадів міських стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // *Екологічна безпека*. – Кременчук : КрНУ, 2011 (12). – № 2. – С. 98–100.

11. Черниш Є. Ю. Проектування біотехнологічних систем видалення важких металів з осадів стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // *Наукові записки Української академії друкарства*. – Л. : УАД, 2012. – № 1 (38). – С. 184–189.

12. Plyatsuk L. D. The analyze of pretreatment methods to improve sewage sludge anaerobic degradability / L. D. Plyatsuk, E. Y. Chernish, L. G. Filatov // *Екологічна безпека*. – Кременчук : КрНУ, 2012 (13). – № 1. – С. 90–94.

13. Черниш Є. Ю. Екологічні аспекти використання осадів стічних вод: механізми фіксації важких металів та їх видалення з осадів / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // *Екологія та промисловість*. – Харків : УкрГНТЦ «Енергосталь», 2012. – № 2. – С. 82–87.

14. Черниш Е. Ю. Исследование эффективности биосульфидной обработки осадков городских сточных вод / Е. Ю. Черныш, Л. Д. Пляцук // *Вісник СумДУ. Серія Технічні науки*. – Суми : СумДУ, 2012. – № 4. – С. 168–179.

15. Пляцук Л. Д. Математическое моделирование процесса обезвреживания осадков сточных вод в биосульфидогенных условиях / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш // *Вісник НТУ «ХП»*. – Харків : НТУ «ХП», 2013. – № 37 (1010). – С. 148–160.

16. Пляцук Л. Д. Анализ производительности биореактора в процессе биосульфидной обработки осадков сточных вод / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш //

Наука и образование Южного Казахстана. – Шымкент : Издательство ЮКУ, 2012. – № 3/4 (94/95). – С. 198–204.

17. Chernish E. The sewage sludge detoxification under bio-sulfidogenic condition / E. Chernish // Наука и образование Южного Казахстана. – Шымкент : Издательство ЮКУ, 2012. – № 3/4 (94/95). – С. 205–210.

18. Черныш Е. Ю. Влияние сульфидной фракции на поведение тяжелых металлов в системе «осадки сточных вод – почва – растения» / Е. Ю. Черныш // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород : РИЦ БГТУ им. В. Г. Шухова, 2013. – № 2. – С. 159–162.

19. Plyatsuk L. D. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions / L. D. Plyatsuk, E. Y. Chernish // Environment Protection Engineering. – Wroclaw : Politechnika Wroclawska, 2013. – № 3. – P. 101–118.

20. Спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів : пат. на винахід 103087 України, МПК (2013.01) C02F 3/00 / Черниш Є. Ю, Пляцук Л. Д. ; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – № а 2011 13337 ; заявл. 14.11.2011 ; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 17.

21. Функціонування мікробних ценозів ґрунту в умовах антропогенного навантаження / К. І. Андреюк, Г. О. Іутинська, А. Ф. Антипчук [та ін.]. – К. : Обереги, 2001. – 240 с.

22. Кирюшин В. И. Агроэкологическая оценка земель, проектирование адаптивно-ландшафтных систем земледелия и агротехнологий : методическое руководство / В. И. Кирюшин. – М. : ФГНУ «Росинфорагротех», 2005. – 784 с.

23. Бобух Л. В. Развитие теоретических основ процессов изменения энергоэлементного состояния физических и биологических систем / Л. В. Бобух, К. А. Бобух, Т. А. Бобух // Инженерная экология. – М. : ГУП ППП Типография «Наука» АИЦ РАН, 2004. – № 3. – С. 56–60.

24. Козодаев А. С. Экологическая оценка влияния складирования осадков сточных вод на окружающую среду и пути интенсификации флотационного сгущения активного ила : автореф. дис. на соискание уч. степени

канд. техн. наук : спец. 03.00.16 «Экология» / А. С. Козодаев. – Москва, 2009. – 18 с.

25. Химический анализ осадков сточных вод, которые образовались на Правобережных очистных сооружениях г. Днепропетровска / Е. Г. Левицкая, Н. Д. Волошин, С. В. Власян [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ», 2012. – № 63 (969). – С. 67–71.

26. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – 439 с.

27. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах: проблемы и методы изучения / Д. В. Ладонин // Почвоведение. – М. : Наука, 2002. – № 6. – С. 68–692.

28. Зуй М. Ф. Хімічний склад та аналіз основних компонентів ґрунтів / М. Ф. Зуй. – К. : КНУ ім. Т. Г. Шевченка, 2003. – 26 с.

29. Влияние тяжелых металлов на процессы деградации почв / В. И. Савич, В. А. Раскатов, В. А. Седых, А. К. Саидов // Агро XXI. – М. : ООО «Издательство «Агрорус», 2011. – № 10–12. – С. 46–48.

30. Панас Р. М. Ґрунтознавство : навч. посіб. / Р. М. Панас. – Львів : Новий Світ–2000, 2006. – 372 с.

31. Гумницький Я. М. Міграція важких металів у ґрунтовому середовищі / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, Г. А. Тижбір // Вісн. Нац. ун-ту «Львів. політехніка». – Львів : НУ «Львів. політехніка», 2008. – № 609. – С. 211–213.

32. Макаренко Н. А. Определение кадмия в почве урбанизированных территорий и его влияние на здоровье населения / Н. А. Макаренко, И. С. Козий // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Кременчук : КрНУ, 2012. – Вип. 5 (76). – С. 123–125.

33. Левин С. В. Микробиологическая диагностика загрязнения почв тяжелыми металлами : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. биол. наук : спец. 03.00.07 «Микробиология» / С. В. Левин. – Москва, 1983. – 166 с.

34. Волова Т. Г. Биотехнология : монография / Т. Г. Волова. – Новосибирск : Изд-во Сибирского отделения РАН, 1999. – С. 135–142.

35. Гришко В. М. Зміни чисельності і видового складу угруповань стрептоміцитів у забрудненому важкими металами ґрунті / В. М. Гришко, О. В. Сищикова // Мікробіологічний журнал. – К. : Ін-т мікробіології і вірусології НАНУ, 2010. – Т. 72, № 3. – С. 20–26.

36. Мислив Т. М. Вплив імпактного забруднення на біологічні властивості дерново підзолистого ґрунту / Т. М. Мислива, Л. О. Герасимчук // Вісник ХНАУ ім. В. В. Докучаєва. – Харків : ХНАУ, 2011. – № 1. – С. 262–270.

37. Пацула О. Каталаза та адаптація рослин соняшника до токсичної дії кадмію та свинцю / О. Пацула, О. Демків // Вісник Львів. УН-ТУ. Серія біологічна. – Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – Вип. 34. – С. 225–230.

38. Ушаков Д. И. Гигиенические принципы безопасного использования осадков сточных вод / Д. И. Ушаков // Регион-Надзор. – М. : ФГОУ здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии Московской области», 2008. – № 9. – С. 16–19.

39. Прунтова О. В. Курс лекций по общей микробиологии и основам вирусологии : в 2 ч. / О. В. Прунтова, М. А. Мазиров. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – Ч. 2. – 108 с.

40. Красильников Н. А. Микроорганизмы почвы и высшие растения / Н. А. Красильников. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 463 с.

41. Відходи виробництва і споживання та їх вплив на ґрунти і природні води : навч. посіб. / В. М. Савицький, В. К. Хільчевський, О. В. Чунарьов [та ін.] ; за ред. В. К. Хільчевського. – К. : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. – 152 с.

42. Гидроэкология: исследование процессов очистки сточных вод / Л. Л. Журавлева, С. Е. Артеменко, Т. П. Устинова, Е. И. Титоренко // Инженерная экология. – М. : ГУП ППП Типография «Наука» АИЦ РАН, 2001. – № 3. – С. 44–49.

43. Сооружения по очистке городских канализационных стоков как источники загрязнения атмосферы / А. О. Карелин, О. Н. Карелин, В. С. Лучкевич [и др.] // Гигиена и санитария. – 2000. – № 3. – С. 12–14.

44. Сорокіна К. Б. Технологія переробки та утилізації осадів : навч. посіб. / К. Б. Сорокіна, С. Б. Козловська ; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х. : ХНАМГ, 2012. – 226 с.

45. Шевченко О. А. Гігієнічні аспекти відновлення відкритих техногенних белендів із застосуванням осадів стічних вод / О. А. Шевченко, М. В. Дзяк, Ю. С. Крамарьова // Екологія та природокористування. – К. : ІППЕ НАН України, 2012. – Вип. 15. – С. 191–197.

46. Использование животноводческих стоков, сточных вод и их осадков для орошения и удобрения сельскохозяйственных культур / Н. А. Романенко, Р. И. Воробьева, З. Г. Гафурова [и др.] – М., 1995. – 272 с.

47. Ушаков Д. И. Научное обоснование гигиенических принципов и критериев безопасного использования осадков сточных вод : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. мед. наук : спец. 14.00.07 «Гигиена» / Д. И. Ушаков. – Москва, 2009. – 24 с.

48. Грибова О. А. Овицидный препарат «БИНГСТИ» для дегельминтизации сточных вод и осадка / О. А. Грибова, М. Ю. Серегин, Н. С. Серпокрылов // Водоснабжение и санитарная техника. – М. : ООО «Издательство ВСТ», 2009. – № 2. – С. 62–66.

49. Лукиных Н. А. Проблема обработки осадков городских сточных вод / Н. А. Лукиных, И. С. Туровский // Городская канализация (обработка осадков городских сточных вод). – М. : ОНТИ АКХ, 1970. – С. 3–13.

50. ГОСТ 17.4.2.01-81. Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния. – М. : Издательство стандартов, 1981. – 4 с.

51. Гончарук В. И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами / В. И. Гончарук. – К. : Здоров'я, 1977. – С. 83–94.

52. Жукова Л. А. Осадки сточных вод в качестве удобрения / Л. А. Жукова, А. Ф. Пехлецкая, А. Ф. Сулима // Агрехимический вестник. – М. : Редакция «Химия в сельском хозяйстве», 1998. – № 10. – С. 35–39.

53. Дегтяр Д. І. Утилізація стічних вод комунальних підприємств з отриманням біопалива і біодобрива [Електронний ресурс] / Д. І. Дегтяр, О. В. Горлінський, В. І. Карпенко // Проблеми екологічної біотехнології – 2012. – № 1. – Режим доступу : <http://ecobio.nau.edu.ua/index.php/-ecobiotech/article/view/773/750>.

54. Гольдфарб Л. Л. Опыт утилизации осадков городских сточных вод в качестве удобрения / Л. Л. Гольдфарб, И. С. Туровских, С. Д. Беляева. – М. : Стройиздат, 1983. – 58 с.

55. Kelley W. D. Agricultural Use of Sewage Sludge: A Literature Review / W. D. Kelley, D. C. Martens, R. B. Reneau [et al.] // Project A-097-VA. – Virginia : Polytechnic Institute and State University Blacksburg, 1984. – Bulletin 143. – 50 p.

56. Починова Т. В. Экологическая оценка сточных вод г. Димитровграда и эффективность почвенного размещения их осадков в качестве удобрения : дис. ... канд. биол. наук : спец. 03.00.16 «Экология» / Т. В. Починова. – Ульяновск, 2009. – 173 с.

57. Сергиенко Л. П. Содержание тяжелых металлов в экосистемах при использовании осадков сточных вод в качестве удобрений / Л. П. Сергиенко, Н. А. Моисеенко, В. П. Тянь // Доклады ВАСХНИЛ. – М. : Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, 1991. – № 8. – С. 56–58.

58. Перельман А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман. – М. : Высшая школа, 1975. – 342 с.

59. Мальцев В. Ф. Особенности накопления тяжелых металлов сельскохозяйственными культурами / В. Ф. Мальцев, В. Е. Ториков, О. В. Торикова // Агро XXI. – М. : ООО «Издательство «Агрорус», 1999. – № 11. – С. 21–22.

60. Довбиш Л. Л. Забруднення важкими металами дерново-підзолистих ґрунтів лісоаграрних ландшафтів Полісся : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 03.02.08 «Екологія» / Л. Л. Довбиш. – Житомир, 2002. – 19 с.

61. Пахненко Е. П. Роль почвы и удобрений в устойчивости растений к патогенным грибам в агроценозах : автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра биол. наук : спец. 06.01.04, 03.00.24 «Агрохимия», «Микология» / Е. П. Пахненко. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 2001. – 49 с.

62. Обухов А. И. Содержание свинца в системе почва–растение / А. И. Обухов, Е. А. Поддубная // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л. : Гидрометеиздат, 1980. – С. 192–197.

63. Гумницький Я. М. Міграція важких металів у ґрунтовому середовищі / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, Г. А. Тижбір // Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Львів : НУ «Львів. політехніка», 2008. – № 609. – С. 211–213.

64. Соуфер С. Биомасса как источник энергии / С. Соуфер, О. Заборски. – М. : Мир, 1985. – 368 с.

65. Пляцук Л. Д. Аналіз перспектив переробки осадів стічних вод в енергетичних цілях / Л. Д. Пляцук, Є. Ю. Черниш // Матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві», м. Суми, 19–23 квітня. – Суми : СумДУ, 2010. – Ч. III. – С. 170–171.

66. Черниш Є. Ю. Огляд можливостей переробки осадів промислових стоків / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні технології в промисловому виробництві», м. Суми, 18–22 квітня. – Суми : СумДУ, 2011. – Ч. 3. – С. 40–41.

67. Дьяконов О. В. Стан і перспективи використання енергії біомаси для газифікованих двигунів [Електронний ресурс] / О. В. Дьяконов // Вісник ХНТУСГ. Серія Механізація сільськогосподарського виробництва. – Харків : ХНТУСГ, 2011. – Том 2, вип. 107. – Режим доступу : http://sciencelit.net/view/Article/325/Status_and_prospects_of_biomass_energy_for_gasofitsirovanyh_engines.html.

68. Полетаева Т. Н. Утилизация осадков сточных вод малых очистных сооружений / Т. Н. Полетаева // Коммунальное хозяйство городов : научно-технический сборник. – Харьков : ХНАГХ, 2006. – № 72. – С. 151–154.

69. Jodice R. Fertilizzanti organici da Cortecce e residui Legnosi / R. Jodice, M. Consiglio // Italia Agraria. – Torino : Giappichelli, 1982. – Vol. 119, № 3. – P. 147–160.

70. Динаміка агрохімічних показників компостів на основі осадів стічних вод за стадіями компостування / С. І. Веремеєнко, А. В. Кучерова, В. І. Долженчук [та ін.] // Наукові праці : науково-методичний журнал «Екологія. Сучасний стан родючості ґрунтів та шляхи її збереження». – Миколаїв : МДГУ ім. П. Могили, 2008. – Т. 82, вип. 69. – С. 55–58.

71. Сметанин В. И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления : учеб. пособие для вузов / В. И. Сметанин. – М. : Колос, 2000. – 232 с.

72. Fertilizers from vermiculture as an Option for organic waste recovery / V. Tomati, A. Grappel, E. Galli [et al.] // Agrochemia. – Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo Rolnicze i Lesne, 1984. – Vol. 27, № 2/3. – P. 244–251.

73. Vermicomposting of wastewater sludge from paper-pulp industry with nitrogen rich materials / C. Elvira, L. Sampedro, J. Dominguez [et al.] // Soil Biol. Biochem. – United Kingdom : Elsevier Limited, 1997. – Vol. 29, № 314. – P. 759–762.

74. Калинина Ю. Изменение состава и агроэкологических свойств отходов животноводства в процессе компостирования с участием дождевых червей *Eisenia foetida* / Ю. Калинина, О. Чертов, А. Попов // Почвоведение. – М. : Наука, 2002. – № 9. – С. 1072–1080.

75. Покровская С. Ф. Переработка органических отходов с использованием дождевых червей / С. Ф. Покровская // Сельское хозяйство за рубежом. – М., 1984. – № 5. – С. 10–14.

76. Сендецький В. М. Виробництво органічних добрив нового покоління «Біогумус» з органічних відходів агропромислового комплексу методом вермикультивування і його вплив на врожайність сільськогосподарських культур /

В. М. Сендецький // Агробіологія : збірник наукових праць. – Біла Церква : Білоцерків. нац. аграр. ун-т, 2010. – Вип. 4 (80). – С. 72–78.

77. Vigueros L. C. Vermicomposting of sewage sludge: a new technology for Mexico / L. C. Vigueros, Camperos E. Ramírez. – Water Science and Technology. United Kingdom : IWA Publishing, 2002. – № 46 (10). – P. 153–158.

78. Bajsa O. Vermiculture as a tool for domestic wastewater management / O. Bajsa, J. Nair, K. & Ho G. E. Mathew // Water Science and Technology. – United Kingdom : IWA Publishing, 2003. – № 48. – P. 125–132.

79. Vermistabilization of sewage sludge (biosolids) by earthworms: converting a potential biohazard destined for landfill disposal into a pathogen-free, nutritive and safe biofertilizer for farms / K. Sinha Rajiv, Herat Sunil, Bharambe Gokul, Brahambhatt Ashish // Waste Manag Res. – Vienna : ISWA, 2010. – № 28 (10). – P. 872–881.

80. Пашутина Е. Н. Некоторые вопросы утилизации осадков сточных вод города Луганска / Е. Н. Пашутина, С. И. Давыдов // Зб. наук. праць Луганського національного аграрного університету. Серія «Біологічні науки». – Луганськ : ЛНАУ, 2010. – № 19. – С. 84–87.

81. Марченко В. А. Влияние заместителя при атоме фосфора на сольватирующие свойства соединений с фосфорильной группой / В. А. Марченко, Ф. С. Якушин, А. И. Матенштейн // Химия и применение фосфорорганических соединений. – М. : Наука, 1974. – С. 203–206.

82. Шека З. А. Координационные соединения окисей фосфина / З. А. Шека, Э. И. Синявская // Успехи химии координационных соединений. – К. : Наукова думка, 1975. – С. 113–214.

83. Кобзарь Н. В. Осадок сточных вод как техногенная сырьевая база производства биоминеральных удобрений [Электронный ресурс] / Н. В. Кобзарь, В. И. Тошинский // Материалы 8-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов», г. Харьков, 23–24 февраля. – Харьков : ХНЭУ, 2011. – Режим доступа : <http://waste.ua/cooperation/2011/theses/kobzar.html>.

84. Занилов А. Х. Динамика распределения тяжелых металлов в торфяных низинных почвах в зависимости от их фосфатного уровня : дис. ... канд. с.-х. наук : спец. 06.01.04 «Агрохимия» / А. Х. Занилов. – Санкт-Петербург, 2005. – 173 с.

85. Suschka J. Phosphates recovery from iron phosphates sludge / J. Suschka, A. Machnicka, S. Poplawski // *Environ. Technol.* – UK : Taylor and Francis Ltd., 2001. – Vol. 22, Issue 11. – P. 1295–1301.

86. Machnicka A. Biological release of phosphates from sewage sludge after chemical precipitates / A. Machnicka, B. Mrowiec // *Proceedings of a Polish-Swedish seminar. Integration and optimisation of urban sanitation systems, 23–25 March.* – Gdansk, 2003. – P. 29–36.

87. Детоксикация осадков сточных вод биологических очистных сооружений / И. С. Глушанкова, Е. В. Калинина, В. А. Батракова [и др.] // *Чистый город.* – М., 2009. – № 1 (45). – С. 37–41.

88. Соколова Г. А. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий / Г. А. Соколова, Г. И. Каравайко. – М. : Наука, 1964. – 333 с.

89. Вайнштейн М. Б. О систематическом положении *Thiobacillus trautweinii* / М. Б. Вайнштейн // *Микробиология.* – М. : Наука, 1976. – Т. 45 (1). – С. 137–141.

90. Полькин С. И. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С. И. Полькин, Э. В. Адамов, В. В. Панин. – М. : Недра, 1982. – 286 с.

91. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н. С. Жмур. – М. : АКВАРОС, 2003. – 512 с.

92. Kim Jongmin. Combined anaerobic/aerobic digestion: effect of aerobic retention time on nitrogen and solids removal / Jongmin Kim, John T. Novak // *Infilco Degremont Inc., Richmond, VA 23059, USA. Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation Water Environ Res.* – 2012. – № 84 (9). – P. 753–760.

93. Чернышев В. Н. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологии глубокой минерализации осадков городских сточных вод / В. Н. Чернышев, В. Ф. Кижаяев // Весник ДонНАСА. – Макеевка : ДонНАСА, 2010. – Вып. 3 (83). – С. 236–239.

94. Исследование глубокой минерализации осадка сточных вод Донецких очистных сооружений / В. Н. Чернышев, В. И. Нейздойминов, В. Ф. Кижаяев [и др.] // Весник ДонНАСА. – Макеевка : ДонНАСА, 2010. – Вып. 6 (86). – С. 163–170.

95. Яковлев С. В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С. В. Яковлев, Т. А. Карюхина. – М. : Стройиздат, 1980. – 200 с.

96. Баадер В. Биогаз: теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерфер. – М. : Колос, 1982. – 184 с.

97. Туровский И. С. Обработка осадков сточных вод / И. С. Туровский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1988. – 256 с.

98. Гюнтер Л. И. Метантенки / Л. И. Гюнтер, Л. Л. Гольдфарб. – М. : Стройиздат, 1991. – 128 с.

99. Семененко И. В. Проектирование биогазовых технологий / И. В. Семененко. – Сумы : ПФ «МакДен» ; ИПП «Мрия-1» ЛТД, 1996. – 347 с.

100. Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal soil waste / Del Borghi, A. Converti, E. Pallazzi [et al.] // Bioprocess Engineering. – Springer-Verlag, 1999. – № 20. – P. 553–560.

101. Gerardi Michael H. The microbiology of anaerobic digesters / Michael H. Gerardi. – Hoboken: published by John Wiley & Sons, Inc., 2003 – 188 p.

102. Super blue box recycling (SUBBOR) enhanced two-stage anaerobic digestion process for recycling municipal solid waste: laboratory pilot studies / G. M. Vogt, H. W. Liu, K. J. Kennedy [et al.] // Bioresource Technology. – United Kingdom : Elsevier Limited, 2002. – № 85. – P. 291–299.

103. Оліферчук В. П. Отримання біогазу шляхом анаеробного збродження осадів стічних вод на каналізаційних очисних спорудах / В. П. Оліферчук,

М. Т. Матвієнко // Науковий вісник НЛТУ України. – Львів : НЛТУ, 2012. – Вип. 22.11. – С. 114–118.

104. Оліферчук В. П. Можливості використання осаду стічних вод очисних споруд Львова для виробництва біогазу / В. П. Оліферчук, М. Т. Матвієнко, І. Г. Войтович // Науковий вісник НЛТУ України. – Львів : НЛТУ, 2009. – Вип. 19.9. – С. 72–76.

105. Спосіб обробки та знешкодження осадів стічних вод : пат. на корисну модель 69253 України, МПК С02F 1/52 / Прохоров В. С., Синаєв І. Е., Синаєв О. Е. [и др.] – № 2011 11651 ; заявлено 03.10.2011 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

106. Благодарная Г. И. Развитие технологии анаэробной обработки осадков как источник альтернативной энергии на муниципальных очистных сооружениях / Г. И. Благодарная, А. А. Шевченко // Коммунальное хозяйство городов : научно-технический сборник. – Харьков : ХНАГХ, 2009. – № 88. – С. 117–122.

107. Реконструкція і інтенсифікація споруд водопостачання та водовідведення : навчальний посібник / О. А. Василенко, П. О. Грабовський, Г. М. Ларкіна [та ін.]. – Київ ; Одеса : КНУБА ; ОДАБА, 2007. – 299 с.

108. Сучасні методи отримання і утилізації біогазу з виробленням електричної енергії / І. О. Абрамович, Ю. Г. Марченко, С. І. Абрамович [та ін.] // Коммунальное хозяйство городов : научно-технический сборник. – Харьков : ХНАГХ, 2006. – № 74. – С. 45–49.

109. Нестеренко Е. В. Получение биогаза из органики очистных сооружений / Е. В. Нестеренко // Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків : НТУ «ХПІ», 2009. – № 16. – С. 37–40.

110. Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Mixture for the Reduction of Indicator and Pathogenic Microorganisms / Ram Chandra Poudel, Dev Raj Joshi, Nawa Raj Dhakal [et al.] // Scientific World. – New York : Hindawi Publishing Corporation, 2010. – Vol. 8. – P. 47–50.

111. Zhang H. J. Sludge treatment to increase biogas production / H. J. Zhang // Trita-LWR Degree Project: Water System technology. – Sweden, 2010. – 32 p.

112. Колтакова Н. И. Повышение процентного содержания метана и увеличение выхода биогаза / Н. И. Колтакова // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. – Харьков : Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», 2011. – № 51. – С. 139–144.

113. Толстых С. В. Применение биогазовых технологий при утилизации органических отходов / С. В. Толстых, А. А. Васливанов // Коммунальное хозяйство городов : науч. техн. сб. – Харьков : ХНАГХ, 2007. – № 74. – С. 300–309.

114. Черниш Є. Ю. Шляхи інтенсифікації анаеробної переробки осадів стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні», 26–28 квітня. – К. : КНУБА, 2011. – Ч. 1. – С. 153–155.

115. Очистка модельных растворов сточных вод сульфатовосстанавливающими бактериями и выбор условий их культивирования / Ю. Ю. Смирнов, И. В. Хлебникова, Т. Д. Хлебникова [и др.] // Химия и химическая технология. – Иваново : ИГХТУ, 2009. – Том 52, вып. 7. – С. 115–118.

116. Poinapen J. Biological sulphate reduction with primary sewage sludge in an upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor. Part 4. Bed settling characteristics [Электронный ресурс] / J. Poinapen, G. A. Ekama, M. C. Wentzel // Water SA (Online) Pretoria. – 2009. – Oct. – Vol. 35, № 5. – Режим доступа : http://www.scielo.org.za/scielo.php?pid=S181679502009000500004&script=sci_arttext

117. Хамидулина И. В. Биологическая очистка сточных вод от тяжелых металлов с использованием сульфатовосстанавливающих бактерий : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук : спец. 03.02.08. «Экология» (в химии и нефтехимии) / И. В. Хамидулина. – Москва, 2012. – 26 с.

118. Пан Л. С. Биохимический способ очистки сточных вод от тяжёлых металлов с использованием сульфатовосстанавливающих бактерий / Л. С. Пан, Е. А. Комарова // Хим. технология и биотехнология. – Пермь, 2012. – № 14. – С. 198–203.

119. Наказ про затвердження Правил технічної експлуатації систем водопостачання та каналізації населених пунктів України. Затверджено від 05.07.95, № 30. – К. : Мін-во юстиції України, 1995. – 12 с.

120. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М. : ЦИНАО, 1989. – 62 с.

121. МР МЗ СССР № 4096-86. Методические рекомендации по спектрохимическому определению тяжёлых металлов в объектах окружающей среды, полимерах и биологическом материале / Одесский филиал НИИ гигиены водного транспорта. – М., 1986. – 25 с.

122. ГОСТ 2648385. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО от 26 марта 1985 г. – № 820, 821 – М. : Издательство стандартов, 1985. – 5 с.

123. Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации. – М. : Стройиздат, 1977. – С. 157–158.

124. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М. : Гидрометеоиздат, 1981. – 122 с.

125. ГОСТ 17.4.3.01-83 (СТ СЭВ 3847-82). Почвы. Общие требования к отбору проб. – Утв. МЗ СССР от 21.12.1983, № 6393. – М. : Издательство стандартов, 1983. – 4 с.

126. Программный пакет Crystallographica Search–Match. Oxford Cryosystems. Software for research, teaching and powder pattern analysis [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.oxcryo.com/software/crystallographica/>.

127. ГОСТ 26107-84. Почвы. Методы определения общего азота. – Утв. 02.03.1984, № 661. – М. : Издательство стандартов, 1984. – 10 с.

128. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / под ред. А. М. Артюшина, А. А. Флоринского и др. – 2-е изд. – М. : ЦИНАО, 1992. – 57 с.

129. Методические указания по спектральным методам определения микроэлементов в объектах окружающей среды и биоматериалах при гигиенических исследованиях. – Утв. 20.01.1987. – М. : ЦИНАО, 1987. – № 42-46-87. – 17 с.

130. МультиХром для Windows 9x & NT Версия 1.5х-Е. – М. : Эконова, 2006. – 124 с.

131. RITTER Газовые счетчики. Технические характеристики. Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co KG Coloniastr. – Germany, 2012. – 138 с.

132. Практична мікробіологія : навч. посібник. Розділ 4. Фізіологія бактерій. Виділення чистої культури анаеробних бактерій / С. І. Климнюк, І. О. Ситник, М. С. Творко [та ін.]. – Тернопіль : Укрмедкнига, 2004. – С. 71–77.

133. Sato T. A simple rapid polychrome stain for epoxy-embedded tissue / T. Sato, H. Shamoto // *Stain.Technol.* – Baltimore : Williams & Wilkins Co, 1973. – Vol. 48, № 8. – P. 223–227.

134. Reynolds E. S. The use of lead citrate at high pH as an electron-opaque stain in electron microscopy / E. S. Reynolds // *J. Cell Biol.* – 1963. – № 17. – P. 208–212.

135. Определитель бактерий Берджи : в 2 т. / Дж. Хоулт, Н. Криг, П. Спит [и др.]. – М. : Мир, 1997. – Т. 1. – 432 с.

136. Штерн П. Г. Электроизмерительные приборы / П. Г. Штерн. – Ярославль : Изд-во ЯГПУ им. К. Д. Ушинского, 2003. – 12 с.

137. Венцель Е. С. Теория вероятностей и её инженерные приложения : учеб. пособие для студ. вузов / Е. С. Венцель, Л. А. Овчаров. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.

138. Руденко В. М. Математична статистика : навч. посіб. / В. М. Руденко. – К. : Центр учбової літератури, 2012. – 304 с.

139. Фадеев М. А. Элементарная обработка результатов эксперимента / М. А. Фадеев. – Нижний Новгород : ННГУ, 2010. – 122 с.

140. Арутюнов Ю. И. Газохроматографические измерения : методическое пособие / Ю. И. Арутюнов, И. А. Платонов. – Самара : Изд-во «Универс-групп», 2004. – 60 с.

141. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. – М. : Изд-во стандартов, 1976. – 9 с.

142. Блок Н. И. Качественный химический анализ / Н. И. Блок. – М. ; Л. : ГНТИХЛ, 1952. – 666 с.

143. Черниш Є. Ю. Проблематика створення ефективної біотехнологічної системи анаеробної переробки осадів промислових стоків / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Збірник статей Міжнародної науково-практичної конференції «III Всеукраїнський з'їзд екологів», м. Вінниця, 21–24 вересня. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – Том I. – С. 49–51.

144. Воеводин В. В. Математические модели и методы в параллельных процессах / В. В. Воеводин. – М. : Наука, 1986. – 296 с.

145. Черниш Є. Ю. Розроблення технологічної схеми біосульфідної обробки осадів стічних вод / Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук // Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство», м. Київ, 17–19 травня. – К. : НТУУ «КПІ», 2013 р. – С. 101–103.

146. Symons S. A. Removal kinetics in a trickling biofilter: a thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Applied Science / S. A. Symons. – University of British Columbia, 2003. – 154 p.

147. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван ; пер. с англ. Т. П. Мосоловой ; под ред. С. В. Калюжного. – М. : Мир, 2004. – 480 с.

148. Амерханов Р. А. Проектирование систем теплоснабжения сельского хозяйства : учеб. для студ. вузов по агроинж. спец. / Р. А. Амерханов, Б. Х. Драганов. – Краснодар, 2001. – 200 с.

Додаток А

Методика відбору і підготовки проб осадів стічних вод

Методика відбору і підготовки проб полягала в такому:

Зразки ОСВ відбирали на мулових картах станції аерації у двох горизонтах (0–0,2 і 0,2–0,4 м) масою 0,2 кг у п'яти точках методом конверта. Проби відбирали за допомогою такої апаратури: лопати (ГОСТ 19596-74), ножа ґрунтового (ГОСТ 23707-79), бура ґрунтового, коробки з поліетилену місткістю 1 кг [126].

Готували об'єднану пробу ОСВ таким чином: твердофазний осад стічних вод подрібнювали, видаляли сторонні домішки, просіювали через сито з діаметром отворів 1 мм і зменшували до маси близько 0,5 кг; для зменшення проби користувалися методом квартування [127].

Надмірний активний мул відбирали з переливного колодязя подання поворотного мулу на мулонасосну станцію каналізаційних очисних споруд. Проби відбирали батометром-пляшкою на глибині подання мулу в зоні максимального перемішування (триразово по $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$), загальний об'єм об'єднаної проби становив $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Додаток Б.1

Визначення кристалічної фази мінеральних сполук ОСВ.

Рентгенодифрактометричні спектри зразків ОСВ

(до і після біосульфідного знешкодження)

Коротка інформація про рентгенодифракційний метод аналізу

Рентгенодифракційні дослідження структури матеріалу були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (Росія). Система автоматизації ДРОН-4-07, базується на мікропроцесорному контролері, який забезпечує керування гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК.

Чутливість вимірів перебуває на рівні 0,1 %. При зніманні використовували випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Бреггом-Брентано $\theta-2\theta$ (2θ – бреггівський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА та 40 кВ. Знімання зразків проводили в режимі безперервної реєстрації (швидкість $1^\circ/60\text{с}$), діапазон кутів 2θ від 15° до 105° .

При фокусуванні за Бреггом-Брентано фокус рентгенівської трубки і приймальна щілина детектора розміщені на колі гоніометра, в центрі якого знаходиться плоский зразок. Реєстрація дифракційної картини здійснюється при синхронному обертанні детектора і зразка навколо осі гоніометра, причому кутова швидкість обертання детектора удвічі більша від швидкості обертання зразка. Кванти рентгенівського випромінювання, дифрагованого від зразка, перетворюються блоком детектування в електричні імпульси, які з виходу блока детектування зазнають підсилення, амплітудної дискримінації і далі використовуються як інформаційний сигнал для вимірювання та реєстрації швидкості рахування імпульсів рентгенівського випромінювання.

Продовження додатка Б.1

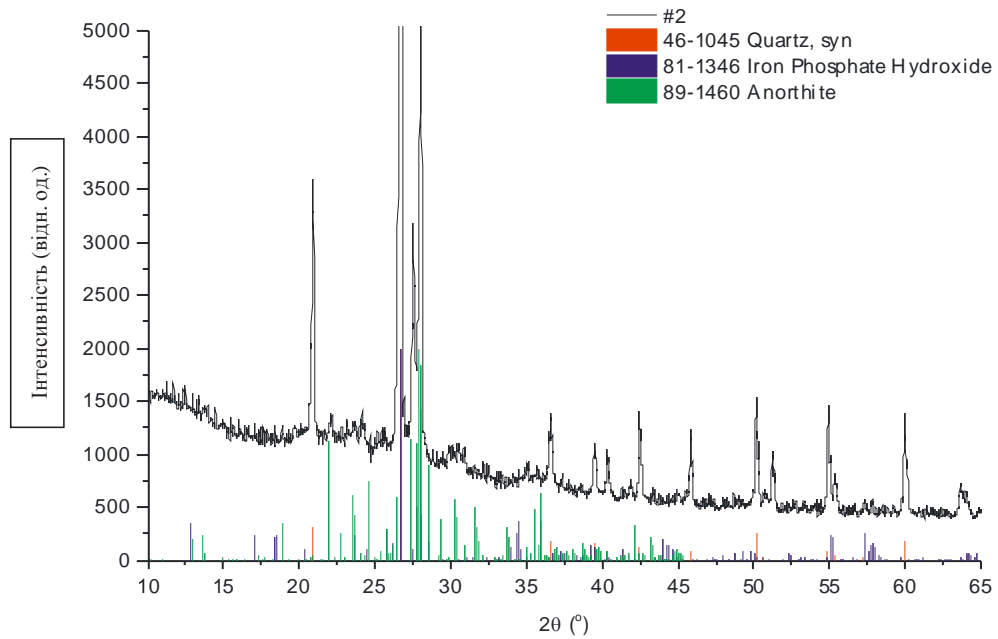


Рисунок Б.1.1 – Спектр мінеральної складової надлишкового активного мулу

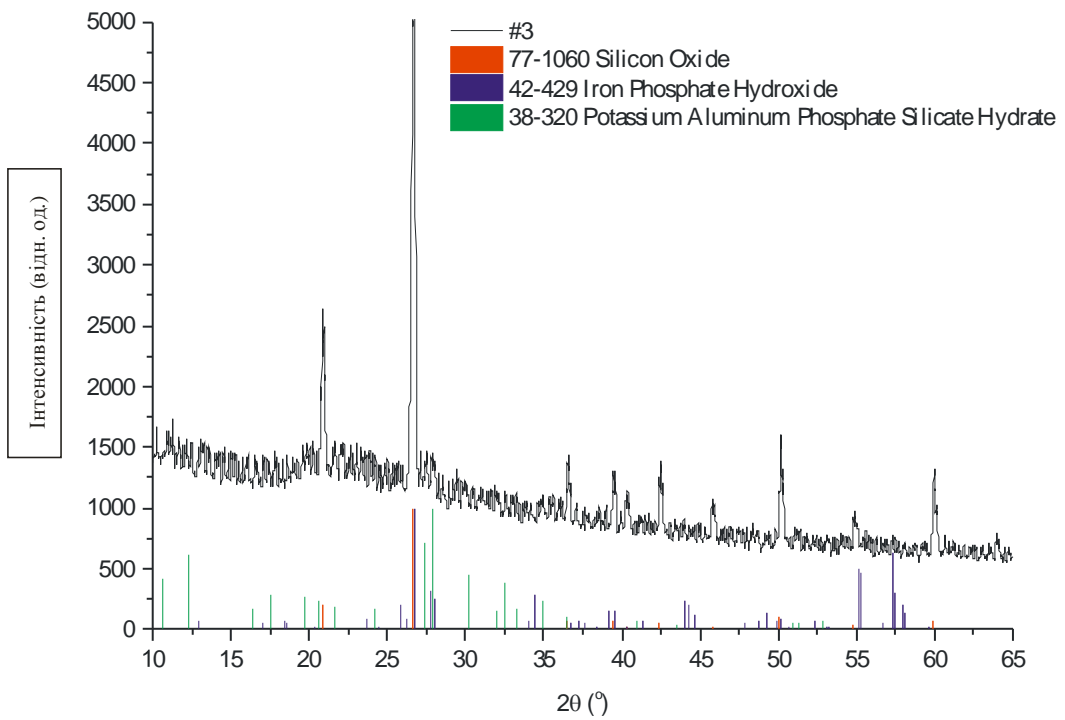


Рисунок Б.1.2 – Спектр мінеральної складової осадів з мулової карти

Продовження додатка Б.1

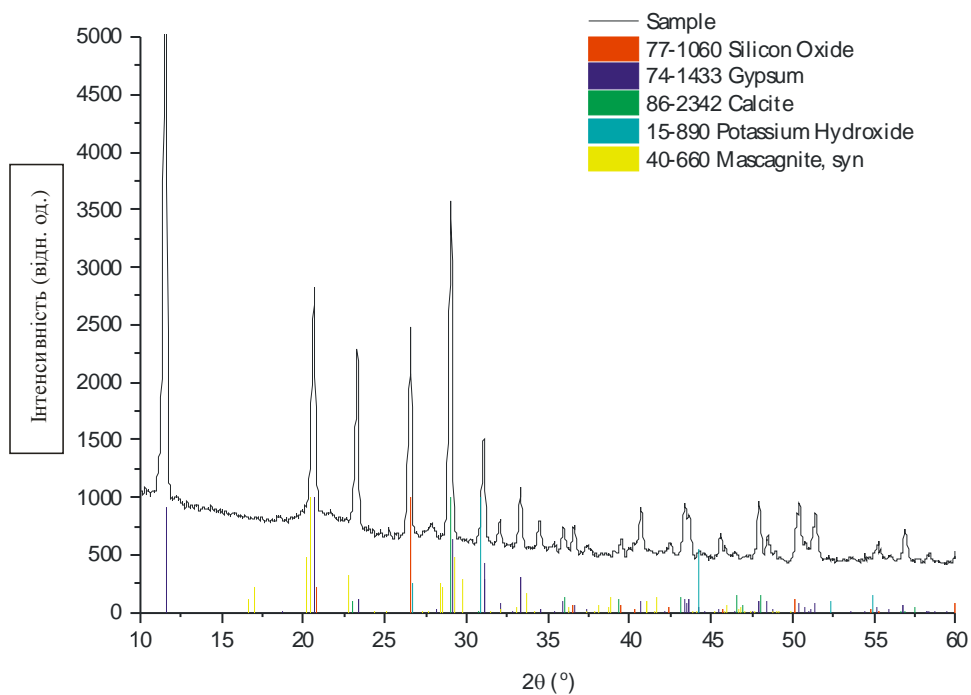


Рисунок Б.1.3 – Спектр мінеральної складової знешкоджених ОСВ (основна складова)

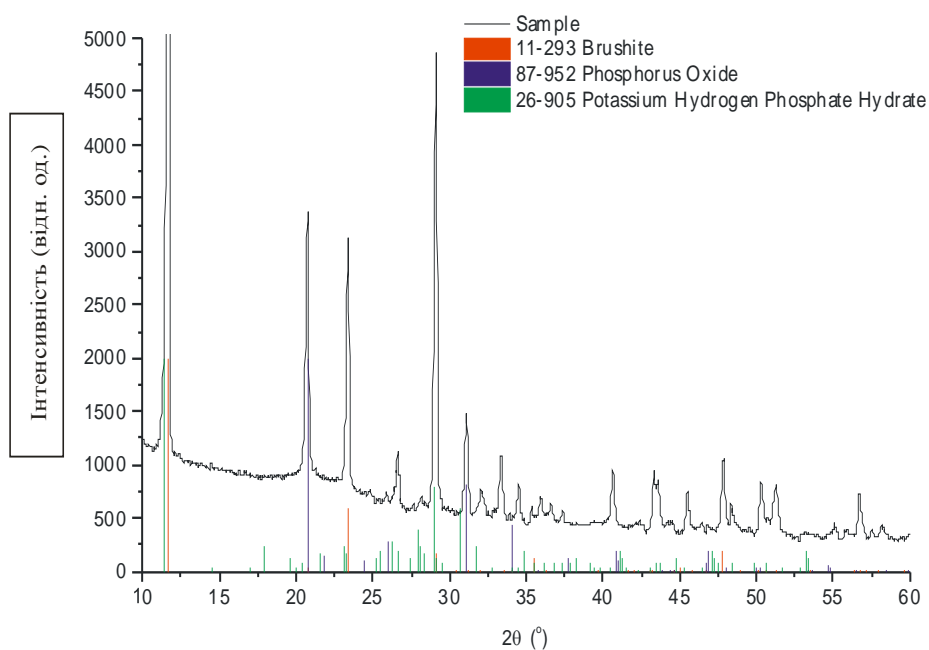


Рисунок Б.1.4 – Спектр мінеральної складової знешкоджених ОСВ (сполуки фосфору)

Продовження додатка Б.1

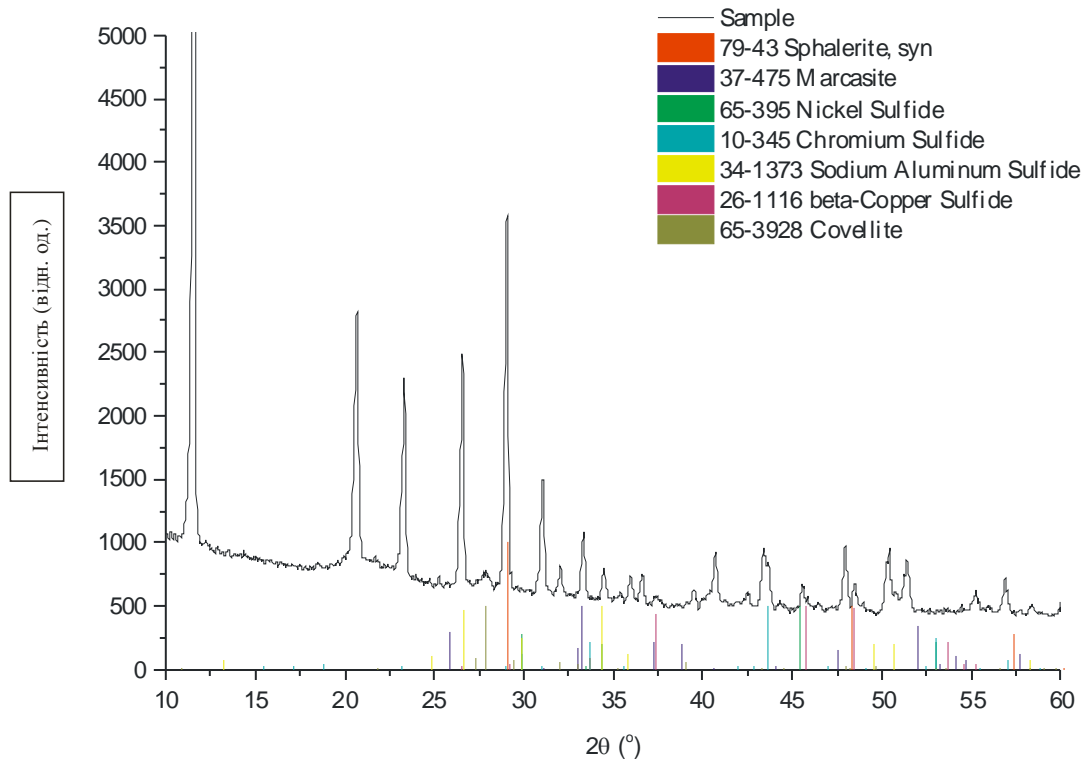


Рисунок Б.1.5 – Спектр мінеральної складової знешкоджених ОСВ (сульфіди)

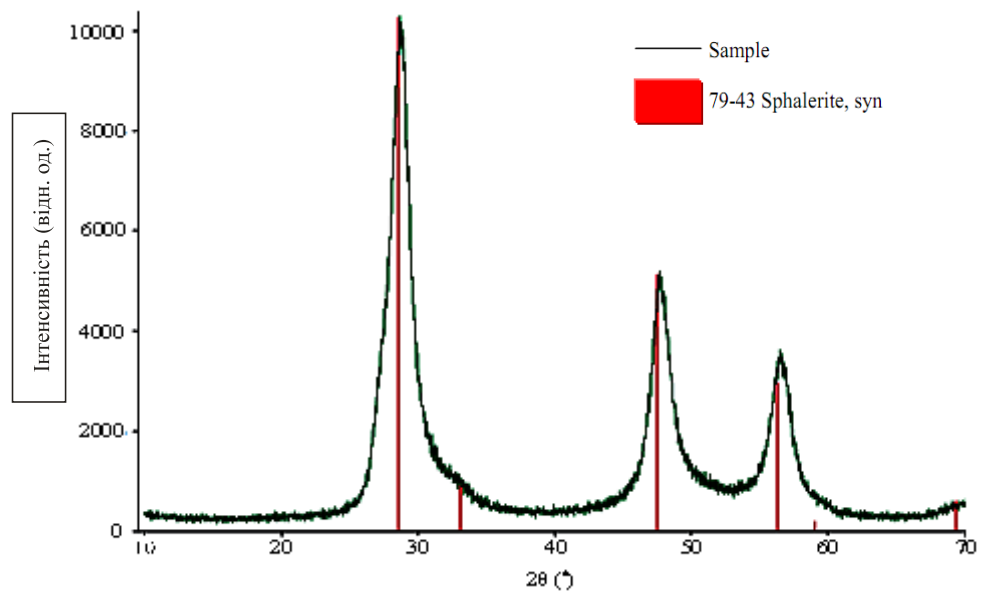


Рисунок Б.1.6 – Спектр білого осаду – позаклітинного утворення пов'язаного з життєдіяльністю СВБ

Додаток Б.2

Дані с картотеки JCPDS

(Joint Committee on Powder Diffraction Standards - картотека Об'єднаного комітету по стандартам порошкової дифракції або Міжнародного центру дифракційних даних)

Card Information

Names: Silicon Oxide
Quartz, syn
Formula: Si O₂
PDF Number: 46-1045
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy CP FOR CEM

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P3221 (no. 154)
a: 4.91344 **c:** 5.40524
Density (Dm): 2.660 **Density (Dx):** 2.650 **Z:** 3

Instrument Information

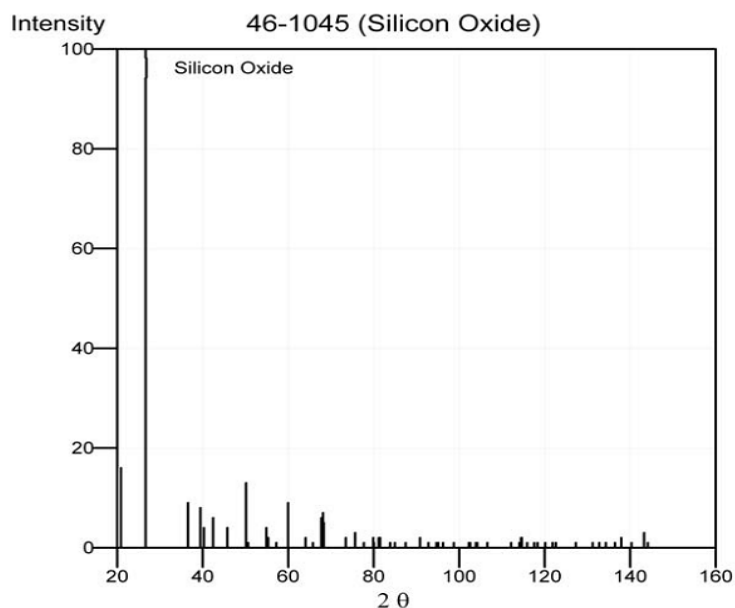
Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.5405981 **Filter:** Ge
Instrument(d): diffractometer **Standard:** Si
Instrument(l): diffractometer **I type:** integrated intensities
I/I_{cor}: 3.41

Comments and Additional Information

Colour: White
Temperature: Pattern taken at 23(1) C.
General: Low temperature quartz.
General: 2 theta determination based on profile fit method.
Optical: B=1.544, Q=1.553, Sign=+
Pattern: To replace 33-1161.

Literature References

General: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-PetrographInst., Univ. Heidelberg, Germany. *ICDD Grant-in-Aid* (1993)
Optical: Swanson, Fuyat. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* 3 24 (1954)
Structure: *Z. Kristallogr.* **198** 177 (1992)

Peak Data

Продовження додатка Б.2

Card Information

Names: Silicon Oxide
Formula: Si O₂
PDF Number: 77-1060
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy MAP PHR

Cell and Symmetry Information

System: triclinic **Space Group:** P1 (no. 1)
a: 4.91600 **b:** 4.91700 **c:** 5.40700
a: 90.000 **b:** 90.000 **g:** 120.000

Density (Dx): 2.644 **Z:** 3

Instrument Information

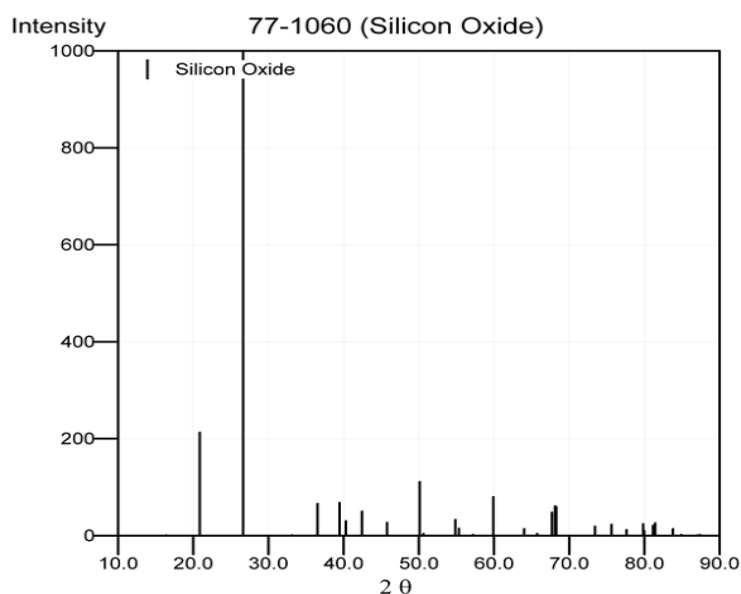
Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 1.04

Comments and Additional Information

ICSD Number: 039830
Temperature factor: ATF
TT At least one TF implausible.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Pakhomov, V.I., Goryunov, A.V., Pakhomov, P.V., Chibiskova, N.T. *Zh. Neorg. Khim.* **38** 44 (1993)

Peak Data

Card Information

Names: Iron Phosphate Hydroxide
Formula: $\text{Fe}_4(\text{P O}_4)_3(\text{O H})_3$
PDF Number: 81-1346
Quality: calculated
Subfiles: inorganic MAP COR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)
a: 19.58000 **b:** 7.38800 **c:** 7.45100
b: 102.320
Density (Dx): 3.527 **Z:** 4

Instrument Information

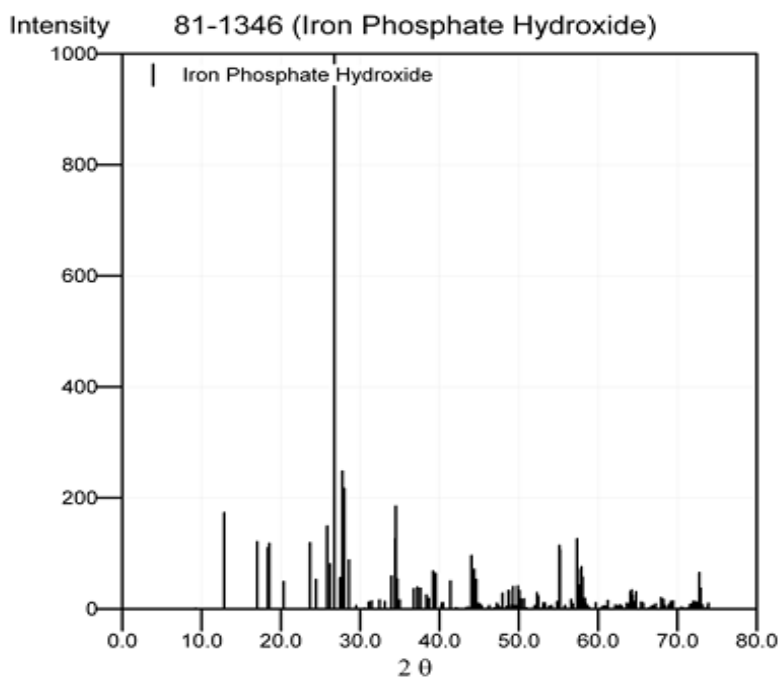
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 1.26

Comments and Additional Information

ICSD Number: 072726
RM REM TEM 200.
RM REM MAG.
RM REM K z-coordinate of H(2) has been corrected..
TT At least one TF missing.
TT Published coordinates have been corrected.
Pattern: See PDF 47-413.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Malaman, M., Ijjaali, M., Venturini, G., Gleitzer, C., Soubeyroux, J.L.
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** 519 (1991)

Peak Data

Card Information

Names: Iron Phosphate Hydroxide
Formula: $\text{Fe}_4(\text{P O}_4)_3(\text{O H})_3$
PDF Number: 42-429
Quality: indexed
Subfiles: inorganic COR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)
a: 19.554 **b:** 7.395 **c:** 7.439
b: 102.45
Density (Dx): 3.550 **Z:** 4

Instrument Information

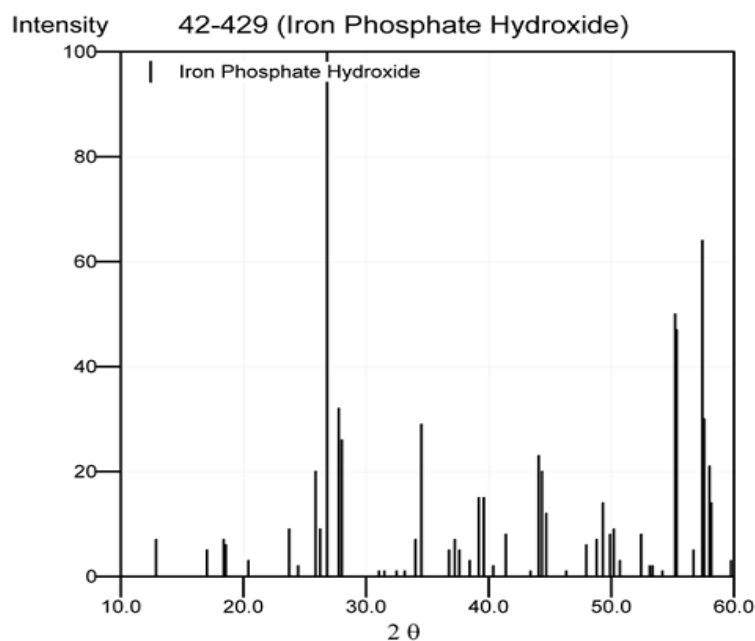
Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418
Instrument(d): diffractometer **Standard:** Si
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Pattern: See ICSD 203049 (PDF 84-2019).

Literature References

General: Torardi, C., Reiff, W., Takacs, L. *J. Solid State Chem.* **82** 203 (1989)

Peak Data

Продовження додатка Б.2

Card Information

Names: Potassium Hydrogen Phosphate Hydrate
Formula: $K_2 H_2 P_2 O_7 \cdot 0.5 H_2 O$
PDF Number: 26-905
Quality: indexed
Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)
a: 17.96 **b:** 6.958 **c:** 14.24
b: 120.9
Density (Dm): 2.286 **Density (Dx):** 2.289 **Z:** 8

Instrument Information

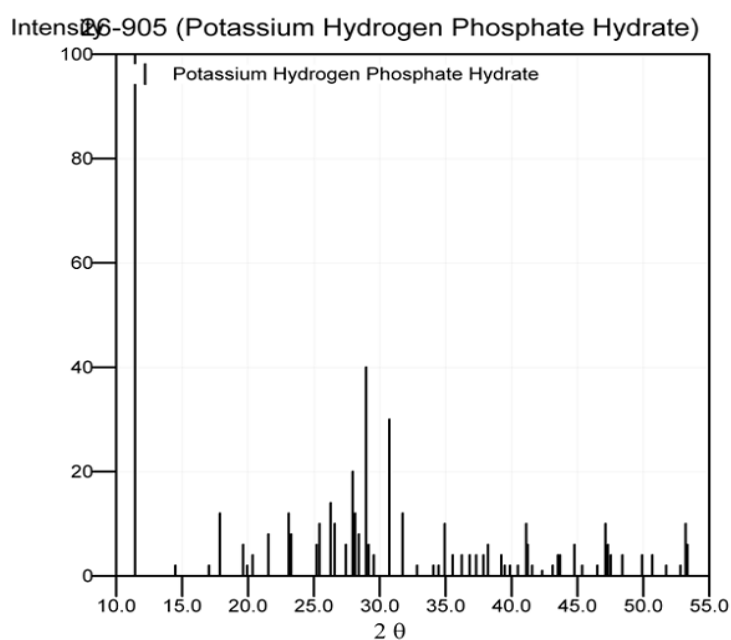
Radiation: Cu **Wavelength:** 1.54056 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown **Cut Off:** 44.2
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Analysis: Analysis calculated: P 23.54, found: P 23.49.
General: Pattern indexed at the Department of Physics, University College, Cardiff, Wales.
Pattern: To replace 18-1021.
Pattern: See ICSD 34764 (PDF 76-812).

Literature References

General: Ferguson, Nielsen, Monsanto Research Corporation, Dayton, Ohio, USA. *Private Communication* (1973)
Unit Cell: Dumas, Y. et al. *Acta Crystallogr., Sec. B* **29** 2913 (1973)

Peak Data

Card Information

Names: Potassium Aluminum Phosphate Sillicate Hydrate
Illite-montmorillonite
Formula: $\text{KCu}_4(\text{Si, Al})_8\text{P}_2\text{O}_7\text{15H}_2\text{O}$
PDF Number: 38-320
Quality: unknown
Subfiles: inorganic mineral COR

Cell and Symmetry Information

System: unknown
a: 5.15 **c:** 12.0

Instrument Information

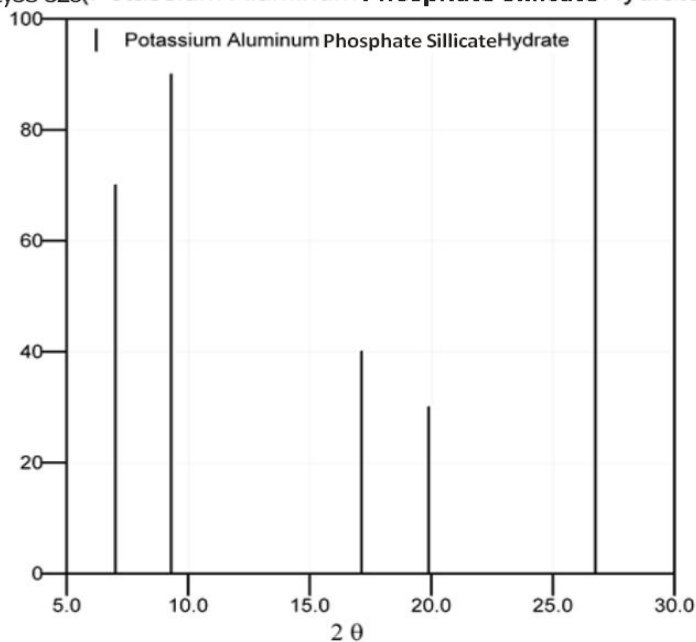
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.5406 **Filter:** Graph
Instrument(d): diffractometer
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown
I/I_{cor}: 0.4

Comments and Additional Information

Source: Specimen from Central Alberta, Canada.
Preparation: Glycol treated.
Unit Cell: Pseudo-hexagonal, a=5.15, c= \sim 12, Z=1.
Analysis: wt. %: SiO₂ 45.56, Al₂O₃ 22.65, P₂O₅ 11.23, K₂O 8.59, H₂O 6.68, CuO 4.58 & minor ZnO, Cr₂O₃

Literature References

General: Bayliss, P., Dept. of Geology and Geophysics, University of Calgary, Alberta, Canada. *Private Communication* (1984)
Unit Cell: Bayliss, P. *Powder Diffraction* 4 19 (1989)

Peak DataIntensity₃₈₋₃₂₀(Potassium Aluminum Phosphate Sillicate Hydrate)

Card Information

Names: Calcium Aluminum Silicate
Anorthite
Formula: $(Ca,Cr^{3+})Al_2Si_2O_8$
PDF Number: 89-1460
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral MAP

Cell and Symmetry Information

System: triclinic **Space Group:** P-1 (no. 2)
a: 8.1796 **b:** 12.8747 **c:** 14.172
a: 93.134 **b:** 115.885 **g:** 91.236
Density (Dx): 2.760 **Z:** 8

Instrument Information

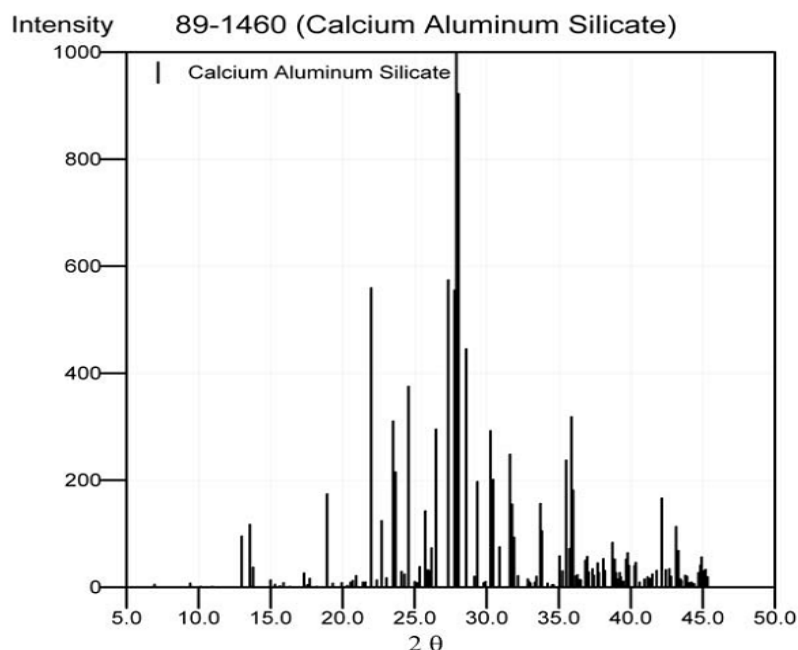
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **l type:** peak heights
I/I_{cor}: 0.54
Analysis: wt.%: SiO₂ 45.67, Al₂O₃ 36.88, CaO 11.90, Cr₂O₃ 3.64 minor NiO, ZnO

Comments and Additional Information

ICSD Number: 086318
Temperature factor: ATF
Source: Specimen from Monte Somma, Italy.
Pattern: See PDF 75-1587.

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()
Structure: Angel, R.J., Carpenter, M.A., Finger, L.W. *Am. Mineral.* **75** 150 (1990)

Peak Data

Продовження додатка Б.2

Card Information

Names: Calcium Phosphate Hydroxide Hydrate
 Brushite
Formula: $\text{Ca P O}_3 (\text{O H})_2 \text{H}_2 \text{O}$
PDF Number: 11-293
Quality: unknown
Subfiles: inorganic mineral FOR PHR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** Ia (no. 9)
a: 5.837 **b:** 15.192 **c:** 6.265
b: 116.47
Density (Dm): 2.300 **Density (Dx):** 2.257 **Z:** 4

Instrument Information

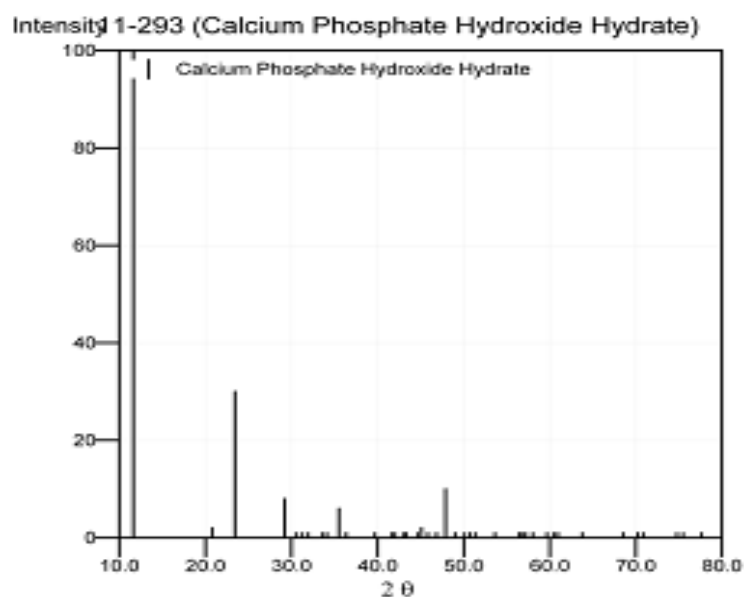
Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418 **Filter:** Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Optical: A=1.54, B=1.544, Q=1.552, Sign=+, 2V=59-65 degrees
Colour: Light yellow
Source: Specimen from Pig Hole cave, Giles County, Virginia, USA.
General: Pattern similar to gypsum.
Analysis: Analysis (wt.%): CaO 31.9, P2 O5 40.5, H2 O 27.5.
General: Intensities affected by preferred orientation.
Pattern: See ICSD 16132 (PDF 72-713).

Literature References

General: Murray, Dietrich. *Am. Mineral.* **41** 616 (1956)
Unit Cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.* ()
Optical: Murray, Dietrich. *Am. Mineral.* **41** 616 (1956)

Peak Data

Card Information

Names: Calcium Carbonate
 Calcite
Formula: Ca (C O₃)
PDF Number: 86-2342
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral MAP PHR

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral **Space Group:** R-3c (no. 167)
a: 4.97800 **c:** 17.46200
Density (Dx): 2.661 **Z:** 6

Instrument Information

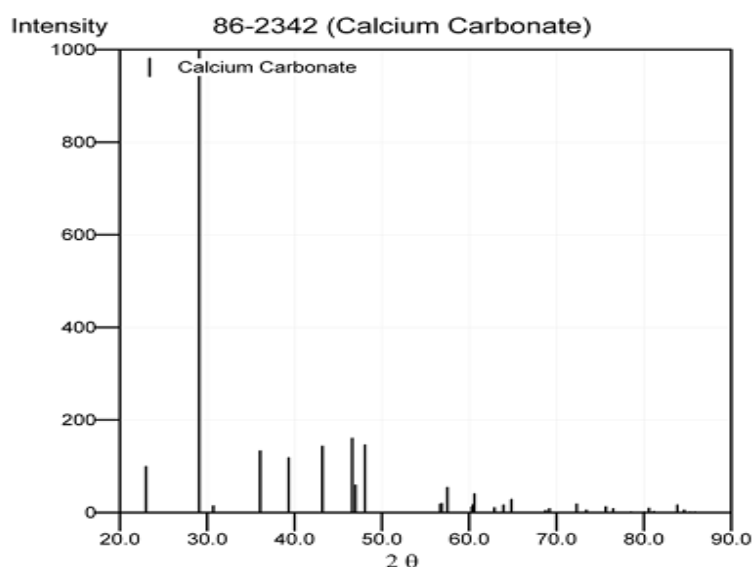
Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 2.72

Comments and Additional Information

ICSD Number: 040115
Temperature factor: ATF
RM REM M Also rigid body refinement of CO₃-group (R=0.052).
RM REM TEM 1023.
Source: Specimen from Guam (cement infilling in a mollusk shell).
Pattern: See PDF 86-2343.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Markgraf, S.A., Reeder, R.J. *Am. Mineral.* **70** 590 (1985)

Peak Data

Card Information

Names: Calcium Sulfate Hydrate
 Gypsum
Formula: $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$
PDF Number: 74-1433
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral COR MAP

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** I2/c (no. 0)
a: 5.67900 **b:** 15.20200 **c:** 6.52200
b: 118.430
Density (Dx): 2.309 **Z:** 4

Instrument Information

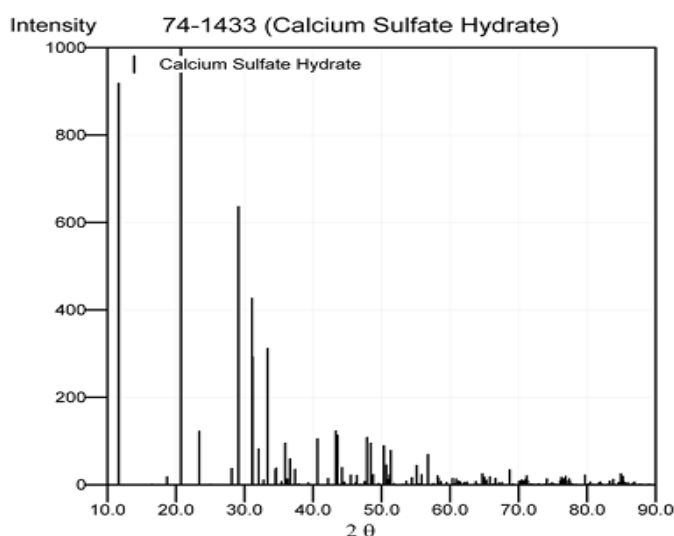
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 1.68

Comments and Additional Information

ICSD Number: 027221
SD ICSD SG: I12/C1 IT # is: 15 SG short form: I2/c
Temperature factor: ATF
RM REM TEM 294.
RM REM M PDF 6-46, 33-311 (setting C2/c).
RM REM B Space group given by author: I12/a1.
Source: Specimen from Hampshire, England, UK.
Pattern: See PDF 70-982, PDF 70-983, PDF 70-984, PDF 72-596, PDF 74-1904 and PDF 74-1905.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Pedersen, B.F., Semmingsen, D. *Acta Crystallogr., Sec. B* **38** 1074 (1982)

Peak Data

Card Information

Names: Potassium Hydroxide
Formula: K O H
PDF Number: 15-890
Quality: calculated
Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm3m (no. 225)
a: 5.79
Density (Dx): 1.920 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: **Wavelength:**
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated **I type:** integrated intensities

Comments and Additional Information

Temperature: Pattern taken at 300 C.

Literature References

General: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25* **4** 66 (1966)
Unit Cell: Teichert, Klemm. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **243** 138 (1939)

Peak Data**PeakList**

h	k	l	d	I
1	1	1	3.3400	25
2	0	0	2.8950	100
2	2	0	2.0470	55
3	1	1	1.7450	10
2	2	2	1.6710	16
4	0	0	1.4475	6
3	3	1	1.3283	4
4	2	0	1.2947	16
4	2	2	1.1819	10
5	1	1	1.1143	4
4	4	0	1.0235	4
5	3	1	0.9787	4
6	0	0	0.9650	8
6	2	0	0.9155	6
5	3	3	0.8830	2
6	2	2	0.8729	6
4	4	4	0.8357	2
5	5	1	0.8108	4
6	4	0	0.8029	6

Card Information

Names: Phosphorus Oxide
Formula: P_2O_5
PDF Number: 87-952
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy MAP

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic **Space Group:** Fdd2 (no. 43)
a: 16.31400 **b:** 8.11500 **c:** 5.26500
Density (Dx): 2.705 **Z:** 8

Instrument Information

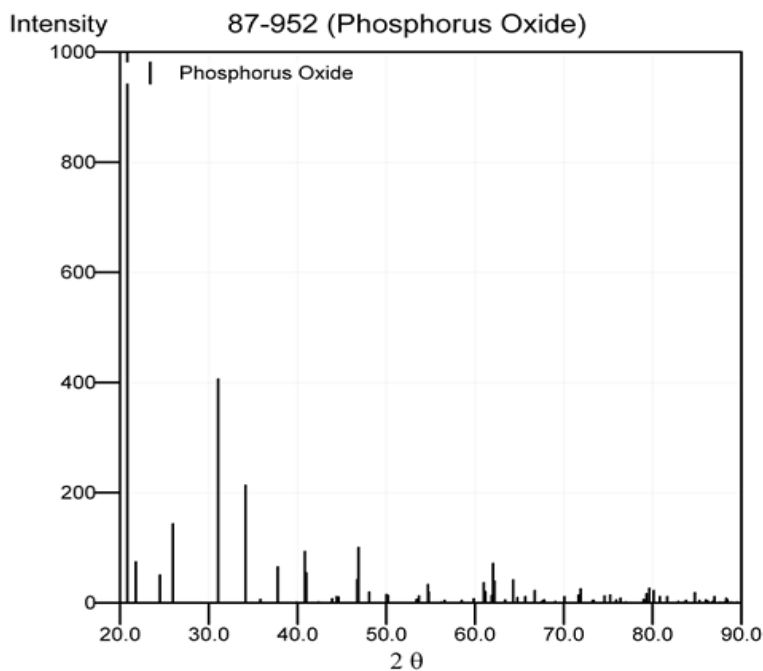
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **l type:** peak heights
I/I_{cor}: 3.21

Comments and Additional Information

ICSD Number: 082688
Temperature factor: ATF
RM REM TEM 295.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Arbib, E.H., Elouadi, B., Chaminade, J.P., Darriet, J. *J. Solid State Chem.* **127** 350 (1996)

Peak Data

Card Information

Names: Ammonium Sulfate
Mascagnite, syn
Formula: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
PDF Number: 40-660
Quality: indexed
Subfiles: inorganic mineral EDU

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic **Space Group:** Pna21 (no. 33)
a: 7.782 **b:** 10.639 **c:** 5.993
Z: 4

Instrument Information

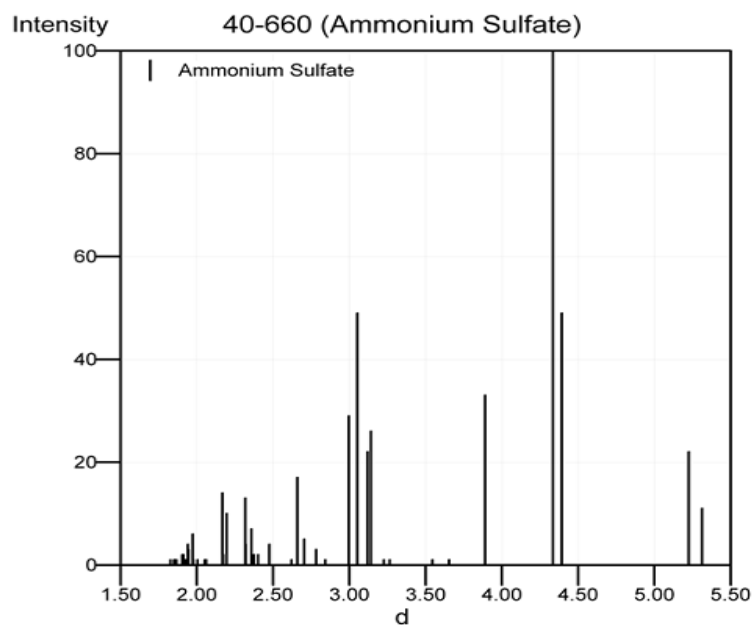
Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.542 **Filter:** Graph
Instrument(d): diffractometer
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

General: Reflections below $d=2.6214$ are calculated.
Temperature: Pattern taken at 293 K.
General: Transforms to this, the paraelectric phase at 223 K.
Pattern: To replace 1-363, 8-77 and 10-343.
Optical: A=1.5209, B=1.5230, Q=1.5394, Sign=+, 2V=52 degrees

Literature References

General: Ahmed, S., Shamah, A., Kamel, R., Badr, Y. *Phys. Status Solidi A* **99**
131 (1987)
Optical: Winchell. *Elements of Optical Mineralogy* ()

Peak Data

Card Information

Names: Copper Sulfide
 Covellite
Formula: Cu S
PDF Number: 65-3928
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy MAP

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P63/mmc (no. 194)
a: 3.76800 **c:** 16.27000
Z: 6

Instrument Information

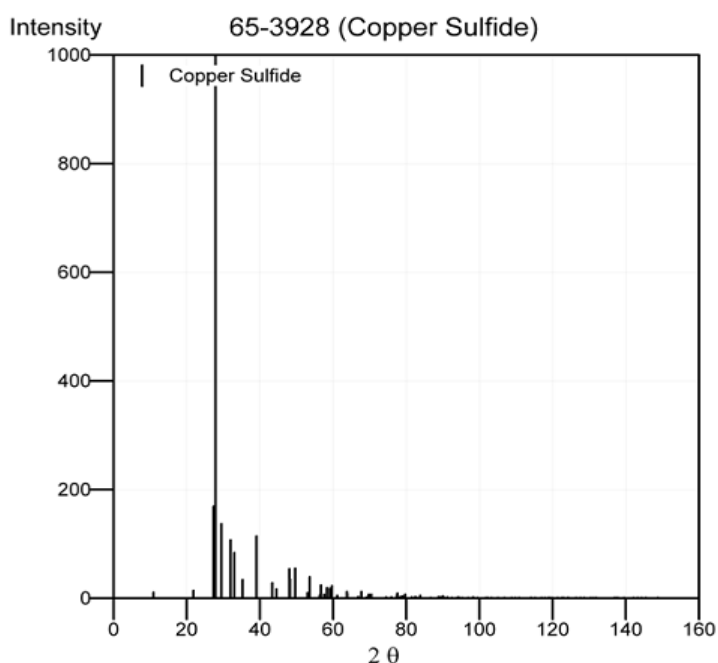
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 0.53

Comments and Additional Information

MC N 855269 7701
Temperature factor: IU=Cu,S
Source: Specimen from Kosaka mine, Akita Prefecture, Japan.

Literature References

General: Calculated from NIST using POWD-12++ ()
Structure: Y.Takeuchi, Y.Kudoh & G.Sato *Z. Kristallogr.* **173** 119-1 (1985)

Peak Data

Card Information

Names: beta-Copper Sulfide
chalcocite
Formula: Cu_2S
PDF Number: 26-1116
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy COR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal Space Group: P63/mmc (no. 194)
a: 3.961 c: 6.722
Density (Dx): 5.786 Z: 2

Instrument Information

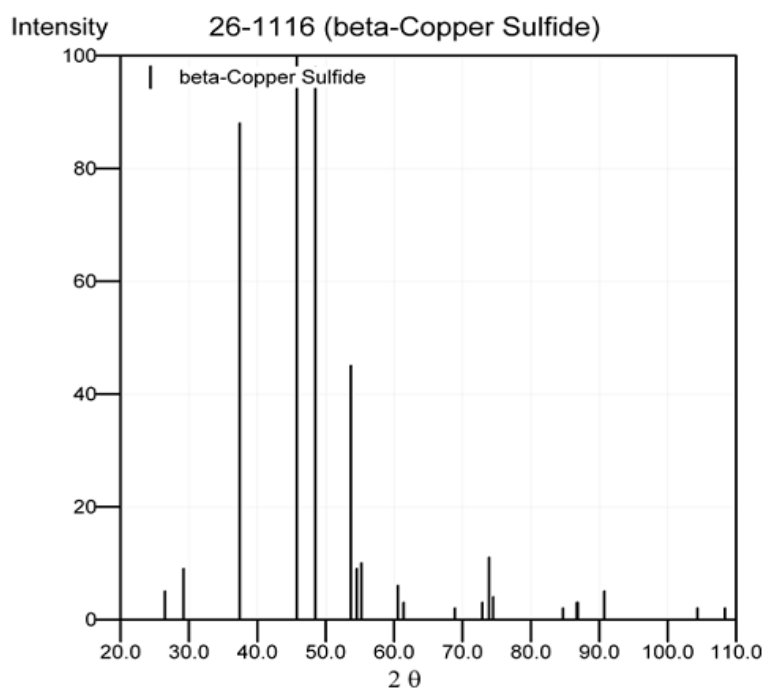
Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54050
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated I type: peak heights

Comments and Additional Information

Pattern: To replace 24-57.

Literature References

General: Smith, D. et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. *ICDD Grant-in-Aid* (1973)
Unit Cell: Sadanaga, R. et al. *Mineral. J.* 4 275 (1965)

Peak Data

Card Information

Names: Sodium Aluminum Sulfide
Formula: Na Al S₂
PDF Number: 34-1373
Quality: unknown
Subfiles: inorganic alloy CP COR

Cell and Symmetry Information

System: unknown

Instrument Information

Radiation:		Wavelength:	
Instrument(d):	diffractometer	Standard:	NaCl
Instrument(l):	diffractometer	I type:	unknown

Comments and Additional Information

Preparation: Powders of Na and Al sulfides were mixed and hot pressed in a graphite dye, followed by regrinding and repressing.

Literature References

General: Hellstrom, E., Huggins. *Mater. Res. Bull.* **14** 881 (1979)

Peak Data**PeakList**

h	k	l	d	I
-	-	-	6.6700	15
-	-	-	3.5840	20
-	-	-	3.3400	95
-	-	-	2.9870	50
-	-	-	2.6110	100
-	-	-	2.5020	25
-	-	-	1.8360	40
-	-	-	1.8010	40
-	-	-	1.5830	15

Card Information

Names: Zinc Sulfide
 Sphalerite, syn
Formula: Zn S
PDF Number: 79-43
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy MAP COR

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** F-43m (no. 216)
a: 5.31800
Density (Dx): 4.302 **Z:** 4

Instrument Information

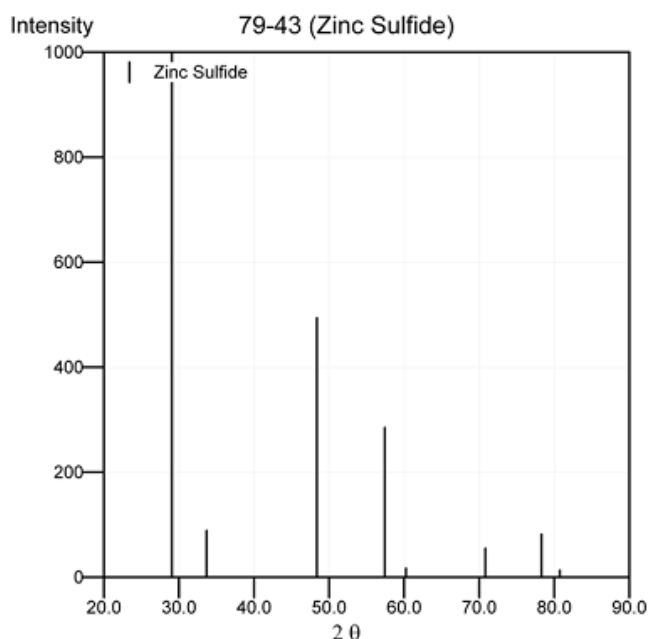
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 8.44

Comments and Additional Information

ICSD Number: 041985
RM REM THE.
RM REM M LMTO-method (linearized muffin-tin orbitals).
RM REM M a(experimental)=5.409.
RM REM M PDF 5-566.
TT No R value given.
TT At least one TF missing.

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()
Structure: Agrawal, B.K., Yadav, P.S., Agrawal, S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** 14881 (1994)

Peak Data

Card Information

Names: Iron Sulfide
 Marcasite
Formula: Fe S₂
PDF Number: 37-475
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy CP FOR EDU COR

Cell and Symmetry Information

System:	orthorhombic	Space Group:	Pnmn (no. 58)
a:	4.443	b:	5.424
c:		d:	3.3865
Density (Dm):	4.890	Density (Dx):	4.882
		Z:	2

Instrument Information

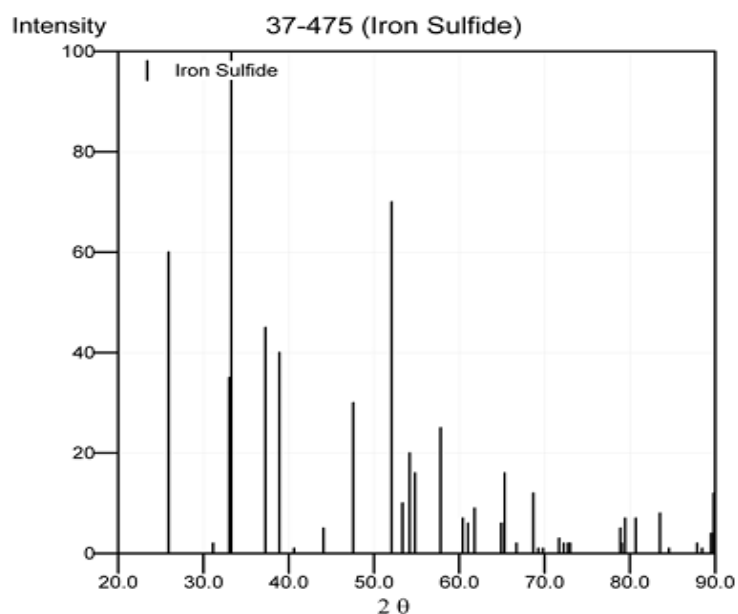
Radiation:	CuKα	Wavelength:	1.54178	Filter:	Graph
Instrument(d):	diffractometer	Standard:	Si		
Instrument(l):	diffractometer	I type:	peak heights		

Comments and Additional Information

Source: Specimen from Mt. Pleasant, Indiana, USA.
Colour: Grayish yellow metallic
Analysis: Microprobe analysis, average of six (wt.%): Fe 53.1, S 46.8.
Pattern: To replace 3-799.
Pattern: Validated by calculated pattern 24-74.
Pattern: See ICSD 26756 (PDF 74-1051).

Literature References

General: Keller, L., Rask, J., Buseck, P., ArizonaState Univ., Tempe, AZ, USA.
ICDD Grant-in-Aid (1986)

Peak Data

Card Information

Names: Nickel Sulfide
Formula: Ni S
PDF Number: 65-395
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy MAP

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P63/mmc (no. 194)
a: 3.44800 **c:** 5.35900
Z: 2

Instrument Information

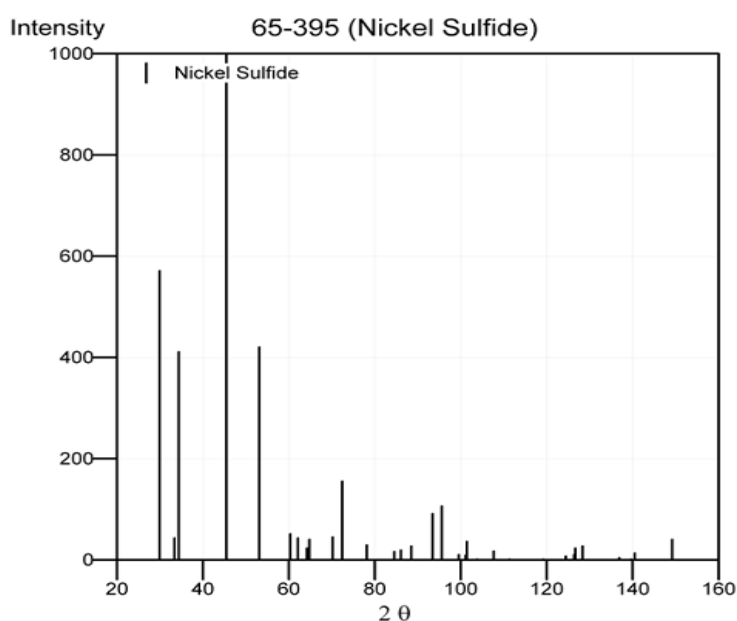
Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 4.45

Comments and Additional Information

MC N 24053 22365
Temperature factor: No TF given for entry, B=1.0 assumed
Analysis: 49.7 at.% Ni, 50.3 at.% S.

Literature References

General: Calculated from NIST using POWD-12++ ()
Structure: S.N.Black, D.A.Jefferson & P.Henderson *J. Solid State Chem.* **53** 76-86 (1984)

Peak Data

Card Information

Names: Iron Sulfide
Marcasite
Formula: Fe S₂
PDF Number: 74-1051
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy MAP COR

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic Space Group: Pnmm (no. 58)
a: 4.43600 b: 5.41400 c: 3.38100
Density (Dx): 4.906 Z: 2

Instrument Information

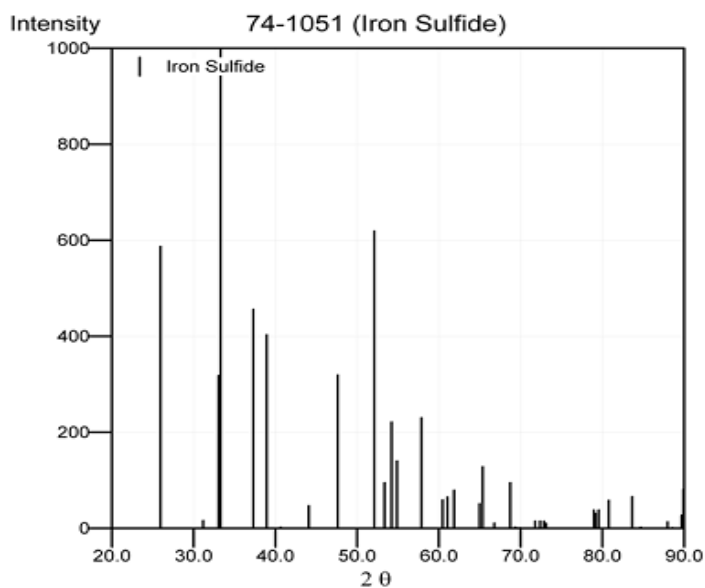
Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
Instrument(l): calculated I type: peak heights
I/I_{cor}: 2.30

Comments and Additional Information

ICSD Number: 026756
RM: PICT.
TT: No R value given.
TT: At least one TF missing.
Source: Specimen from Joplin district, Missouri, USA.
TT: Calc. density unusual but tolerable.
Pattern: See PDF 37-475.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Buerger, M.J. Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. **97** 504 (1937)

Peak Data

Card Information

Names: Chromium Sulfide
Formula: Cr₅S₆
PDF Number: 10-345
Quality: indexed
Subfiles: inorganic alloy COR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P-31c (no. 163)
a: 5.982 **c:** 11.509
Density (Dx): 4.211 **Z:** 2

Instrument Information

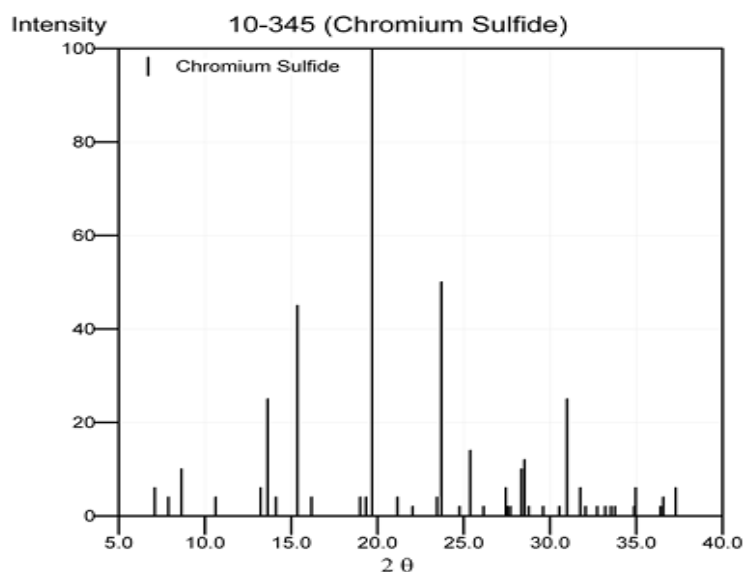
Radiation: MoKα **Wavelength:** 0.709 **Filter:** Zr
Instrument(d): unknown
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Colour: Black
General: Homogeneity range narrow. Ferrimagnetic below 28 C.
General: A partly disordered structure intermediate between the NiAs and Cd(OH)₂ type.
Lines: Plus 28 additional reflections to 0.718.
Pattern: See ICSD 1-6719 (PDF 72-1222).

Literature References

General: Jellinek. *Acta Crystallogr.* **10** 620 (1957)

Peak Data

Note : Wavelength of 0.709 Å used.

Додаток В

Спектри рентгенівського мікроаналізу зразків ОСВ і фосфогіпсу

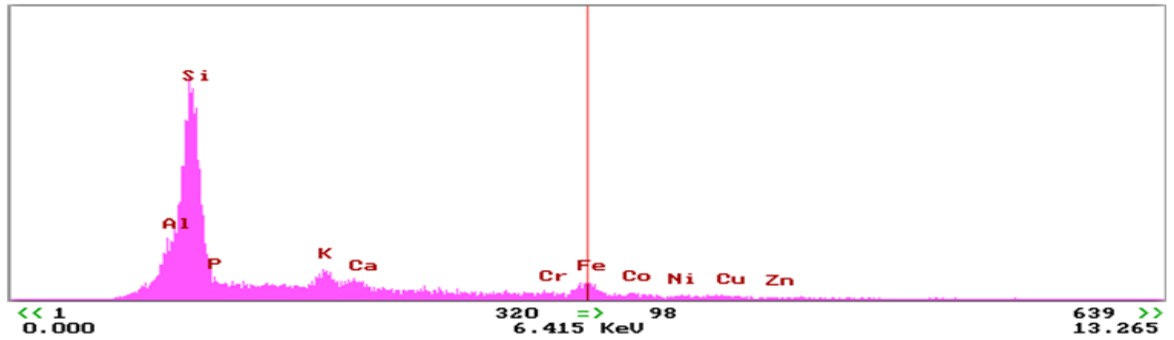


Рисунок В.1 – Спектр рентгенівського мікроаналізу із зазначенням виявлених елементів у зразку надлишкового активного мулу

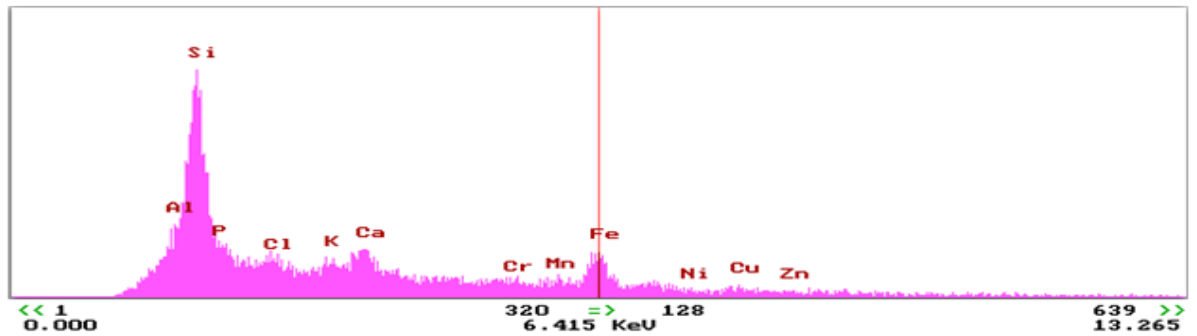


Рисунок В.2 – Спектр рентгенівського мікроаналізу із зазначенням виявлених елементів у зразку осадів стічних вод відібраного на глибині 0 - 20 см на мулової карті

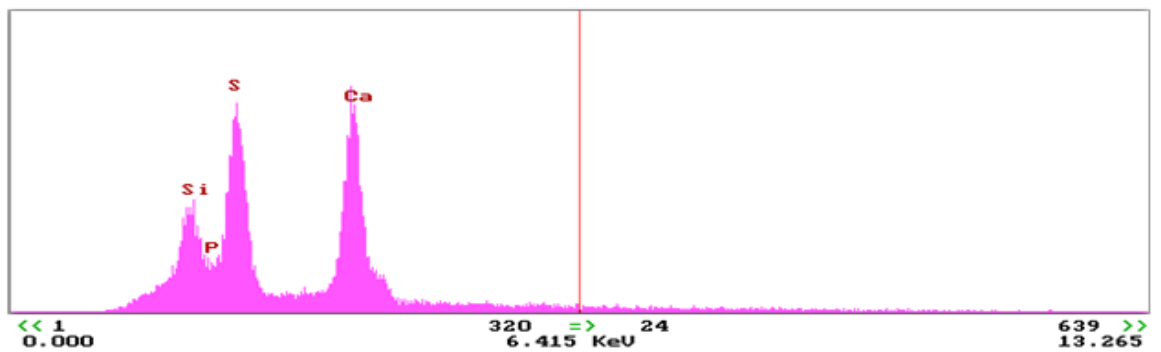


Рисунок В.3 – Спектр рентгенівського мікроаналізу із зазначенням виявлених елементів у зразку фосфогіпсу

Коротка інформація про метод рентгенівського мікроаналізу

Прилад дозволяє візуалізувати поверхню зразка в широкому діапазоні збільшень із розділенням близько 5 нм і отримувати дані про елементний склад з аналізу характеристичних рентгенівських спектрів, збуджуваних електронним зондом.

У режимі отримання зображення у вторинних електронах прискорювальна напруга становила 5 кВ. Діапазон регулювання прискорювальної напруги – 0,5¼ 40 кВ. Діапазон регулювання струму зонда на об'єкті – $10^{-5¼}$ 10^{-12} А. Роздільна здатність у вторинних електронах – $5 \cdot 10^{-9}$ м. Діапазон збільшень – 5¼ 300000^x. Максимальний діаметр об'єктів – $150 \cdot 10^{-3}$ м.

Для визначення якісного і кількісного елементного складу зразка з мінімальною локальністю близько $1 \cdot 10^{-6}$ м³ і чутливістю $10^{10¼} 10^{-15}$ г ($60,256 \cdot 10^{-15}$) в діапазоні елементів від Mg (Z = 12) до U (Z = 92) точність локального мікроаналізу не гірша 1–2 %.

Мікроаналіз виконувався з використанням енергодисперсного спектрометра EDX (ЕДАР). Напівпровідниковий Si(Li) детектор мав розділення за енергією, що дорівнює 215 еВ. Прискорювальна напруга для електронного зонда встановлювалася $U_{\text{пр}} = 20$ кВ при струмі зонда $I = 3$ нА. Час набору спектра в кожній точці – 100 с. Електронне збільшення і розмірний маркер зазначені на інформаційному рядку під кожним зображенням.

Для калібрувань при кількісному аналізі використовували штатні еталонні зразки. Обробка спектрометричної інформації, виконання необхідних калібрувальних вимірів, розшифрування характеристичних рентгенівських спектрів і кількісний аналіз проводилися за допомогою програмного забезпечення системи мікроаналізу. Процедура розрахунку складу зразка ґрунтується на класичній схемі ZAF-корекції матричних ефектів методом зовнішнього еталона.

Додаток Г

Технічні характеристики фотометричного вимірювання

Коротка інформація про фотоколориметр КФК-3-01

Фотометр фотоелектричний розроблений на сучасній елементній базі, має високі техніко-експлуатаційні характеристики і призначений для виконання хімічних і клінічних аналізів розчинів. Також призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання, оптичної густини прозорих рідинних розчинів та швидкості її зміни і для визначення концентрації розчинів. Фотометр дозволяє збільшити порівняно з фотометром КФК-3 продуктивність вимірювань у 5 разів та економити реактиви у 3 рази за рахунок:

- побудови градуювальної характеристики за калібрувальними пробами від однієї до шести;
- вимірювання активності ферментів у кінетиці з автоматичним пошуком лінійної ділянки ферментної реакції з подальшим переглядом і роздруком калібрувальних вимірюваних графіків;
- застосування блока із 6 кювет меншого об'єму (у 3 рази) для градуювання виміру. Цей фотометр реалізує діалог з оператором і здійснює розшифрування помилок із відображенням їх на цифробуквеному рідинно-кристалічному індикаторі. Відрізняється малою похибкою виміру і високим спектральним розділенням. Застосування дифракційних ґрат і мікропроцесорної системи забезпечує широкий і безперервний спектральний діапазон.

Технічні характеристики:

- діапазон довжин хвиль – 315–990 нм;
- діапазон вимірювання:
 - коефіцієнт пропускання – 0,1–100 %;
 - оптична густина – 3–0 D;
 - концентрація – 0,001–9999 од. конц.;

Продовження додатка Г

- ширина спектрального інтервалу, що виділяється, – 5–7 нм;
- джерело живлення мережі – 220 В;
- габаритні розміри фотометра – 500x360x165 мм;
- основна абсолютна похибка установавання довжини хвилі – не більше 3 нм;
- основна абсолютна похибка фотометра при вимірюванні коефіцієнта пропускання – $\pm 0,5 \%$;
- середнє квадратичне відхилення випадкової складової основної абсолютної похибки фотометра – не більше 0,15 %.

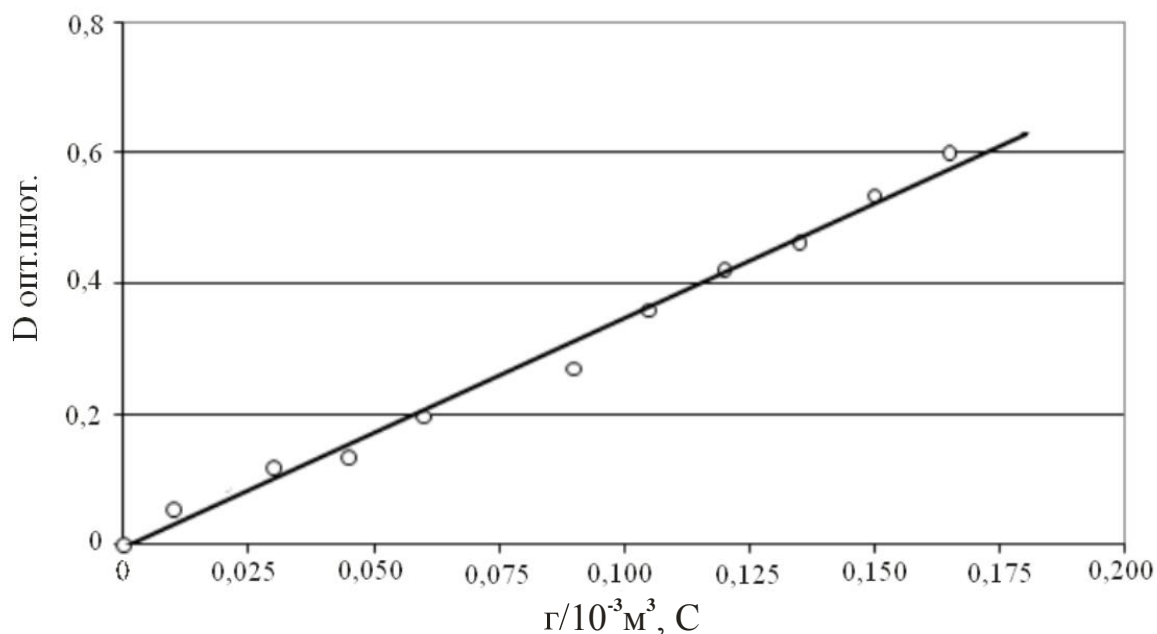


Рисунок Г.1 – Градувальний графік фотокolorиметричного визначення загального азоту (N)

Додаток Д

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу

Таблиця Д.1– Елементний склад та оцінні значення концентрацій (%)

Номер	Елемент	Концентрація
12	Mg	*0,001
14	Si	*0,002
15	P	*0,010
16	S	*0,349
20	Ca	*99,506
26	Fe	0,010
28	Ni	0,001
29	Cu	0,003

* При дослідженні легких елементів великий вплив на спектр робить атмосфера, тому камеру із зразком необхідно заповнювати гелієм. Оскільки робота проводилася з використанням азоту, то результати аналізу за легкими елементами не коректні і не враховуються.

Коротка інформація про спектрометр ElvaX

Спектрометр ElvaX дає можливість оперативного неруйнівного експресного якісного та кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу матеріалів довільної форми (металевих сплавів, порошків, рідин, відкладень на фільтрувальних елементах, біопроб, продуктів харчування) без попередньої пробопідготовки на усіх етапах лабораторного дослідження на вміст хімічних елементів від Na (атомний номер $Z = 11$) до U ($Z = 92$) в широкому діапазоні концентрацій.

Точність визначення масових часток металів не гірше 0,1 %. Границі виявлення домішок важких металів у легкій матриці не гірше 1 ppm.

Таблиця Д.2 – Параметри знімання

Вид завдання	Легка	Звичайна
Напруження	10 кВ	40 кВ
Час набору	60 с	60 с
Фільтр первинного випромінювання	Без фільтра	Ti (400 мкм)

Використання легкого завдання було обумовлене можливістю наявності в зразках елементів як із низькими, так і з високими енергіями характеристичного випромінювання.

Пробопідготовка: усі вимірювання були проведені на порошкових зразках у кюветах об'ємом $\sim 30 \text{ см}^3$ без попередньої підготовки.

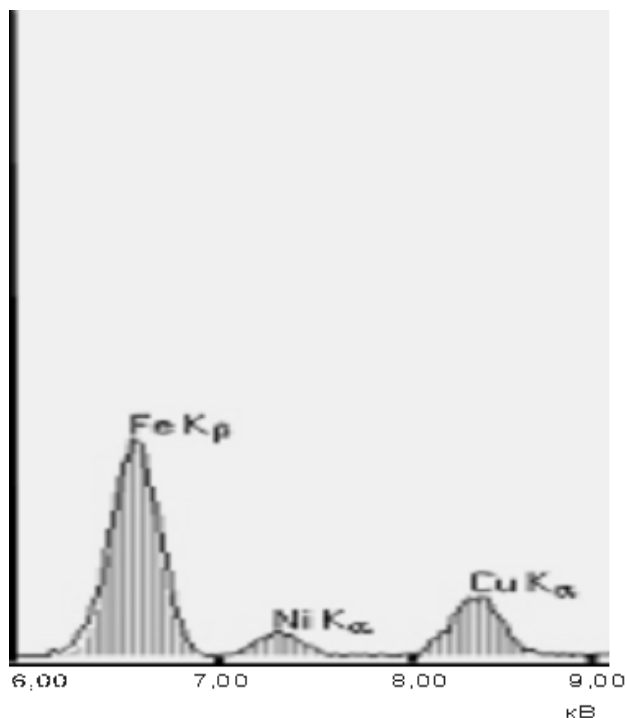


Рисунок Д.1 – Частина спектру легкої матриці фосфогіпсу

Додаток Е.1

Методика проведення експерименту з визначення рухомих форм важких металів в ОСВ

Методика експерименту полягала в такому:

1. Пробу висушеного ОСВ масою 10 г поміщали в конічну колбу місткістю $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, доливали $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ ацетатно-амонійного буферного розчину з $pH = 4,8$. Цей екстрагент прийнятий агрохімічною службою для витягання доступних рослинам мікроелементів і служить для оцінки забезпеченості ґрунтів цими елементами.

2. Суспензію збовтували 1 годину (або можна настоювати впродовж 1 доби). Витяжки фільтрували через сухий складчастий фільтр "біла стрічка", по можливості не переносячи осад на фільтр. До осаду, що залишився в колбі, доливали ще $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ ацетатно-амонійного буфера і екстрагування повторювали. Повторно фільтрували в ту саму колбу, переносячи на фільтр максимальну кількість осаду.

3. Потім здійснювали вимірювання залишкової концентрації іонів металів у витяжці. Одночасно проводили холостий аналіз, включаючи усі його стадії, крім узяття проб ОСВ. У отриманому фільтраті визначали елементи атомно-абсорбційним методом.

Приготування ацетатно-амонійного буферного розчину

Буферний розчин з $pH = 4,8$: для приготування $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ цього розчину брали $10,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 98 % оцтової кислоти (CH_3COOH) та $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 25 % розчину аміаку (NH_4OH), вимірювали ареометром густину оцтової кислоти та аміаку і за таблицями довідників знаходили їх масові частки у вагових відсотках.

Якщо знайдені значення масових часток відрізнялися від вищезгаданих, об'єми реактивів, необхідні для приготування буферних розчинів, обчислювали за формулою [159]:

$$V_2 = V_1 \frac{c_1 \cdot d_1}{c_2 \cdot d_2}, \quad (\text{Е.1.1})$$

де V_2 – шуканий об'єм реактиву, м³;

V_1 – необхідний об'єм реактиву, м³;

c_1 – необхідна масова частка речовини, ваг. %;

c_2 – знайдена масова частка речовини, ваг. %;

d_1 – густина заданої масової частки речовини, г/м³;

d_2 – густина, що відповідає знайденій масовій частці речовини, г/м³.

Визначені об'єми оцтової кислоти та аміаку доливали до $5 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ м³ бідистильованої води і доводили до мітки.

Додаток Е.2

Атомно-абсорбційний метод. Калібрувальні графіки

Методика

Калибровочные точки

Количество калибровочных р-ров.. 2-4

Единицы измерениямг/л

Количество параллельных4

Время замера, с10

Задержка измерения, с 0

Режим работы Графит

Пробы

Единицы измерения.....мкг/г

Количество параллельных..... 4

Время замера, с10

Задержка измерения, с0

Элемент : Zn Цинк

Параметры работы

Коррекция по ДДС Отключена

Длина волны, нм 357.9

Показания монохроматора, нм .. 357.7

Аналоговый сигнал Пик

Ручной выбор максимума..... Отключен

Напряжение ФЭУ, кВ..... 75.00

Ток лампы, мА 45.00

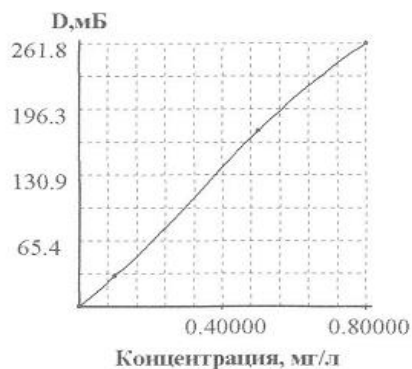
Щель, нм 0.40

формула расчета: $C = -0.0000079 D^2 + 0.0035329 D$
 $D_0 = 39.66$ мБ

КАЛИБРОВОЧНЫЕ ТОЧКИ

№ п/п	Концентр. , мг/л	Опт. плотн. , мБ	СКО, %
1	0.1000000	30.1574	0.00
2	0.5000000	174.7063	0.00
3	0.8000000	261.7529	0.00

КАЛИБРОВОЧНЫЙ ГРАФИК



Елемент : Fe Железо

Параметры работы

Коррекция по ДДС	Отключена	Ручной выбор максимума.....	Отключен
Длина волны, нм.....	248.3	Напряжение ФЭУ, кВ.....	900.00
Показания монохроматора, нм ..	248.3	Ток лампы, мА	12.00
Аналоговый сигнал	Пик	Щель, нм	0.10

Формула расчета: $C = 0.0000746 D^2 + 0.0161891 D - 0.0042662$

$D_0 = 0.83$ мБ

КАЛИБРОВочНЫЕ ТОЧКИ

№ п/п	Концентр. , мг/л	Опт. плотн. , мБ	СКО, %
1	0.1000000	7.0777	0.00
2	0.5000000	26.7265	0.00
3	1.00000	50.7305	0.00
4	5.00000	172.3261	0.00

КАЛИБРОВочный ГРАФИК



Елемент : Cu Медь

Параметры работы

Коррекция по ДДС	Отключена	Ручной выбор максимума.....	Отключен
Длина волны, нм	324.7	Напряжение ФЭУ, кВ.....	1.10
Показания монохроматора, нм ..	324.9	Ток лампы, мА	4.00
Аналоговый сигнал	Пик	Щель, нм	0.10

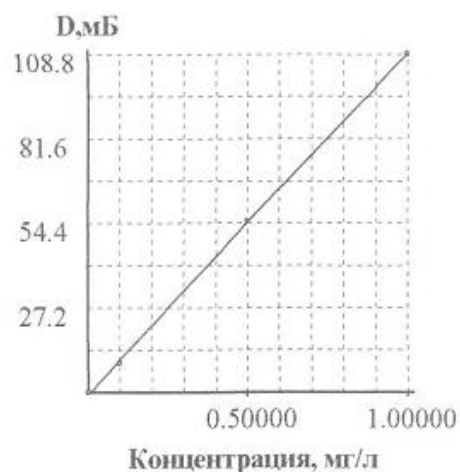
Формула расчета: $C = 0.0000019 D^2 + 0.0089240 D + 0.0065611$

$D_0 = 0.61$ мБ

КАЛИБРОВОЧНЫЕ ТОЧКИ

№ п/п	Концентр. , мг/л	Опт. плотн. , мБ	СКО, %
1	0.1000000	9.4783	0.00
2	0.5000000	54.9671	0.00
3	1.00000	108.7606	0.00

КАЛИБРОВОЧНЫЙ ГРАФИК



Елемент : Cr Хром

Параметры работы

Коррекция по ДДС Отключена

Ручной выбор максимума..... Отключен

Длина волны, нм 357.9

Напряжение ФЭУ, кВ..... 900.00

Показания монохроматора, нм .. 357.9

Ток лампы, мА 12.00

Аналоговый сигнал Пик

Щель, нм 0.10

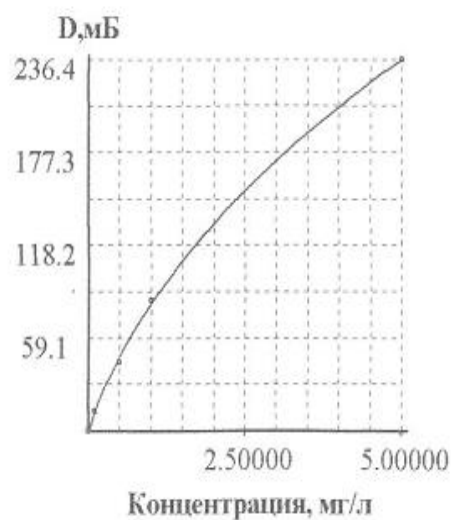
Формула расчета: $C = 0.0000573 D^2 + 0.0075625 D + 0.0105436$

$D_0 = 1.87$ мБ

КАЛИБРОВочНЫЕ ТОЧКИ

№ п/п	Концентр., мг/л	Опт. плотн., мБ	СКО, %
1	0.100000	12.2315	0.00
2	0.500000	43.5511	0.00
3	1.00000	82.9206	0.00
4	5.00000	236.3585	0.00

КАЛИБРОВочный ГРАФИК



Елемент : Рb Свинец

Параметры работы

Коррекция по ДДС Отключена

Ручной выбор максимума..... Отключен

Длина волны, нм 193.7

Напряжение ФЭУ, кВ..... 15.00

Показания монохроматора, нм .. 197.2

Ток лампы, мА 10.20

Аналоговый сигнал Пик

Щель, нм 0.30

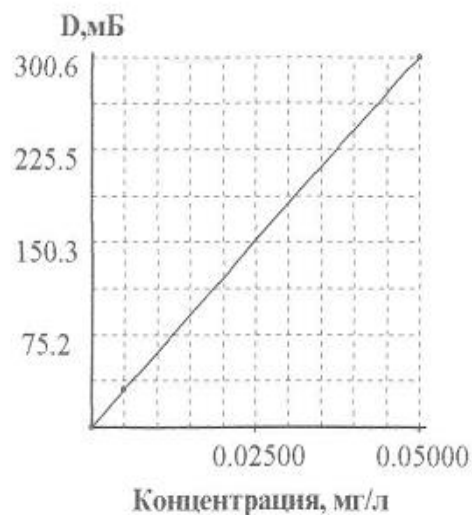
Формула расчета: $C=+0.0001629 D$

$D_0 = 2.30$ мБ

КАЛИБРОВОЧНЫЕ ТОЧКИ

№ п/п	Концентр. , мг/л	Опт. плотн. , мБ	СКО, %
1	0.00500	30.6266	0.00
2	0.0500000	300.6146	0.00

КАЛИБРОВОЧНЫЙ ГРАФИК



Елемент : Ni Никель

Параметры работы

Коррекция по ДДС Отключена

Ручной выбор максимума..... Отключен

Длина волны, нм 324.7

Напряжение ФЭУ, кВ..... 15.00

Показания монохроматора, нм .. 197.2

Ток лампы, мА 10.20

Аналоговый сигнал Пик

Щель, нм 0.30

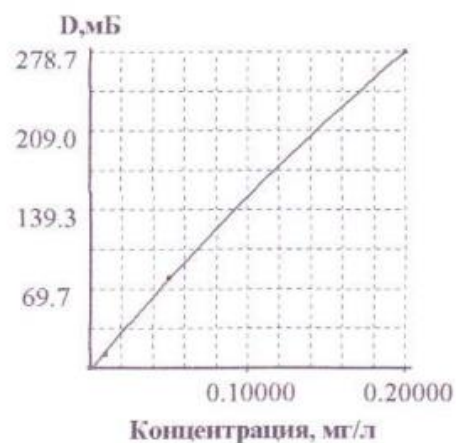
Формула расчета: $C = 0.0000005 D^2 + 0.0005846 D + 0.0013896$

$D_0 = 14.85$ мБ

КАЛИБРОВОЧНЫЕ ТОЧКИ

№ п/п	Концентр. , мг/л	Опт. плотн. , мБ	СКО, %
1	0.0100000	11.7066	0.00
2	0.0500000	78.8428	0.00
3	0.2000000	278.6693	0.00

КАЛИБРОВОЧНЫЙ ГРАФИК



Додаток Е.3

Експериментальні дані з вивчення процесу осадження біогенним сірководнем важких металів у сульфідній фракції

Таблиця Е.3.1 – Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ при дозі фосфогіпсу $10 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$

Найменування показника	Співвідношення фосфогіпс : ОСВ 1:100				ЕБЗ, %
	Концентрація ВМ в ОСВ, $10^{-3} \text{ г} / \text{ кг}$ сухої маси (усереднене значення)				
	до обробки	СКВ, %	після обробки	СКВ, %	
Цинк (Zn^{2+})	0,39361	4,65	0,11842	5,15	69,92
Залізо загальне ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	0,33528	2,28	0,13860	1,27	55,75
Свинець	0,01180	0,42	0,00602	3,59	48,95
Нікель	0,02233	3,74	0,01061	1,37	52,45
Мідь (Cu^{2+})	0,13289	5,64	0,06057	2,42	54,42
Хром	0,04488	0,45	0,02284	2,51	49,11

Таблиця Е.3.2 – Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ при дозі фосфогіпсу $12 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$

Найменування показника	Співвідношення фосфогіпс : ОСВ 1,2:100				ЕБЗ, %
	Концентрація ВМ в ОСВ, $10^{-3} \text{ г} / \text{ кг}$ сухої маси (усереднене значення)				
	до обробки	СКВ, %	після обробки	СКВ, %	
Цинк (Zn^{2+})	0,42159	5,01	0,11743	4,13	72,15
Залізо загальне ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	0,32410	2,48	0,12641	1,27	61,00
Свинець	0,01281	1,72	0,00533	3,69	58,41
Нікель	0,03263	5,23	0,01032	2,13	68,35
Мідь (Cu^{2+})	0,13587	5,42	0,05023	2,13	63,77
Хром	0,04388	0,48	0,01584	2,53	63,90

Продовження додатка Е.3

Таблиця Е.3.3 – Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ при дозі фосфогіпсу $14 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$

Найменування показника	Співвідношення фосфогіпс : ОСВ 1,4:100				ЕБЗ, %
	Концентрація ВМ в ОСВ, $10^{-3} \text{ г} / \text{ кг}$ сухої маси (усереднене значення)				
	до обробки	СКВ, %	після обробки	СКВ, %	
Цинк (Zn^{2+})	0,42361	4,65	0,11742	5,34	85,17
Залізо загальне ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	0,32528	2,43	0,13541	1,34	73,85
Свинець	0,01252	1,98	0,00319	3,65	74,55
Нікель	0,03963	5,12	0,01021	2,06	74,22
Мідь (Cu^{2+})	0,14687	4,73	0,04023	2,64	72,61
Хром	0,04184	0,52	0,01204	2,50	71,22

Таблиця Е.3.4 – Нижня межа ефективності біосульфідного знешкодження ОСВ при дозі фосфогіпсу $16 \text{ г}/10^{-3} \text{ м}^3$

Найменування показника	Соотношение фосфогипс : ОСВ 1,6:100				ЕБЗ, %
	Концентрація ВМ в ОСВ, $10^{-3} \text{ г} / \text{ кг}$ сухої маси (усереднене значення)				
	до обробки	СКВ, %	після обробки	СКВ, %	
Цинк (Zn^{2+})	0,41361	4,67	0,11052	5,15	73,28
Залізо загальне ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	0,35528	2,47	0,10420	1,24	70,67
Свинець	0,01197	1,43	0,00349	3,54	70,88
Нікель	0,03714	5,10	0,01050	2,17	71,73
Мідь (Cu^{2+})	0,14398	4,65	0,04124	2,71	71,36
Хром	0,04286	0,51	0,01381	2,51	70,51

Таблиця Е.3.5 – Гранично допустимі концентрації (ГДК) рухомих форм важких металів у ґрунті

Назва показника	Значення ГДК рухливих форм важких металів у ґрунті з урахуванням фону, 10^{-3} г/кг	Джерело
Цинк (Zn^{2+})	23,0	за [ГДК № 3210-85]
Залізо загальне (Fe^{2+}/Fe^{3+})	не нормується	–
Свинець	6,0	за [ГДК от 19.11.91]
Нікель	4,0	за [ГДК № 3210-85]
Мідь (Cu^{2+})	3,0	за [ГДК № 3210-85]
Хром	6,0	за [САН П і Н 42-128-4433-87]

Санітарні норми допустимих концентрацій хімічних речовин у ґрунті: САНП і Н42-128-4433-87. – № 4433-87. Затв. МОЗ СРСР від 30.10.87. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 3 с.

Перелік гранично-допустимих концентрацій (ГДК) і орієнтовно-допустимих кількостей (ОДК) хімічних речовин у ґрунті. – № 6229-91. Затв. МОЗ СРСР від 19.11.91. – М. : Издательство стандартов, 1991. – 2 с.

Перелік гранично-допустимих концентрації хімічних речовин у ґрунті (ГДК). – № 3210-85. Затв. МОЗ СРСР від 01.02.85 – М. : Издательство стандартов, 1985. – 1 с.

Додаток Ж

Методика проведення вимірювання і результати визначення об'єму
біогенного газу

Робочі характеристики газометра

Похибка вимірювань – $\pm 3 \%$.

Тиск газу на вході на початку вимірювань ~ 900 Па.

Мінімальний вимірювальний об'єм (розділення) – $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Розділення показань – $0,01 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Робочі характеристики газометра – тип TG 01 моделі 7.

Мінімальна витрата $Q_{\min} - 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$.

Номінальна витрата $Q_{\text{ном}} - 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$.

Максимальна витрата $Q_{\text{мах}} - 30 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$.

Похибка вимірювань – $\pm 0,2 \%$.

Максимальний тиск газу на вході – $50 \cdot 10^2$ Па.

Мінімальний диференціальний тиск – $0,3 \cdot 10^2$ Па.

Методика проведення полягала в наступному:

Із газового пакета газ відводять в мірну камеру і вимірюють об'єм утвореної газової фази (V_i) по монітору газометра.

Визначають температуру (T_a), тиск (P_a) за показаннями термометра і барометра, а також тиск пари рідини (води) (P_v) – за стандартною таблицею.

Статична корекція виробничих допусків

Відхилення (= похибка вимірювання) від стандартного значення визначається під час калібрування. Цей калібрувальний коефіцієнт за-носиться до протоколу калібрування і запрограмовується в лічильному пристрої. Це означає, що виміряне значення об'єму (= кількість перекидань вимірювальної комірки) множиться на запрограмований калібрувальний коефіцієнт і результат виводиться на дисплей.

Згідно з рівнянням стану газу застосовується таке рівняння для корекції температури і тиску:

$$V_N = V_i \cdot \frac{P_a - P_V + P_L}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_a} = V_i \cdot 0,904, \quad (\text{Ж.1})$$

де V_N – номінальний об'єм, м³;

V_i – об'єм, показаний на моніторі, м³;

P_a – фактичний тиск повітря, Па;

P_V – парціальний тиск водяної пари = 2490 Па;

P_L – тиск стовпа рідини над мірною камерою = 200 Па;

$P_a = P_N$ – нормальний тиск = 101325 Па;

T_N – нормальна температура = 273,15 К;

T_a – фактична температура = 294,15 К.

Таблиця Ж.1– Параметри парціального тиску водяної пари

Температура, К	Парціальний тиск водяної пари, 10 ² Па	Температура, К	Парціальний тиск водяної пари, 10 ² Па	Температура, К	Парціальний тиск водяної пари, 10 ² Па
288	17,0	293	23,4	298	31,7
289	18,1	294	24,9	303	42,6
290	19,4	295	26,4	308	56,4
291	20,6	296	28,1	313	73,9
292	22,0	297	29,9	318	95,9

Додаток И

Газохроматографічні дослідження складу газової фази

Умови проведення газохроматографічного аналізу

Варіацією довжини колонки, температурного режиму і швидкості газу-носія були вибрані такі умови аналізу :

попередня PLOT-колонка 1 – внутрішній діаметр $0,32 \cdot 10^{-3}$ м, довжина 10 м;

сорбент «PorapLOT Q» – 10^{-6} м;

колонка 2 – внутрішній діаметр $3 \cdot 10^{-3}$ м, довжина 5 м;

сорбент «Хроматон N-AW-DMCS» – $0,20 \cdot 10^{-3}$ – $0,25 \cdot 10^{-3}$ м;

HP-PLOT-колонка 3 – внутрішній діаметр $0,32 \cdot 10^{-3}$ м, довжина 10 м;

нерухома тверда фаза;

молекулярні сита Mole Sieve – 4×10^{-10} м;

температура колонок – 333 К;

швидкість газу-носія – $0,42 \cdot 10^{-6}$ м³/с;

струм моста – $220 \cdot 10^{-3}$ А.

Установлення градуювальної характеристики (ГрХ)

При використанні методу абсолютного градуювання концентрація i -го компонента в суміші, у % (об.), за площами піків визначається як

$$C_i = \frac{K_{Q_i} \cdot Q_i}{V_{np}} \cdot 100\%, \quad (\text{И.1})$$

де Q_i – площа i -го компонента на хроматограмі;

V_{np} – об'єм аналізованої проби при фіксованих температурі і тиску, при об'ємі проби $1 \cdot 10^{-6}$ м³;

K_{Q_i} – градуювальний коефіцієнт, що визначається на основі аналізу градуювальних сумішей.

Продовження додатка И

Градувальний коефіцієнт розраховують на основі результатів аналізу градувальних сумішей:

$$K_{Q_i} = \frac{C_{i,\Gamma} \cdot V_{np,\Gamma}}{100 \cdot Q_{i,\Gamma}}, \quad (\text{И.2})$$

де $V_{np,\Gamma}$ – об'єм проби градувальної суміші;

$C_{i,\Gamma}$ – концентрація в ній i -го компонента [% (об.)];

$Q_{i,\Gamma}$ – площа хроматографічного піка i -го компонента градувальної суміші.

Вміст i -го компонента біогенного газу в перерахунку на сухий газ:

$$C_i^c = C_i \cdot \frac{100\%}{100\% - W_{вл}}, \quad (\text{И.3})$$

де $W_{вл}$ – вміст води у відсотках на вологий газ, %.

При цьому сума простих газів, що входять до складу біогенного газу, становить 100 %:

$$CO_2^c + CH_4^c + N_2^c + H_2^c + H_2S^c = 100\%. \quad (\text{И.4})$$

Індекс "с" біля кожного компонента означає, що його вміст наводиться для сухого газу.

При виконанні процедури градування кожному атестовану градувальну суміш (перевірну газову суміш – ПГС) кілька разів вводять у хроматограф і вимірюють значення вихідного сигналу, передбачене алгоритмом розрахунку.

Отримані сукупності пар значень вхідного (x_i) і вихідного (y_i) сигналів використовують для знаходження градувальної характеристики ГрХ та оцінки похибки градування.

Для побудови ГрХ використовують метод найменших квадратів (МНК), що дозволяє оцінити як адекватність лінійної залежності ГрХ за критерієм Фішера, так і дисперсії вихідних сигналів (y_i) в усьому діапазоні градування.

ГрХ – це пряма лінія, яка внаслідок наявності систематичних складових похибки вимірювання описується рівнянням

$$y_i = b_i \cdot x_i + a_i, \quad (\text{И.5})$$

де b_i і a_i – константи кореляційних рівнянь.

Селективність детектора оцінюється коефіцієнтом селективності як чутливість детектора до аналізованої речовини A_x стосовно чутливості до речовини, наявної у пробі A_{np} :

$$K_{сел} = \frac{A_x}{A_{np}}. \quad (\text{И.6})$$

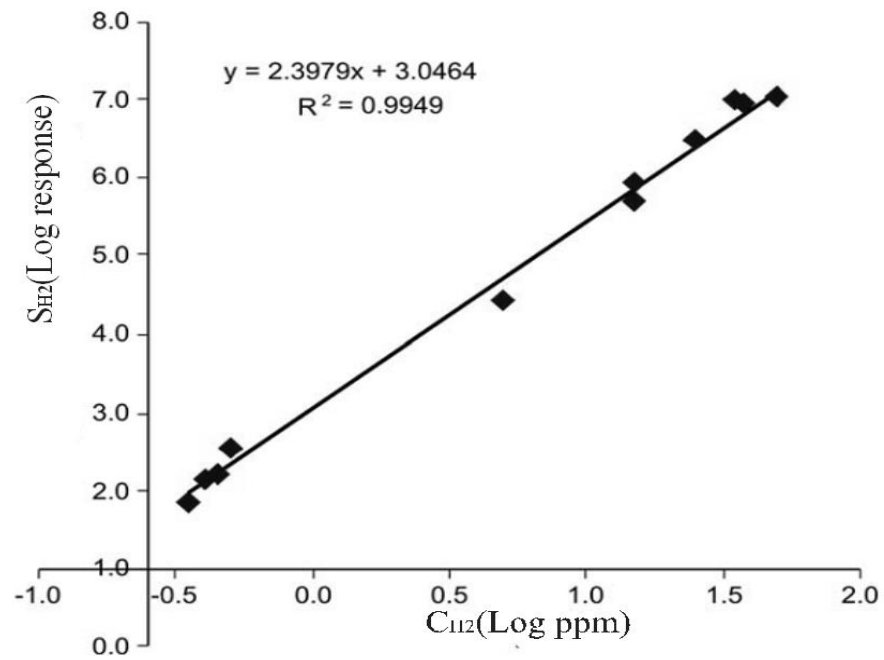


Рисунок И.1 – Калібрувальна крива для H_2 від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

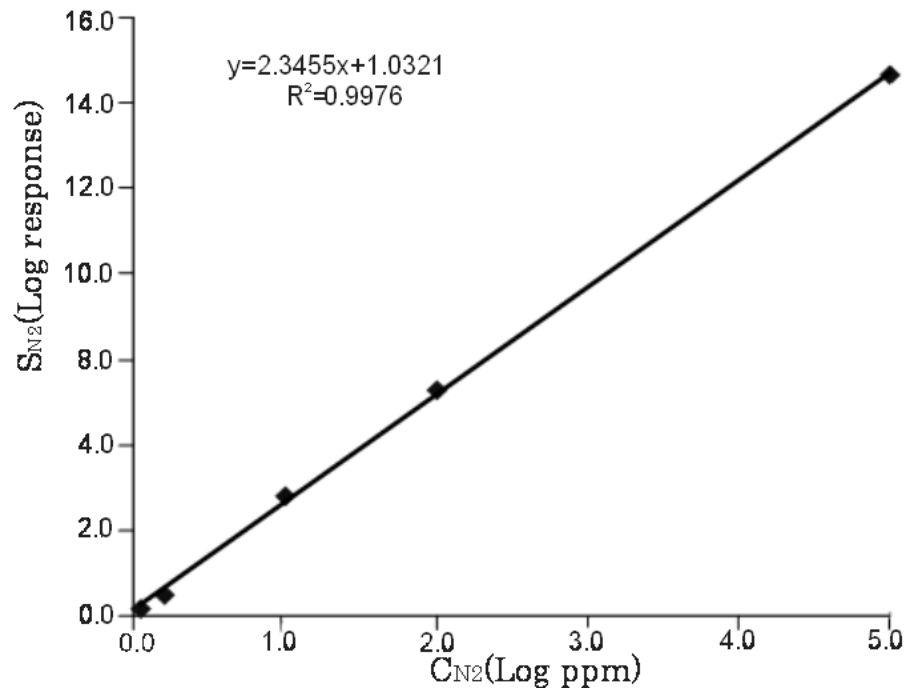


Рисунок И.2 – Калібрувальна крива для N_2 від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

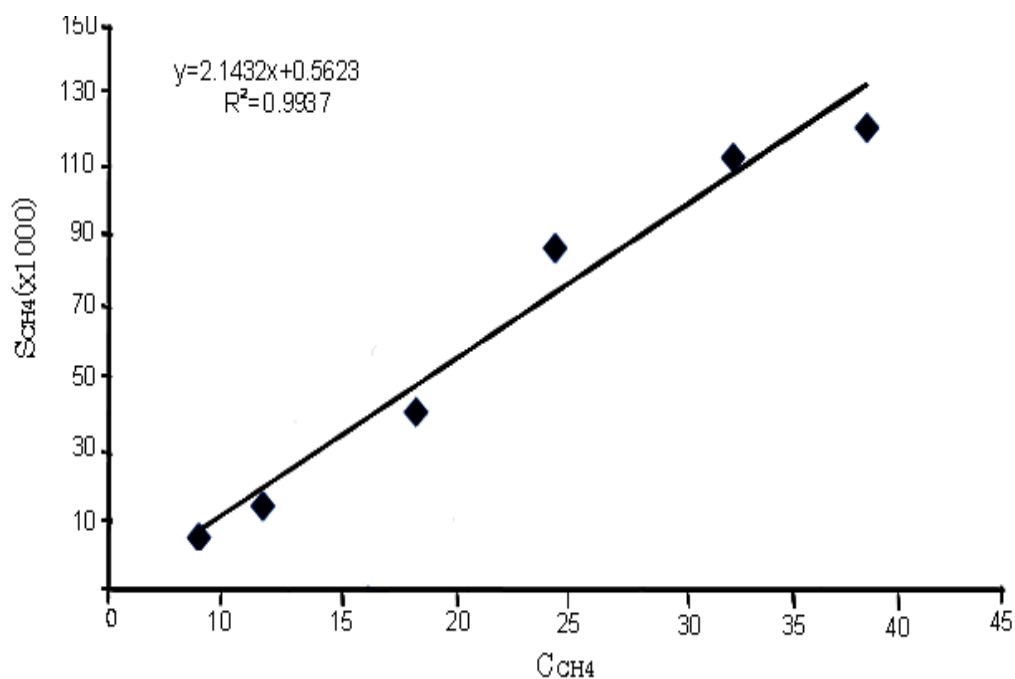


Рисунок И.3 – Калібрувальна крива для CH_4 від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

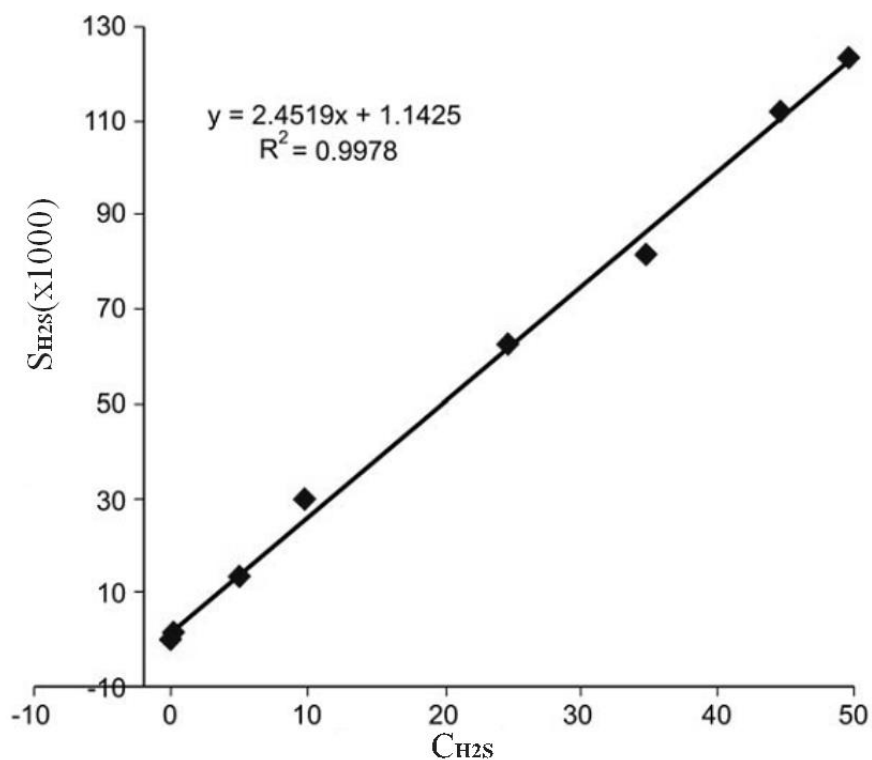


Рисунок И.4 – Калібрувальна крива для H_2S від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

Продовження додатка И

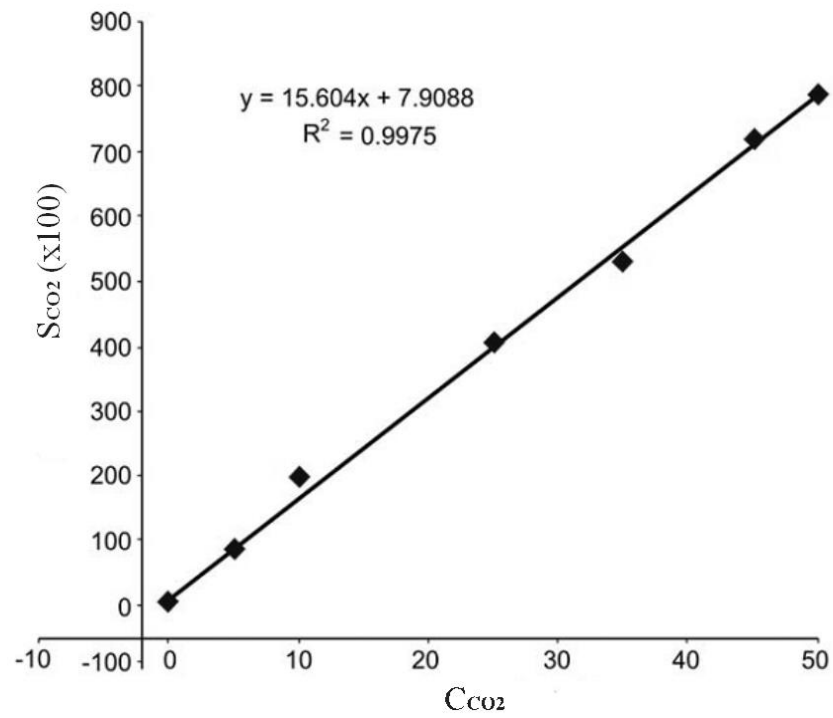


Рисунок И.5 – Калібрувальна крива для CO₂(%) від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

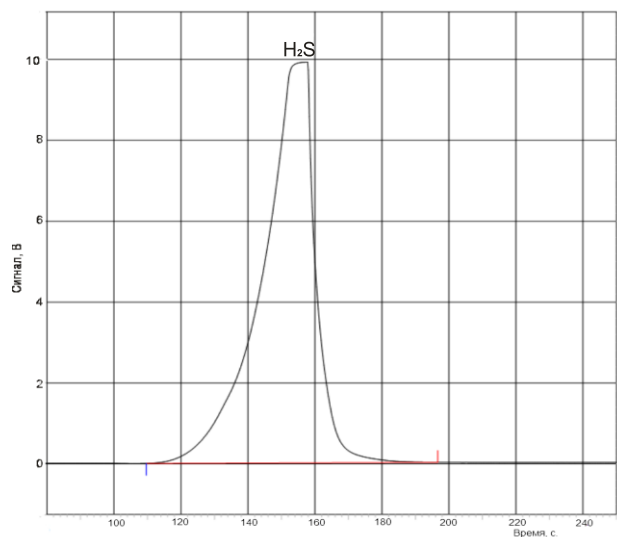
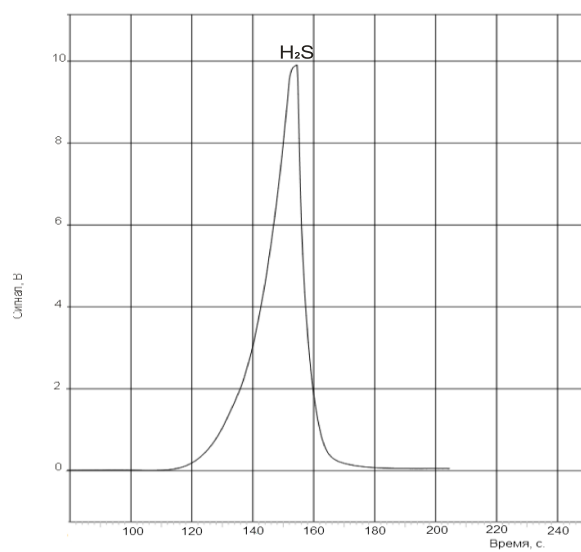
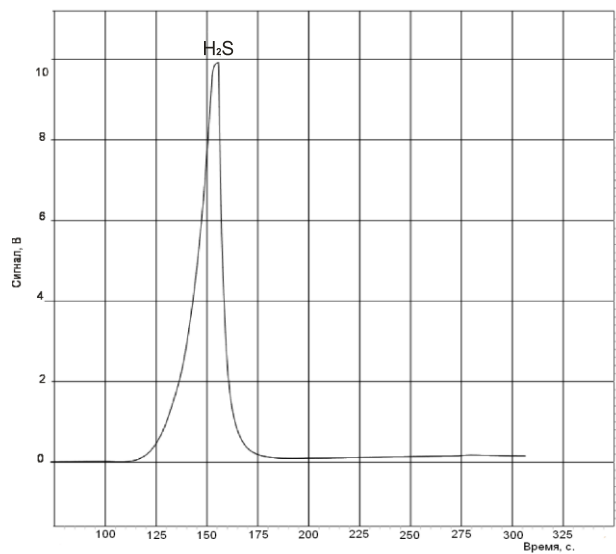
Таблиця И.1– Характеристики хроматографічного розділення

Компонент	Ступінь розділення	Коефіцієнт селективності K _c
Сірководень – азот	1,8	0,52
Діоксид вуглецю – водень	1,8	0,44
Метан – діоксид вуглецю	1,8	0,58
Азот – метан	1,4	0,32

Таблиця И.2 – Характеристика похибки аналізу біогенного газу

Визначуваний компонент у біогазі	Діапазон об'ємних часток визначуваного компонента	Показник збіжності, відн. %	Показник відтворюваності, відн. %	Систематична похибка, відн. %
Сірководень	Від 25 до 50	3.0	3.0	4.0
Діоксид вуглецю	Від 20 до 35	3.0	4.0	3.0
Метан	Від 25 до 40	3.0	4.0	3.0
Водент	Від 2 до 4	6.0	3.0	5.0
Азот	Від 2 до 6	3.0	3.0	5.0

Продовження додатка И

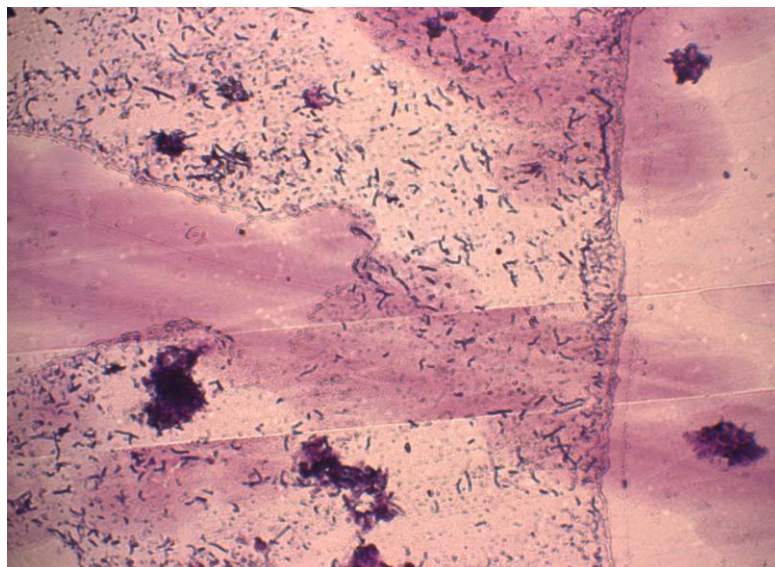


$\tau = 240$ год.

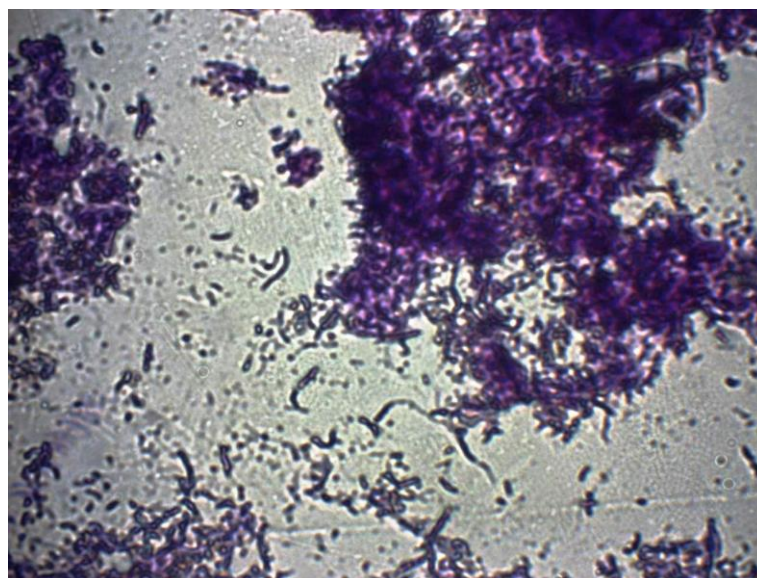
Рисунок И.6 – ГХ хроматограми біосульфідогенної системи, що показують динаміку накопичення біогенного сірководню

Додаток К

Мікрознімки мікробних препаратів знешкоджених осадів стічних вод



а



б

Рисунок К.1 – Формування агрегатів бактерій з субстратом зброджених ОСВ в умовах сульфідогенеза. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом Грама: а – Зб. x40; б – Зб. x100.

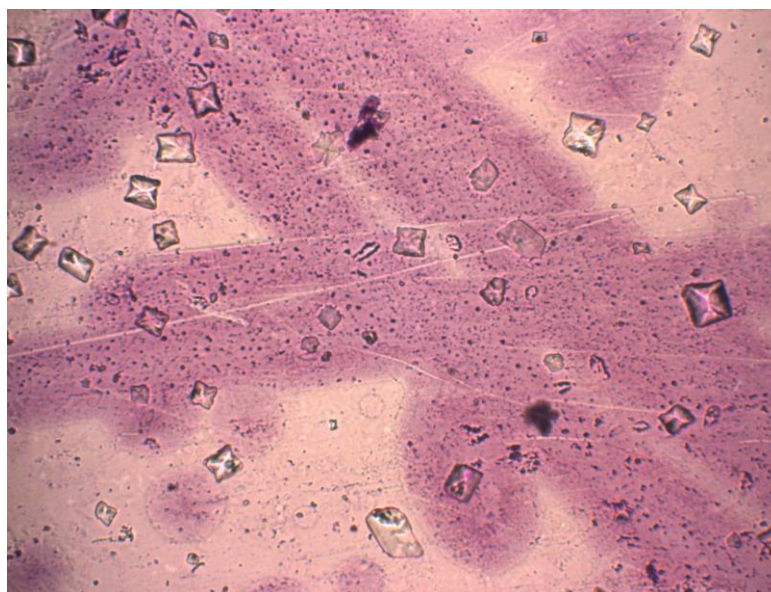


Рисунок К.2 – Кристалічні вкраплення фосфогіпсу в структурі бактеріального матриксу зброджених ОСВ в умовах сульфідогенеза. Світлова мікроскопія. Окраска за методом Грама. Зб. x100

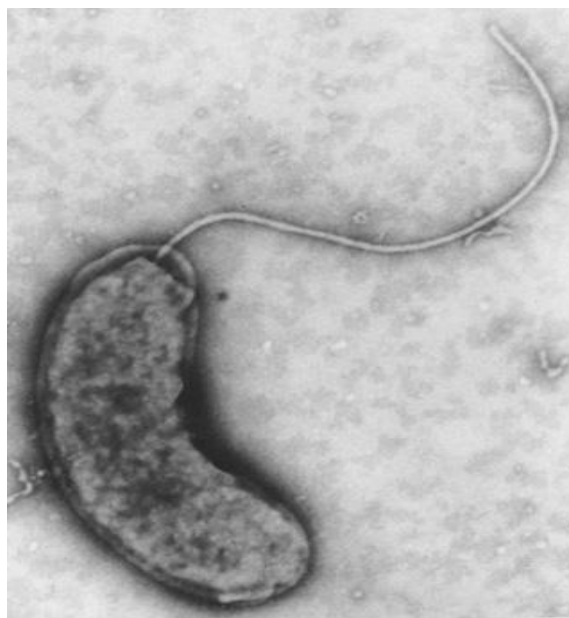


Рисунок К.3 – Електронна мікрофотографія клітини *Desulfovibrio sp.*
Зб. x1мкм

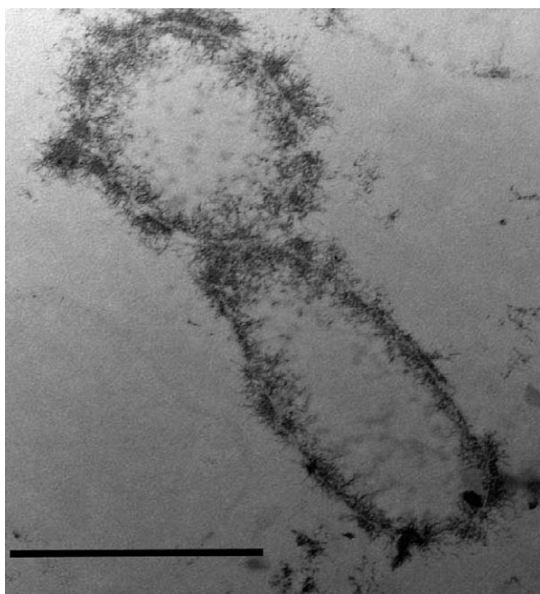


Рисунок К.4 – Електронна мікрофотографія напівтонку (250-300 нм) зрізів клітини *Desulfomicrobium* sp. Зб. х1мкм

Додаток Л

Програмування математичної моделі

Таблиця Л.1 – Константи, що необхідні для програмної реалізації математичної моделі

Константа	Значення	Одиниці виміру	Джерело
μ_{\max_1}	0,612	доба ⁻¹	van Wageningen et al, 2006
$\mu_{\text{отм}}$	0,016	доба ⁻¹	G.Kiely, 1997
μ_{\max_2}	0,370	доба ⁻¹	H. Siegrist et al, 2002
b	0,880	-	Експертна оцінка
K_S^1	0,024	г/(10 ⁻³ м ³)	van Wageningen et al, 2006
K_S^2	0,040	г/(10 ⁻³ м ³)	H. Siegrist et al, 2002
$K_{i(H_2S)}$	0,068	г/(10 ⁻³ м ³)	Заварзин Г.А., 2002
K_n	0,019	г/(10 ⁻³ м ³)	van Wageningen et al, 2006
Y_{H_2S/X_1}	1,580	-	Експертна оцінка
$Y_{X_1/S}$	0,033	-	van Wageningen et al, 2006
$Y_{X_2/S}$	0,041	-	H. Siegrist et al, 2002
$Y_{X_1/SO}$	0,018	-	Alper Bayrakdar et al, 2009
C_M	0,080	г/(10 ⁻³ м ³)	Експертна оцінка
$\alpha_{SO\min}$	0,176	-	Експертна оцінка

Формалізація математичної моделі для складання програми

$$X_{CBF} = z_1(\tau); S = z_2(\tau); [SO_4^{2-}] = z_3(\tau); (H_2S) = z_4(\tau).$$

$$\mu_{\max_1} = \mu_1; \mu_{\text{омм}} = \mu_2; \mu_{\max_2} = \mu_3; r_{SO} = \mu_4.$$

$$Y_{X_1/S} = Y_1; Y_{X_2/S} = Y_2; Y_{H_2S/X_1} = Y_3.$$

$$K_S^1 = K_1; K_S^2 = K_2; K_n = K_3; K_{i(H_2S)} = K_4; C_M = K_5.$$

$$\begin{cases} \dot{z}_1(\tau) = F_1(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) \\ \dot{z}_2(\tau) = F_2(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau), z_4(\tau)) \\ \dot{z}_3(\tau) = F_3(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) \\ \dot{z}_4(\tau) = F_4(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) \end{cases}$$

$$F_1(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) = \mu_1 \cdot f(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) - \mu_2 \cdot z_1(\tau)$$

$$F_2(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau), z_4(\tau)) = -\frac{\mu_1}{Y_1} \cdot f(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) - \frac{\mu_3 \cdot K_5}{Y_2} \cdot g(z_2(\tau), z_4(\tau))$$

$$F_3(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) = \mu_4 \cdot (z_{30} - z_3(\tau)) - \frac{\mu_1}{Y_1} \cdot f(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau))$$

$$F_4(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) = \mu_4 \cdot Y_3 \cdot f(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) \times b$$

$$f(z_1(\tau), z_2(\tau), z_3(\tau)) = z_1(\tau) \cdot \frac{z_2(\tau)}{K_1 + z_2(\tau)} \cdot \frac{z_3(\tau)}{K_3 + z_3(\tau)}$$

$$g(z_2(\tau), z_4(\tau)) = \frac{z_2(\tau)}{K_2 + z_2(\tau)} \cdot \frac{K_4}{K_4 + z_4(\tau)}$$

Для спрощення при заданні рівняння будемо вводити: $z_i(\tau) = y_i$, где $i = 1-4$

$Y_n = h_n$, где $n = 1-3$.

Лістинг

Спочатку встановлюємо параметри розв'язуваної задачі і задаємо константи, змінні і розв'язувані рівняння.

```
function F=rsb(t,y)
m1=0.612;
m2=0.016;
m3=0.370;
m4=6.018;

k1=0.024;
k2=0.04;
k3=0.019;
k4=0.068;
k5=0.08;

h1=0.033;
h2=0.041;
h3=1.538;

b=0.88

f=y(1)*( y(2)/(k1+y(2)) )*( y(3)/(k3+y(3)) );
g=y(2)/(y(2)+k2)*k4/(k4+y(4));

z1=0.01;
z2=0.126;
z3=5.45;
z4=0.01;

F=[m1*f-m2*y(1); -m1/h1*f-m3*k5/h2* g; m4*(z3-y(3))-m1/h1*f; m4*h3*f*b];
end
```

Програма вирішення рівняння, граничні та початкові умови.

```
clc;
clear all;
Y0=[0.01, 0.23, 5.45, 0.01];
option=odeset('AbsTol',1.0e-06,'MaxStep',0.01);

[T Y]=ode23t(@rsb,[0,5],Y0,option);
p1=figure;
p2=figure;
p3=figure;
p4=figure;
figure(p1);

plot(T,Y(:,1),'r');
title('z1');
axis([0 0.7 0.01 0.0122]);
grid on;
figure(p2);
plot(T,Y(:,2),'r');
grid on;
title('z2');
axis([0 0.7 0 0.126]);

figure(p3);

plot(T,Y(:,3),'r');
grid on;
title('z3');
axis([0 0.7 5.35 5.45]);
figure(p4);
plot(T,Y(:,4),'r');
grid on;title('z4');

axis([0 0.7 0.01 .0135]);
```

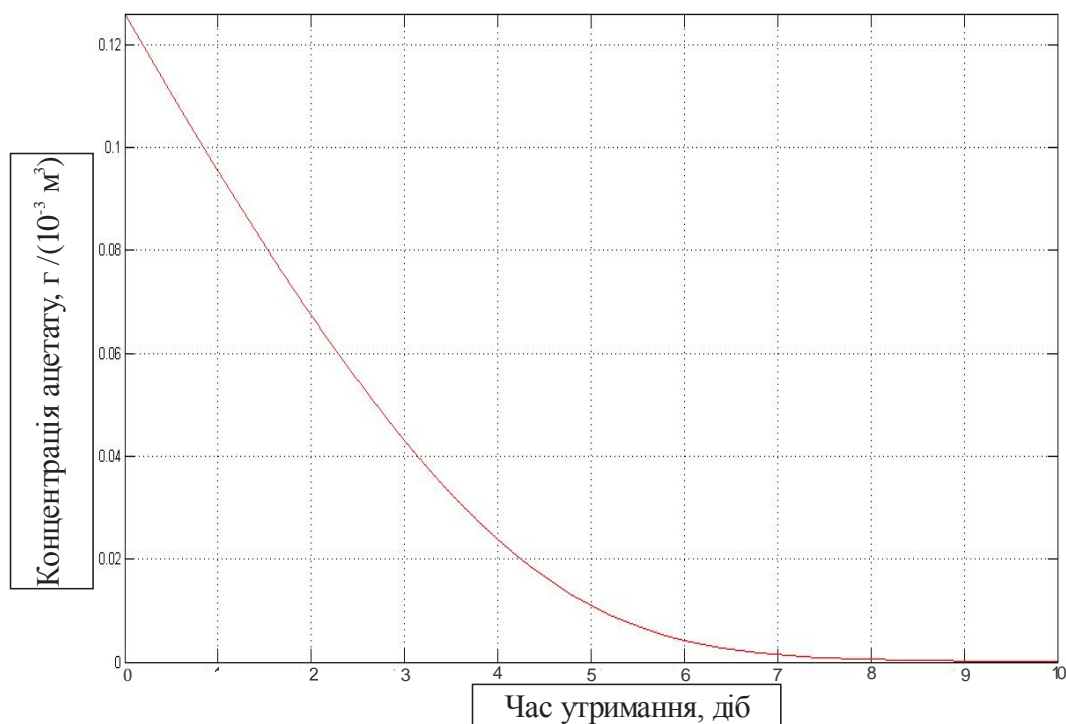


Рисунок Л.1 – Моделювання зміни концентрації ацетату з часом

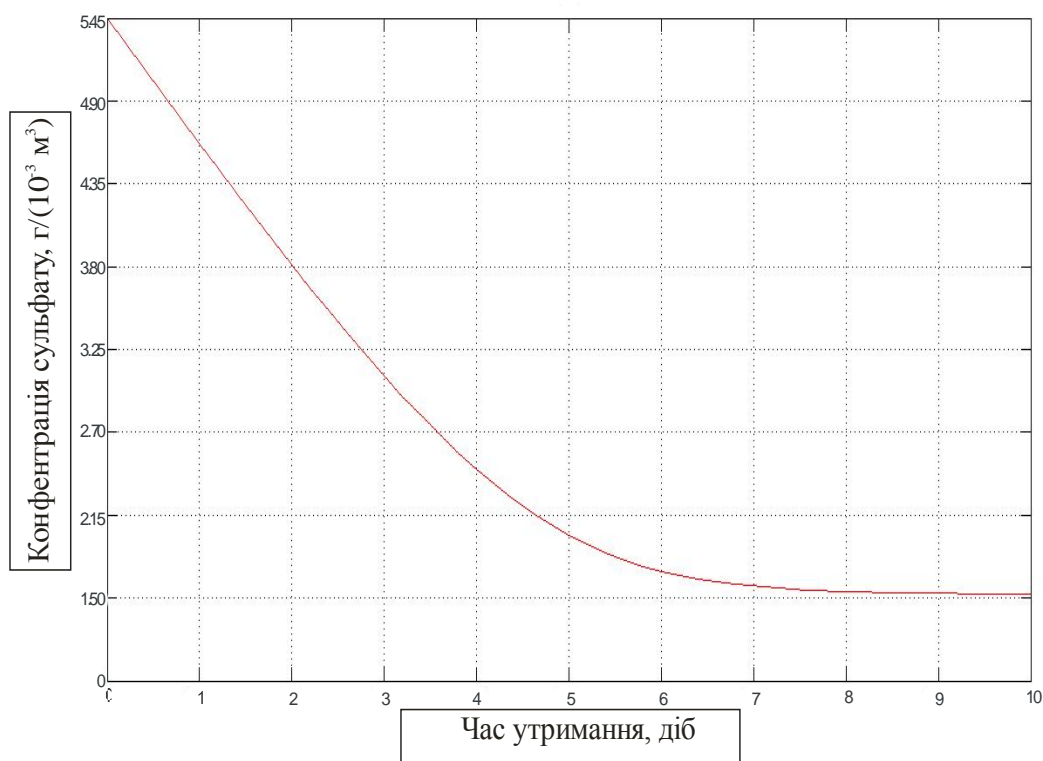


Рисунок Л.2 – Моделювання зміни концентрації сульфатів з часом

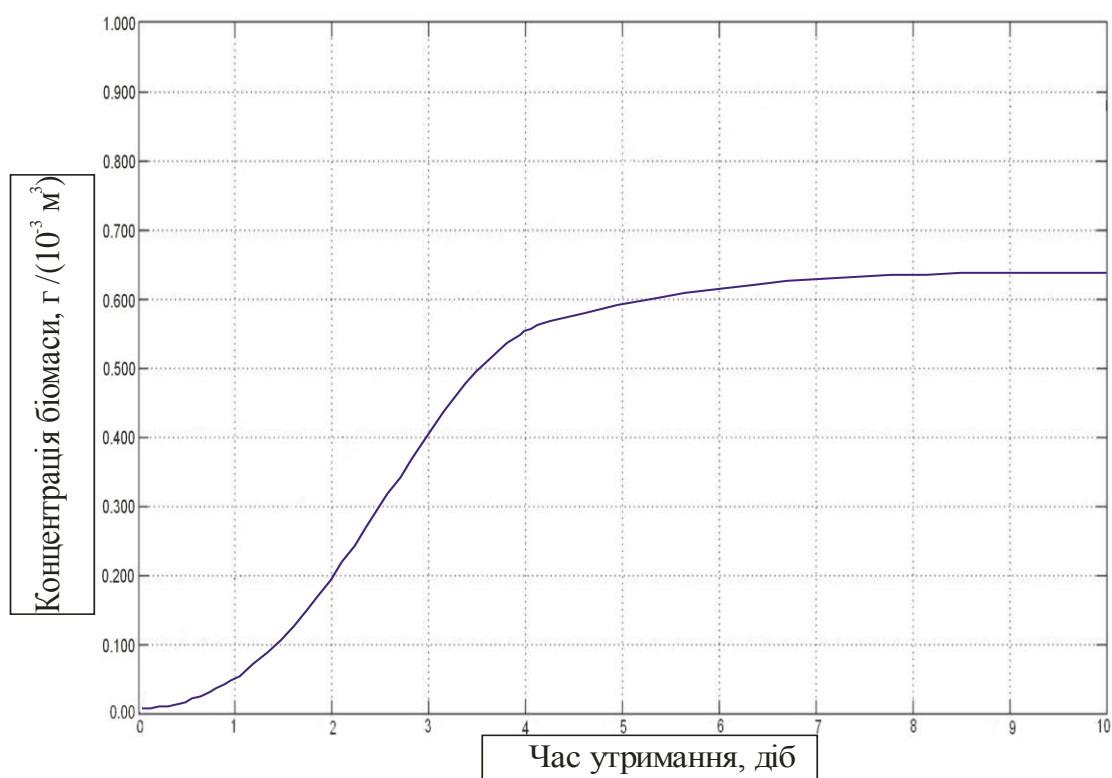


Рисунок Л.3 – Моделювання зміни концентрації біомаси СВБ з часом

Додаток М

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Сумського

державного університету



проф. Васильєв А.В.

2013 р.

АКТ

Про впровадження результатів дисертаційного дослідження

«09» бересня 2013 р. м. Суми № 3

Акт складено комісією у складі:

Голова: Декан факультету технічних систем та енергоефективних технологій, кандидат технічних наук, доцент Гусак О.Г.

Члени комісії: 1. Завідувач кафедри прикладної екології, доктор технічних наук, професор Пляцук Л.Д.
2. Заступник декану факультету технічних систем та енергоефективних технологій з методичної роботи, кандидат технічних наук, доцент Савченко Є.М.

Комісія провела роботу щодо визначення фактичного впровадження результатів дисертаційного дослідження Черниш Слізавети Юрївни «Утилізація осадів стічних вод сульфідогенною асоціацією мікроорганізмів» у

Продовження додатка М

навчальний процес факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (СумДУ).

Комісія розглядала такі матеріали:

1. Дисертаційну роботу Черниш Єлизавети Юріївни «Утилізація осадів стічних вод сульфідогенною асоціацією мікроорганізмів».
2. Експериментальну лабораторну установку утилізації осадів стічних вод.

За результатами проведеної роботи комісією встановлено:

1. Розроблені в дисертаційній роботі Черниш Єлизавети Юріївни «Утилізація осадів стічних вод сульфідогенною асоціацією мікроорганізмів» методичні положення та інженерний метод розрахунку конструктивно-технологічних параметрів анаеробного біореактора, запропоновані біохімічна та математична моделі процесу утилізації ОСВ використовуються в курсі лекцій з дисципліни «Екологічні біотехнології» за темами «Аеробні та анаеробні процеси деструкції речовин», «Мікробне вилуговування мінеральної сировини. Біосорбція металів з розчинів», «Біотехнологічні альтернативи в сільському господарстві» та в курсі лекцій з дисципліни «Основи створення екологічно безпечних технологій» за темою «Нові екологічно безпечні технології».
2. Експериментальна лабораторна установка утилізації осадів стічних вод використовується для проведення практичних занять з дисципліни «Екологічні біотехнології» за темою «Вивчення процесу метанового збродження рослинної біомаси».

Голова комісії


О.Г. Гусак

Члени комісії:


Л.Д. Пляцук


С.М. Савченко

Додаток Н

Статистична обробка експериментальних даних: залежності Y від факторів $X_1 - X_5$

$X_1 \backslash X_2$	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
	Y					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	386,00	450,88	650,88	677,00	687,00	689,00
2	438,00	911,30	1211,30	1313,56	1419,28	1511,43
3	521,00	1594,35	2594,35	3028,09	3444,22	3509,76
4	776,00	2317,52	3317,52	4015,80	4746,00	4757,10
5	659,00	2091,53	3091,53	5204,80	4904,80	5649,30
6	949,0	1760,5	2160,5	5135,9	5305,9	5705,9
7	945	1501,87	1111,865	4310,56	4520,56	4820,56
8	554,00	731,64	831,64	3023,00	3471,24	3884,24
9	538,00	767,80	867,80	2002,45	2682,17	2992,17
10	538,00	722,60	822,60	2023,34	2591,56	2671,77

$X_1 \backslash X_3$	0,5	1,0	1,5
	Y		
0	0,00	0,00	0,00
1	248,95	356,90	407,00
2	358,41	467,30	697,00
3	874,55	978,00	1057,00
4	1090,88	1209,50	1465,50
5	1256,40	1578,12	2476,43
6	2323,00	2476,0	3287,3
7	2987,40	3687,7	4071,2
8	3209,60	4913,90	5433,2
9	3620,70	5360,00	5676,00
10	3678,70	5420,70	5549,00

Продовження додатка Н

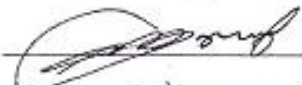
$X_4 \backslash X_5$	1,0	2,5	4	5,5	7,0
	Y				
10	0,26	5,30	17,86	22,10	20,76
12	6,90	17,50	26,90	41,30	38,71
14	10,63	21,30	33,86	57,32	51,98
16	10,05	20,00	32,50	55,90	49,17

Додаток П



Директор

КП «Міськводоканал»

 Гура В.П.
«11» березня 2013р.

Акт

Дослідно-промислових випробувань з реалізації біосульфідної технології знешкодження осадів міських стічних вод

Роботу виконано на кафедрі прикладної екології Сумського державного університету.

Тема дисертаційної роботи «Утилізація осадів стічних вод сульфидогенною асоціацією мікроорганізмів», виконавець – аспірант СумДУ Черниш Єлізавета Юрївна, науковий керівник – професор Пляцук Леонід Дмитрович.

У відповідності до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету були проведені дослідно-промислові випробування з метою апробації біосульфідної технології на основі роботи анаеробної установки по знешкодженню осадів міських стічних вод (ОСВ) разом із фосфогіпсом в умовах каналізаційних очисних споруд, що входять в структуру КП «Міськводоканал».

Установка має наступні технічні характеристики:

- габаритні розміри анаеробного біореактора:

висота – 4 дм;

сторона основи – 10 дм;

площа – 26 дм²;

об'єм – 104 дм³;

- питома витрата фосфогіпсу – 1,4 кг/дм³ ОСВ;

- тривалість процесу – 10 діб;

- період роботи установки без дозавантаження фосфогіпсом – 10 діб;

- вологість суміші ОСВ – 86 %;

- коефіцієнт заповнення анаеробного біореактора ОСВ – 70%;

Продовження додатка П

- середньодобова продуктивність за біогазом – не менше 1,5 - 2 дм³ на 1 дм³ робочого об'єму анаеробного біореактора;
- середньодобова продуктивність обробки ОСВ – не менше 5% від робочого об'єму анаеробного біореактора;
- робочий тиск біогазу – не більш 2 кПа, максимальний тиск біогазу – не більше 4 кПа (400 мм вод.ст.);
- температура ведення процесу – 36 °С;
- робочий діапазон кислотно-лужної реакції, рН – 7,0 -7,5.

На основі аналізу результатів випробувань зроблені такі висновки:

- установка показала високий ступінь стійкості роботи в обраному режимі експлуатації;
- біосульфідна технологія дозволяє отримати екологічно чистий органічно-мінеральний продукт, який надалі може використовуватися як біодобриво в сільському господарстві;
- застосування біосульфідної технології дозволяє використовувати як добавку фосфогіпсові відходи;
- застосування установки дозволяє проводити рециклінг матеріальних потоків з багаторазовим повторним використанням у технологічному циклі знешкодження ОСВ.

Випробування показали, що установка має високу ефективність, стабільність робочих показників в умовах тривалої експлуатації.

Від КП «Міськводоканал»

Головний інженер



Тисівський Й.В.

Від Сумського державного університету

Науковий керівник, д.т.н., проф.



Пляцук Л.Д.

Відповідальний виконавець



Черниш Є.Ю.