

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЧЕРНИШ ЄЛІЗАВЕТА ЮРІЇВНА

УДК 502/504:621.039.75:530.192(477)(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

НАУКОВІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГО-СИНЕРГЕТИЧНОГО ПІДХОДУ ДО ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Є. Ю. Черниш

Науковий консультант Пляцук Леонід Дмитрович, доктор технічних наук,
професор

Суми – 2019

АНОТАЦІЯ

Черниш Є. Ю. Наукові засади еколого-синергетичного підходу до процесу утилізації фосфогіпсу для зменшення техногенного навантаження на довкілля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук (доктора наук) за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Сумський державний університет Міністерства науки і освіти України, Суми, 2019.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04. Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми зниження рівня техногенного навантаження на довкілля від відвалів відходів хімічної промисловості на основі розроблення еколого-синергетичного підходу до визначення синергетичних ефектів процесів накопичення та складування масивів фосфогіпсу, що сприяють зниженню впливу на прилеглі до урбоекосистем території.

Сформовано еколого-синергетичні засади моделювання впливу відвалів фосфогіпсу на природні компоненти довкілля, зокрема розроблено наукові засади оцінки техногенного впливу процесу накопичення фосфогіпсу на екосистему та здійснено моделювання процесу міграції важких металів із техногенного масиву відвала у ґрунтовий комплекс едафотопу.

Обґрунтовано еколого-синергетичні засади аналізу впливу фосфогіпсу як вторинної сировини на довкілля у традиційних сферах його використання, так і в альтернативних технологічних рішеннях у рамках концепції екологічної безпеки поводження з відходами, зокрема розроблено моделі впливу процесу використання фосфогіпсу як вторинного ресурсу в традиційних технологіях та технологіях захисту навколишнього середовища

(НС), що дозволяє визначити напрямки мінімізації негативного впливу фосфогіпсу на екосистемні компоненти.

Обґрунтовано еколого-синергетичну концепцію поводження з відходами при їх сумісній утилізації та обробці, розроблено декілька екологічно безпечних груп біогенних композитів на основі техногенних відходів з виділенням таких груп: органо-мінеральні композити на основі дигідратного фосфогіпсу та мулових осадів, що отримано в процесі їх сумісної анаеробної стабілізації в умовах біо-сульфатредукції; модифіковані добавками (вапном та біоактивною сіллю) гранули дигідратного фосфогіпсу, які можуть бути використані як мінеральний носій для мікроорганізмів в різних біохімічних технологічних рішеннях захисту НС; власне біонеорганічні системи, що складаються із мінеральної основи – дигідратного фосфогіпсу із наповненням з інших техногенних відходів, що містять асоціацію необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів залежно від напрямку використання. Основні принципи технології отримання екологічно безпечно мінерального носія на основі фосфогіпсу захищено патентом України.

Для підвищення рівня екологічної безпеки атмосферного повітря досліджено ефективність використання модифікованого носія із фосфогіпсу у системах очищення газових потоків. Визначено оптимальні рівні фізико-хімічних параметрів ведення процесу біодесульфуризації газових потоків при утилізації фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря для досягнення ефективності очищення вище ніж 95 % при різних рівнях навантаження за вмістом сполук сірки в газових потоках. Запропонована математична модель автокаталізу в системах відповідно до прояву еколого-синергетичного ефекту в процесі очищення газових потоків відповідно до впливу величини біохімічної ємності завантаження із фосфогіпсу на зміну концентрації сірководню у часі. Це дозволить здійснювати оперативне прогнозування змін концентрацій шкідливих домішок в газо-повітряних видах, що впливає на екологічний стан території та вибір дієвих методів

технологічної раціоналізації з метою підвищення екологічної безпеки в регіоні.

Розроблено науково-теоретичні основи створення технологічних схем утилізації відвального фосфогіпсу з рециклінгом матеріальних потоків, що забезпечить формування нового напрямку його використання в технологіях захисту атмосферного повітря зі створенням екологічно безпечної технології оброблення фосфогіпсу та отриманням корисних продуктів його утилізації. Основні принципи технології та її конструктивне виконання захищено патентом України. Розроблено рекомендації щодо впровадження технології очищення сірковмісних газових потоків на Сумському ДНДІ «МІНДІП» м. Суми.

Для підвищення екологічної безпеки станцій очищення стічних вод теоретично та експериментально обґрунтовано напрям утилізації фосфогіпсу у системах анаеробної стабілізації стічних вод та мулових осадів для інтенсифікації процесів дефосфатації. Науково обґрунтовано еколого-синергетичні механізми посилення вилучення фосфатів зі стоків і мулових осадів при введенні в систему фосфогіпсу. Кінцева концентрація фосфатів у рідкій фазі мулових осадів збільшувалась у 2,5–5,0 рази порівняно до його кількості у вхідному потоці. Відповідно досягається збільшення потенціалу вилучення сполук фосфору, що становить 80 %. Виявлено і надано обґрунтування наявності синергічного ефекту на метаболічну активність анаеробних груп мікроорганізмів у процесі вивільнення фосфатів при сумісному сполученні за ХСК і певних концентрацій фосфогіпсу.

Розроблена еколого-синергетична модель анаеробної стабілізації мулових осадів разом із фосфогіпсом в технологіях захисту водних екосистем та відповідні технологічні рішення очищення стоків, що містять аеробно-анаеробний процес конверсії, забезпечують просторову сукцесію мікроорганізмів і трофічний ланцюг гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсу) для стимулювання самоорганізації розвитку необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Окремі

принципи технології та конструктивне виконання анаеробного блоку очищення захищено патентами України.

Для підвищення рівня екологічної безпеки природно-антропогенних ландшафтів забруднених важкими металами досліджено еколого-синергетичні механізми у системі «грунт – мікробний біом – токсикант» за дії біогенного композита, що є продуктом анаеробної стабілізації МО та фосфогіпсу. Виявлено ряд протекторних чинників, що визначають довгострокову фіксацію ВМ у стійких нерозчинних структурах органо-мінеральних агрегатів, та визначено роль біотичної компоненти ґрунтового комплексу в біохімічному зв'язуванні токсичних речовин при стимулюючому впливі біокомпозиту. За результатами мікропольових досліджень процесу ремедіації забруднених земель з використанням біокомпозитних матеріалів на основі дигідратного фосфогіпсу для підвищення агро-екологічного ефекту визначено, встановлено, що на відновленому ґрунті кислотність склала 6,5 та спостерігалось зменшення обмінної фракції свинцю та кадмію на 84 %. При відновленні забруднених важкими металами ґрунтів спостерігається значне збільшення відносної частки залишкової фракції при всіх рівнях кислотності відповідно з 5,6–9,05 % до 45,3–51,7 %, що свідчить про детоксикацію ґрунтового комплексу та фіксацію важких металів у нерозчинній фракції, що нівелює можливість міграції токсикантів в екосистемі.

Здійснено математичне моделювання механізмів впливу біокомпозита на захисні функції ґрунту та відповідно розроблено еколого-синергетичну модель його дії на процес природного регулювання буферних властивостей ґрунтового комплексу в процесі біохімічних перетворень компонентів біокомпозиту із залученням ґрунтового мікробіому в напряму селективної фіксації іонів металів, сумісної агрегації разом із органо-мінеральними ґрунтовими частинками, біосорбції та біоосадження важких металів.

Практична значущість роботи підтверджена результатами промислових випробувань розроблених екологічно безпечних технологій, одним патентом

на винахід України, двома патентами на корисну модель та актами впровадження у виробничий і навчальний процеси.

Ключові слова: еколого-синергетичний підхід, утилізація фосфогіпсу, техногенне навантаження, довкілля, екологічно безпечні технології

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Монографії

1. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Синергетика: нелинейные процессы в экологии : монография. Сумы, 2016. 229 с.

Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України

2. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Биологическое удаление фосфора из осадков сточных вод в процессе биосульфидной обработки. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2014. Вип. 4 (87). С. 152–158.

3. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Пляцук Д. Л. Синергетика: экосистемные процессы. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2014. Вип. 6 (89), ч. 1. С. 137–142.

4. Черныш Е. Ю. Экобиотехнология обработки иловых осадков: удаление соединений фосфора. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2014. № 2 (13). С. 60–66.

5. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Адсорбционная иммобилизация сульфид-окисляющих бактерий в массе носителя, изготовленного из фосфогипса. *Технологический аудит и резервы производств*. 2015. № 3/4 (23). С. 4–7.

6. Plyatsuk D. L., Chernysh Y. Y. Integrated express-assessment of air quality under condition of changing industry infrastructure of the region. *Екологічна безпека*. 2015. № 1 (19). С. 46–49.

7. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Фосфогипсовые отходы в технологиях защиты окружающей среды. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2015. Вип. 3 (92). С. 157–164.

8. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Інтенсифікація процесу біологічного газоочищення за допомогою іммобілізаційного носія із фосфогіпсу. *Екологія та промисловість*. 2015. № 3. С. 46–50.

9. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Эколого-синергетический подход к процессу накопления и утилизации иловых осадков. *Екологічні науки*. 2015. № 8. С. 54–68.

10. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Синергетичний підхід до екологічної проблеми накопичення мулових осадків. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2015. № 2 (12). С. 94–100.

11. Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Определение режимных параметров работы высоконагруженных систем биодесульфуризации с применением фосфогипса. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2016. № 12 (1184). С. 207–212.

12. Яхненко О. М., Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д., Трунова І. О. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2016. № 1 (13). С. 110–119.

13. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М., Пляцук Л. Д. Оптимізація процесу гранулювання фосфогіпсу для систем біодесульфуризації. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2016. № 43 (1016). С. 217–222.

14. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Обоснование возможности применения минерального носителя из фосфогипса для очистки выбросов теплоэнергетических установок. *Екологія та промисловість*. 2016. № 3. С. 49–54.

15. Черныш Е. Ю. Моделирование окислительной способности биопленки, иммобилизированной на гранулированном фосфогипсе в процессе газоочистки. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 3. С. 52–58.

16. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічна формалізація напрямків впливу відходів переробки фосфоритової сировини. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2017. Вип. 2 (103), ч. 1. С. 105–109.

17. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д., Яхненко О. М. Розробка моделі процесу міграції та біохімічної конверсії компонентів фосфогіпсу в ґрунтовому профілі. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2017. № 1 (15). С. 146–155.

18. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Моделювання процесу стимулювання захисних функцій ґрунтового комплексу при використанні біогенного композиту на основі техногенних відходів. *Екологічні науки*. 2017. № 1–2 (16–17). С. 129–140.

19. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D., Yakhnenko O. M., Trunova I. O. Modelling of the vertical migration process of phosphogypsum components in the soil profile. *Journal of Engineering Sciences*. 2017. Volume 4. Issue 2. P. G 6–G 11.

20. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Васькін Р. А. Розробка екологічно безпечних технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористання*. 2017. № 2 (16). С. 140–147.

21. Черниш Є. Ю. Розробка інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2017. № 53 (1274). С. 152–158.

22. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablicieva I. Y., Kozii I. S., Balintova M., Matiash Y. O. Sulfur Utilization in the Systems of Biological

Wastwater Denitrification. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Vol. 5, iss. 1. P. H 7–H 15.

23. Chernysh Y., Plyatsuk L., Yakhnenko O., Trunova I., Kozii I. Research of migration patterns of heavy metals in the area of phosphogypsum storage influence. *Environmental problems*. 2018. Vol. 3. № 1. P. 49–52.

24. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічно безпечне використання фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем. *Екологія та промисловість*. 2018. № 2. С. 86–92.

25. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Науково-теоретичне обґрунтування впливу органо-мінерального біокомпозиту на мобільність радіонуклідів і важких металів у ґрунті. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2018. № 1 (17). С. 30–38.

**Статті у наукових періодичних виданнях інших держав та
виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus та
Web of Science**

26. Plyatsuk L. D., Chernish E. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge and gypsum waste under bio-sulfidogenic conditions. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*. 2014. Vol. 40, No 1. P. 10–23. (Scopus).

27. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D., Dorda V. A. Ecotechnology for hydrogen sulfide removal and production of elemental sulfur. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2014. № 15 (2–4). P. 189–202. (Scopus).

28. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Розробка біотехнології видалення сірководню із біогазу з використанням іммобілізаційного матеріалу на основі фосфогіпсу. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. № 2/6 (74). С. 49–51. (Scopus).

29. Черныш Е. Ю. Применение фосфогипса в экотехнологии газоочистки с образованием элементарной серы. *Экологический вестник*. 2015. № 1 (31) С. 73–79.

30. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н., Трунова И. А. Системный подход к экологическому мониторингу в районе размещения отвала фосфогипсовых отходов. *Экологический вестник*. 2015. № 4 (34). С. 77–85.

31. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Формализация нелинейных закономерностей развития экосистемных процессов при воздействии антропогенеза. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 2/4 (80). С. 25–31. (Scopus).

32. Chernish Ye., Plyatsuk L. Opportunity of biochemical process for phosphogypsum utilization. *The Journal of Solid waste technology and management*. 2016. Vol.42, No 2. P.108–115. (Scopus).

33. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. The Removal of Hydrogen Sulfide in the Biodesulfurization System Using Granulated Phosphogypsum. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2016. Vol. 18, No 1. P.47–54. (Scopus).

34. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Пляцук Л. Д., Козій І. С. Дослідження впливу обсягу гранульованого завантаження на основі фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації. *The scientific heritage*. 2017. № 7. С. 109–113.

35. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Математическое моделирование процесса миграции компонентов фосфогипсового отвала в окружающей среде. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2017. № 3. С. 115–120.

36. Черниш Є. Ю. Дослідження екологічної безпечності продуктів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *The scientific heritage*. 2018. № 19. С. 57–62.

37. Chernysh Y., Balintova M., Plyatsuk L., Holub M., Demcak S. The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. № 15. P. 1269. (Scopus; Web of Science).

38. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablieieva I., Burla O., Hurets L. Research into biotechnological processes of plant S-nutrition stimulation by the products of phosphogypsum disposal in gas cleaning system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018, № 3/10 (93). P. 6–14. (Scopus).

39. Chernysh Y. The Environmental Friendly Solution for Stimulation of the Soil Protective Properties. *Studia Periegetica*. 2018. Vol. 4 (24). P. 15–25.

40. Chernysh Y., Plyatsuk L. The Carrier Development for Biofilms on the Basis of Technogenic Wastes for Pollutants Treatment in the Environmental Protection Technologies. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham*. 2019. P. 422–432. (Scopus).

Статті в інших наукових виданнях

41. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Зв'язування важких металів у ґрунтовому комплексі при внесенні біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу. *Молодий вчений*. 2018. № 1 (53). С. 446–450.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

42. Черныш Е. Ю. Биохимические процессы преобразования токсических веществ в агроэкосистемах. *Збалансоване природокористування : традиції та інновації* : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 15–17 жовтня 2014). Київ, 2014. С. 172–173.

43. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Анализ возможностей удаления фосфора из сточных вод и их осадков. *Вода. Екологія. Суспільство* : матеріали Міжнар. наук.-техн. конф. (Харків, 20–21 березня 2014). Харків, 2014. С. 85–87.

44. Черныш Е. Ю. Экобиотехнология сероочистки газов с применением фосфогипса. *Экология и защита окружающей среды* : сб. тез. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. (Мінськ, 25 березня 2015). Мінськ, 2015. С. 163–165.

45. Черниш Е. Ю., Яхненко О. М. Утилізація фосфогіпсу в екотехнології очищення газових потоків від сполук сірки. *Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні* : матеріали X Міжнар. наук.-техн. конф. (Миколаїв, 5–7 червня 2015). Миколаїв, 2015. С. 84–86.

46. Яхненко О. М., Черниш Є. Ю. Використання фосфогіпсу в якості іммобілізаційного матеріалу для систем біологічної очистки. *Екологія. Людина. Суспільство* : матеріали XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 27–29 травня 2015). Київ, 2015. С. 148.

47. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Системно-синергетический подход к исследованию и моделированию состояния окружающей среды. *Проблеми екологічної безпеки* : зб. тез доповідей XIII Міжнар. наук.-техн. конф. (Кременчук, 6–8 жовтня 2015). Кременчук, 2015. С. 52.

48. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Анализ направлений утилизации вторичного продукта биообессеривания газовых потоков. *Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств* : материалы науч.-практ. конф. студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых (Гомель, 16 березня 2016). Гомель (Беларусь), 2016. С. 360–363.

49. Черниш Є. Ю., Лего К. В. Розробка біохімічного напрямку регулювання буферних властивостей Чорнобильської зони відчуження. *Екологія. Людина. Суспільство* : матеріали XIX Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 12–13 травня 2016). Київ, 2016. С. 136.

50. Черниш Є. Ю. Еколого-біохімічний підхід до використання біогенних композитів на основі відходів хімічної промисловості як напрямку зниження техногенного навантаження на довкілля. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017* : зб. тез доповідей XX Міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 10-річчю створення екологічного факультету (Харків, 19–22 квітня 2017). Харків, 2017. С. 223–224.

51. Chernysh Y. Y. Phosphogypsum utilization with the biocomposite materials production for environmental protection systems. *Проблеми екологічної безпеки* : зб. тез XV Міжнар. наук.-техн. конф. (Кременчук, 11–13 жовтня 2017). Кременчук, 2017. С. 73.

52. Черниш Є. Ю. Методологічні основи оцінки техногенного навантаження від місць накопичення та складування фосфогіпсу. *Вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Беларуси* : сборник научных статей : в 2 ч. (Гомель, 10 ноября 2017). Гомель (Беларусь), 2017. Ч. 1. С. 385–389.

53. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Математичне моделювання впливу біокомпозиту на основі техногенних відходів на відновлення забруднених важкими металами ґрунтів. *Молоді вчені 2018 – від теорії до практики* : зб. матеріалів ІХ Міжнар. конф. молодих вчених (Дніпро, 16 лютого 2018) Дніпро, 2018. С. 338–341.

54. Chernysh Y., Plyatsuk L. By-products utilization for bioconversion with production of environmentally friendly products. *10th International Scientific Conference of Civil and Environmental Engineering for PhD* : collection of publications (Electronic Collection) (Tatranská Lomnica, 26 – 27 April 2018), Tatranská Lomnica (Slovak Republic). P. 47 – 52.

55. Chernysh Y., Plyatsuk L. The carrier development for biofilms on the basis of technogenic wastes for pollutants treatment in the environmental protection technologies. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018* : book of abstracts (Sumy, 12–15 June 2018). Sumy, 2018. P. 110.

56. Chernysh Y. The environmental friendly solution for stimulation of the soil protective properties. *Current challenges of local and regional development* : book of abstracts (Poznan, 11–13 September 2018). Poznan (Poland), 2018. P. 76.

57. Chernysh Y. The environmental friendly solution for organic and inorganic wastes recycling. *The Protection of Nature and the Environment in Southeast Europe: Players, Discourses, Strategies of Action* : collection of

materials of International University Week 2018 (Electronic Collection) (Tutzing, 1–5 October 2018), Tutzing, 2018. P. 17.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

58. Установка анаеробної переробки органічних відходів: пат. 87422 Україна. № u201309173; заявл. 22.07.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3. 7 с.

Здобувач розробив установку анаеробної переробки органічних відходів разом із фосфогіпсом.

59. Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів: пат. 103687 Україна. № u201506324; заявл. 26.06.2015; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24. 10 с.

Здобувач визначив стадії процесу видалення сполук сірки із потоку газів в системах біофільтрації із завантаженням з фосфогіпсу.

60. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми: пат. 114664 Україна. № а 2015 09035; заявл. 21.09.2015; опубл. 10.07.2017. Бюл. № 13. 10 с.

Здобувач розробив спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми, на основі фосфогіпсу.

61. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Разработка минерального носителя на основе фосфогипсовых отходов для систем биологической газоочистки. *У Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових праць* (Вінниця, 23–26 вересня, 2015). Вінниця, 2015. С. 182.

62. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Шляхи утилізації відходів фосфогіпсу за допомогою біотехнологічних процесів. *Развитие науки в XXI веке : сборник публикаций Научно-информационного центра «Знание» по материалам IV Международной заочной научно-практической конференции* (Харків, 24 липня 2015). Харків, 2015. С. 103–106.

63. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Мониторинговые исследования процесса накопления и складирования фосфогипсовых отходов в окружающей среде. *Еколого-правові та економічні аспекти екологічної*

безпеки регіону : зб. тез доповідей X Міжнар. наук.-практ.конф. (Харків, 20–21 жовтня 2015). Харків, 2015. С. 99–101.

64. Черниш Є. Ю., Сафонова Я. О. Еколого-енергетичні аспекти використання тепла стічних вод. *Екологічна безпека держави*: тези доповідей IX Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів (Київ, 16 квітня 2015). Київ, 2015. С. 44.

65. Лего К. В., Черниш Є. Ю. Еколого-системний підхід до характеристики бар'єрної ролі Чорнобильської зони відчуження. *Екологія та екологічна безпека* : матеріали науково-практичної конференції Всеукраїнського студентського конкурсу (Полтава, 16–18 березня 2016). Полтава, 2016. С. 35.

66. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Визначення впливу вапна та солі манган сульфату на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу при використанні їх в якості мінерального носія в біофільтрах. *Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми та інновації* : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Івано-Франківськ, 22–25 березня 2017). Івано-Франківськ, 2017. С. 53–54.

67. Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Разработка экспериментальной модели биоочистки газовых потоков с использованием гранулированного фосфогипса. *Обмен результатами исследований в рамках международного сближения ученых* : материалы VII Междунар. конф. (Монреаль, 27 марта 2016). Монреаль (Канада), 2016. С. 68–72.

68. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні завантаження із фосфогіпсу. *Наука в современном мире* : сб. публикаций XIII Междунар. науч.-практ. конф. (Київ, 25 січня 2017). Київ, 2017. С. 92–95.

69. Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю., Алієва М. О. Огляд проблематики комплексної переробки фосфогіпсу. *Освіта, наука та виробництво*:

розвиток і перспективи : матеріали II Всеукраїнської науково-методичної конференції (Шостка, 20 квітня 2017). Суми, 2017. С. 17–18.

70. Горова А. А., Черниш Є. Ю. Економічне обґрунтування ефективності анаеробної технології рециклінгу відходів. *STABICONsystems–2017* : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Суми, 27–29 квітня 2017). Суми, 2017. С. 35–37.

71. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Перспективи використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Сталий розвиток – погляд у майбутнє* : зб. тез семінару (приурочений 60-річчю д-ра техн. наук, професора, зав. кафедри екології та збалансованого природокористування М. С. Мальованого) (Львів, 15 вересня 2017). Львів, 2017. С. 21.

72. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *VI Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю* : зб. матеріалів наук.-практ. конф. (Вінниця, 21–24 вересня 2017). Вінниця, 2017. Т. I. С. 220.

73. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Phosphogypsum utilization in the dephosphotation treatment of wastewater and sewage sludge. *Водопостачання та водовідведення : проектування, будова, експлуатація, моніторинг* : матеріали II Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 18–20 жовтня 2017). Львів, 2017. С. 10.

74. Черниш Є. Ю. Напрямки природної регуляції захисних властивостей ґрунтового комплексу. *Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства* : матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Тернопіль, 27–28 квітня 2017). Тернопіль, 2017. С. 131–133.

75. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Науково-методичні засади досліджень процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2018* : зб. тез доповідей XXI Міжнар. наук.-практ. конф. (Харків, 18–20 квітня 2018 року). Харків, 2018. С. 194–197.

76. Черниш Є. Ю., Чубур В. С. Еколого-біохімічний підхід до проблеми утворення та накопичення фосфогіпсу у довкіллі. *Екологічна безпека держави: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, присвяченої пам'яті професора Я. І. Мовчана (з міжнародною участю) (Київ, 19 квітня 2018)*. Київ, 2018. С. 214.

77. Черныш Е. Ю. Закономерности биогеохимических процессов миграции тяжелых металлов в экосистеме. *Актуальні проблеми життєдіяльності суспільства : матеріали XXV Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих учених (Кременчук, 25–26 квітня 2018)*. Кременчук, 2018. С. 137–138.

78. Chernysh Y., Yakhnenko O. Environmentally safe recycling of technogenic wastes. *Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи : матеріали III Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 14 вересня 2018)*. Львів, 2018. С. 5.

79. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Застосування процесів біокаталізу в технологічних системах захисту навколишнього середовища. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування : зб. матеріалів 5-й Міжнар. конгресу (Львів, 26–29 вересня 2018)*. Львів, 2018. С. 103.

80. Шуліпа Є., Черниш Є. Засади екологічного моніторингу вмісту важких металів у ґрунті. *GeoTerrace–2018 : зб. матеріалів Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених (Львів, 13–15 грудня 2018)*. Львів, 2018. С. 52–55.

ABSTRACT

Chernysh Ye.Yu. Scientific basis of environmental synergetic approach to phosphogypsum recycling to reduce manmade load on environment. –

Qualifying scientific work on the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences (Doctor of Sciences) in specialty 21.06.01 – Ecological safety. – Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2019.

The defense of the dissertation will be held at the Specialized Academic Council D 55.051.04 meeting. Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2019.

The thesis deals with the solution of scientific-applied issue of reducing the manmade impact on the environment of waste dumps of chemical industry. The environmental synergetic approach reducing the manmade impact on the territories adjacent to urban ecosystems has been developed to determine the synergistic effects of accumulation and storage of phosphogypsum arrays.

The environmental synergetic basis for modeling of phosphogypsum dumps effect on the environment components has been formed. In particular, the scientific basis for estimation of manmade impact of phosphogypsum accumulation on an ecosystem and heavy metals migration from a man-made dump to a soil complex of an edaphotop has been developed.

The environmental synergetic basis was justified for analyzing the effect of phosphogypsum as a secondary raw material on the environment in traditional areas of its use, and in alternative technological solutions under the concept of the environmental safety of the waste management. In particular, the models of the influence of phosphogypsum using as a secondary resource in traditional technologies and environmental protection technologies were formed, which allows to determine the direction of minimizing the negative impact of phosphogypsum on ecosystem components.

The environmental synergetic concept of waste management with their joint utilization and processing was substantiated, and several groups of biogenic composites were developed on the basis of man-made wastes with the allocation of the following groups: organo-mineral composites on the basis of dihydrate phosphogypsum and sludge sediments, obtained in the process of anaerobic stabilization under sulfate reduction conditions; granules of dihydrate phosphogypsum, modified by additives (lime and bioactive salt of manganese), which can be used as a mineral carrier for microorganisms in various biotechnological solutions of environmental protection; bioorganic systems based on dihydrate phosphogypsum with addition other man-made wastes (fly ash) and alginate as immobilization matrix for the necessary ecological and trophical groups of microorganisms depending on the direction of use. The basic principles of the technology of obtaining an environmentally safe mineral carrier based on phosphogypsum were protected by the patent of Ukraine.

The efficiency of using a modified carrier from phosphogypsum in gas flow purification systems has been investigated for improving the level of atmospheric environmental safety. The rational levels of physical and chemical parameters of conducting the process of biodesulfurization of gas streams during utilization of phosphogypsum in atmospheric protection technologies have been determined in order to achieve purification efficiency higher than 95 % at different levels of load on the content of sulfur compounds in gas streams. The adequacy of the mathematical model of purification from impurities of gas streams has been developed and experimentally confirmed, allowing to take into account the influence of the magnitude of the biochemical loading capacity of phosphogypsum on the change of the hydrogen sulfide concentration in time during the gas purification for the purpose of operational forecasting of changes in the ecological conditions of the territory and the choice of effective methods of rationalization in order to increase regional environmental safety.

The scientific and theoretical foundations of the creation of technological schemes has been developed for the disposal of waste phosphogypsum with

recycling of material flows, which will ensure the formation of a new direction of its use in atmospheric protection technologies with the creation of an ecologically safe technology of processing phosphogypsum and obtaining useful products for its utilization. The basic principles of technology and its constructive implementation were protected by the patent of Ukraine. The development of recommendations for the implementation of the technology for the purification of sulfur-containing gas streams at the Sumy State Scientific-Research Institute of Mineral Fertilizers and Pigments, Sumy.

In order to increase the ecological safety of wastewater treatment plants, the direction of phosphogypsum utilization in the systems of anaerobic stabilization of sludge sediments for the intensification of dephosphation processes was theoretically and experimentally grounded. The mechanisms for extracting phosphates from effluents of sludge sediments, when introducing phosphogypsum into the system was substantiated. Thus, the final concentration of phosphates in the liquid phase of sludge was 2.5–5.0 times higher in comparison with the input stream. Accordingly, the potential for the removal of phosphorus compounds was reached more than 80 %. The synergistic effect of the combined loading influence on COD and the concentration of phosphogypsum on the metabolic activity of anaerobic microorganism groups in the process of phosphate release was substantiated.

The environmental synergetic model of anaerobic stabilization of sludge sediments together with phosphogypsum in the technologies of water ecosystems protection was developed. Technological solutions for the treatment of wastewater and sludge sediments were formed, that including aerobic-anaerobic conversion process, provides spatial succession of microorganisms and trophic chain of hydrobionts with the involvement of technogenic mineral resources (phosphogypsum) to stimulate the development of the necessary ecological trophic groups. The basic principles of technology and its constructive implementation were protected by the patents of Ukraine.

The environmental synergistic mechanisms in the system “soil – microbial biome – toxicant” has been investigated under the action of biogenic composite, which is the product of anaerobic stabilization of sludge sediments and phosphogypsum, to increase the level of environmental safety of natural and anthropogenic landscapes contaminated with heavy metals. The several protective mechanisms have been identified that determine the long-term fixation of heavy metals in stable insoluble organo-mineral aggregate structures, and the role the biotic component of the soil complex in the transformation of organic matter and the biochemical binding of toxic substances. According to the results of microfield studies, the process of remediation of contaminated lands using biocomposite materials on the basis of dihydrate phosphogypsum has been determined, increasing the agro-ecological effect has been determined. pH was 6.5 and reduction of the exchange fraction of lead and cadmium was observed over 84 % on the restored soil. During the restoration of contaminated soil, a significant increase in the relative fraction of residual fraction at all levels of acidity was observed from 5.6–9.05 % to 45.3–51.7 %, which indicates the detoxification of the soil complex and the fixation of heavy metals in the insoluble fraction, which reduces the possibility of toxicants migration in the ecosystem.

The mathematical modeling of the mechanisms of the biocomposite influence on the protective functions of the soil was developed. Accordingly, an environmental synergistic model of its impact on the process of natural regulation of the buffer properties of the soil complex was developed in the process of biochemical transformations of the components of the biocomposite involving soil microbiome in the direction of selective fixation of metal ions, compatible aggregation of organomineral soil particles and biocopomozite, biosorption and bio-deposition of heavy metals.

The practical significance of the paper was confirmed by the results of industrial tests of the developed environmentally safe technologies, one patent for invention of Ukraine, two patents for utility model and introduction acts in the manufacturing and training processes.

Key words: environmental synergetic approach, phosphogypsum recycling, manmade load, environment, environmentally safe technologies.

List of publications

Scientific works, in which the main scientific results of the dissertation are published

Monographs

1. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. Synergetics: nonlinear processes in ecology: monograph. Sumy, 2016. 229 p.

Articles in professional scientific publications from the list of the Ministry of Education and Science of Ukraine

2. Plyatsuk L., Chernish E. Biological phosphorus removal from sewage sludge during bio-sulfidogenic treatment. *The Scientific Journal "Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University"*. 2014. № 4 (87). P. 152–158.

3. Plyatsuk L., Chernish E., Plyatsuk D. Synergetics: ecosystem processes. *The Scientific Journal "Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University"*. 2014. № 6. P. 137–142.

4. Chernysh Y. Ecobiotechnology of sewage sludge treatment: phosphorus compounds removal. *Chemical engineering, ecology and resource conservation*. 2015. № 1. P. 131–140.

5. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Adsorption immobilization of sulfide-oxidizing bacteria in the mass of the support medium made of phosphogypsum. *Technology audit and production reserves*. 2015. № 3/4 (23). P. 4–7.

6. Plyatsuk D. L., Chernysh Y. Y. Integrated express-assessment of air quality under condition of changing industry infrastructure of the region. *Ecological safety*. 2015. №1 (19). P. 46–49.

7. Plyatsuk D. L., Chernysh Y. Y. Phosphogypsum wastes in technologies of protection environment. *Ecological Safety*. 2015. № 1 (19). P. 46–49.

8. Chernysh Y. Y., Yakhnenko E. N. Intensification of the process of biological gas purification by means of an immobilization carrier based on phosphogypsum. *Ecology and industry*. 2015. № 3. P. 46–50.

9. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. Ecologo-synergetic approach to the process of accumulation and utilization of sewage sludge. *Environmental Sciences*. 2015. № 8. 54–68.

10. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. Synergetic approach to the environmental problem of sludge sewage accumulation. *Environmental safety and sustainable resources management*. 2015. № 2 (12). 94–100.

11. Chernysh Y. Y., Yakhnenko E. N. Determination of regime parameters of heavy loaded of bio-desulfurization system with phosphogypsum using. *The Bulletin of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” series: “New solutions in modern technologies”*. 2016. № 12 (1184). P. 207–212.

12. Yakhnenko E. N., Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D., Trunova I. O. Self-growth of phosphogypsum dumps as an indicator of the level of anthropogenic pressure on the environment. *Environmental safety and sustainable resources management*. 2016. № 1 (13). P. 110–119.

13. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D., Yakhnenko E. N. Optimization of phosphogypsum granulation process for biodesulfurization systems. *The Bulletin of the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” series: “New solutions in modern technologies”*. 2016. № 43 (1016). P. 217–222.

14. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Substantiation of the possibility of mineral carrier using from phosphogypsum to purify emissions from thermal power plants. *Ecology and industry*. 2016. № 3. P. 49–54.

15. Chernysh Y. Y. Modeling oxidative capacity of biofilm immobilized on granular phosphogypsum during gas purification. *Energy technologies and resource saving*. 2016. № 3. P. 52–58.

16. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Ecological formalization of directions of waste influence of phosphorite raw materials use. *The Scientific Journal*

"*Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University*". 2017. Vol. 2 (103). Part 1. P. 105–109.

17. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D., Yakhnenko E. N. Development of the model of migration process and biochemical conversion of phosphogypsum components in the soil profile. *Environmental safety and sustainable resources management*. 2017. № 1 (15). P. 146–155.

18. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Modeling the process of stimulating the protective functions of the soil complex using a biogenic composite based on technogen waste. *Environmental Sciences*. 2017. № 13. P. 129–140.

19. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D., Yakhnenko O. M., Trunova I. O. Modelling of the vertical migration process of phosphogypsum components in the soil profile. *Journal of Engineering Sciences*. 2017. Volume 4. Issue 2. P. G 6–G 11.

20. Chernysh Ye. Yu., Vaskin R. A., Yakhnenko O. M. Development of environmentally safe technological solutions for the phosphogypsum utilization in environment protection technologies. *Environmental safety and sustainable resources management*. 2017. № 2 (16). P. 140–147.

21. Chernysh Ye. Yu. Development of the integrated model of ecologically safe utilization of phosphogypsum in environment protection technologies. *The Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" series: "New solutions in modern technologies"*. 2017. № 53 (1274). P. 152–158.

22. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablieieva I. Y., Kozii I. S., Balintova M., Matiash Y. O. Sulfur utilization in the systems of biological wastewater denitrification. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Vol. 5, Issue 1. P. H 7–H 15.

23. Chernysh Y., Plyatsuk L., Yakhnenko O., Trunova I., Kozii I. Research of migration patterns of heavy metals in the area of phosphogypsum storage influence. *Environmental problems*. 2018. Vol. 3. № 1. P. 49–52.

24. Chernysh Y., Plyatsuk L. Environmentally safe use of phosphogypsum in the protection of aquatic ecosystems. *Ecology and industry*. 2018. № 2. P. 86–92.

25. Chernysh Y., Plyatsuk L. Scientific and theoretical substantiation of the influence of the organo-mineral biocomposite on the mobility of radionuclides and heavy metals in the soil. *Environmental safety and sustainable resources management*. 2018. № 1 (17). P. 30–38.

Articles in scientific periodicals of other states and publications, which are indexed by databases of Scopus and Web of Science

26. Plyatsuk L. D., Chernish E. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge and gypsum waste under bio-sulfidogenic conditions. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*. 2014. Vol. 40. № 1. P. 10–23. (Scopus)

27. Chernysh Y., Plyatsuk L., Dorda V. Ecotechnology for hydrogen sulfide removal and production of elemental sulfur. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2014. № 15 (2–4). P. 189–202. (Scopus)

28. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Development of biotechnology of hydrogen sulfide removal from biogas using immobilization material based on phosphogypsum. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 2/6 (74). P. 49–51. (Scopus)

29. Chernysh Y. Application of phosphogypsum in the ecotechnology of gas purification with elemental sulfur formation. *Ecological bulletin*. (Minsk) 2015. № 1 (31). P. 73–79.

30. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Yakhnenko E. N., Trunova I. O. System approach to environmental monitoring in the area of phosphogypsum dumps. *Ecological bulletin*. (Minsk) 2015. № 4 (34). P. 77–84.

31. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. Formalization of non-linear patterns of evolutionary ecosystem processes under anthropogenesis influence. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 2/4 (80). P. 25–31. (Scopus)

32. Chernish Ye., Plyatsuk L. Opportunity of biochemical process for phosphogypsum utilization. *The Journal of Solid waste technology and management*. 2016. Vol.42. № 2. P.108–115. (Scopus)
33. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. The Removal of Hydrogen Sulfide in the Biodesulfurization System Using Granulated Phosphogypsum. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2016. Volume 18. №1. P. 47–54. (Scopus)
34. Chernysh Y. Y., Yakhnenko E. N., Plyatsuk L. D., Koziy I. S. Study of influence of granulated phosphogypsum load on process of gas cleaning under biodesulfurization systems. *The scientific heritage*. (Hungary) 2017. № 8. P. 109–113.
35. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Mathematical modeling of the migration process of components of phosphogypsum dump in the environment. *Journal of the Belarusian State University. Ecology*. (Minsk) 2017. № 3. P. 115–120.
36. Chernysh Y. Y. Research of ecological safety of products by phosphogypsum utilization in environmental protection technologies. *The scientific heritage* (Hungary). 2018. № 19. P. 57–62.
37. Chernysh Y., Balintova M., Plyatsuk L., Holub M., Demcak S. The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. № 15. P. 1269–1283. (Scopus; Web of Science)
38. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablieieva I., Burla O., Hurets L. Research into biotechnological processes of plant S-nutrition stimulation by the products of phosphogypsum disposal in gas cleaning system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 3/10 (93). P. 6–14. (Scopus)
39. Chernysh Y. The Environmental Friendly Solution for Stimulation of the Soil Protective Properties. *Studia Periegetica*. 2018. Vol. 4 (24). P. 15–25.
40. Chernysh Y., Plyatsuk L. The Carrier Development for Biofilms on the Basis of Technogenic Wastes for Pollutants Treatment in the Environmental Protection Technologies. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. 2019. P. 422-432. (Scopus)

Articles in other scientific journals

41. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D. Binding of heavy metals in the soil complex at the introduction biocomposite based on sewage sludge and phosphogypsum. *Young scientist*. 2018. № 1 (53). P. 446–450.

Scientific works, testifying the approbation of dissertation materials

42. Chernysh Y. Biochemical processes of transformation of toxic substances in agroecosystems. Materials of the international scientific-practical conference «*Balanced natural resources: traditions and innovations*» (Kyiv, 15–17 October 2014). Kyiv, 2014. P. 172–173.

43. Plyatsuk L., Chernysh Y. Analysis of the possibilities of phosphorus removal from wastewater and sludge. Materials of the IV International Scientific and Technical Conference «*Water. Ecology. Society*» (Kharkiv, 20–21 March 2014). Kharkiv, 2014. P. 85–87.

44. Chernysh Y. Y. Ecobiotechnology of gas desulphurization using phosphogypsum. *Ecology and environmental protection: a collection of abstracts of the II International Scientific and Practical Conference* (Minsk, 25 March 2015). Minsk, 2015. P. 163–165.

45. Chernysh Y., Yakhnenko E. Utilization of phosphogypsum in environmental technologies for purifying gas streams from sulfur compounds. Materials of the X International Scientific and Technical Conference «*Problems of Ecology and Energy Saving in Shipbuilding*» (Mykolayiv, 5–7 June 2015). Mykolayiv, 2015. P 84 – 86.

46. Yakhnenko E., Chernysh Y. The phosphogypsum using as an immobilization material for biological treatment systems. Abstracts book of XVIII International Scientific and Practical Students', Postgraduates', Young Scientists' Conference «*Ecology. Person. Society*» (Kyiv, 27–29 May 2015). Kyiv, 2015. P. 148.

47. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. System-synergetic approach to research and modeling of the state of the environment. Collection of abstracts of the XIII

International research and technic conference «*Problems of ecological safety*» (Kremenchuk, 6–8 October 2015). Kremenchuk, 2015. P. 52.

48. Lego K. V., Chernysh Y. Y. Ecologo-systemic approach to the characterization of the barrier role of the Chernobyl exclusion zone. «*Ecology and ecological safety*»: Materials of the scientific and practical conference of the all-Ukrainian student contest" (Poltava, 16–18 March 2016). Poltava, 2016. P. 35.

49. Chernysh Y. Y., Lego K. V. Development of biochemical direction of regulation of buffer properties of the Chernobyl exclusion zone. Materials of the XIX International Science Conference «*Ecology. Human. Society*» (Kyiv, 12–13 May 2016). Kyiv, 2016. P. 136.

50. Chernysh Ye. Yu. Ecological-biochemical approach to the use of biogenic composites on the basis of chemical industry wastes as a direction to reduce the technogenic load on the environment. *Ecology, environmental protection and balanced environmental management: education – science – production – 2017 Abstracts of XX International scientific conference dedicated to the 10th anniversary of the School of Ecology* (Kharkiv, 19–22 April 2017). Kharkiv, 2017. P. 223–224.

51. Chernysh Y. Y. Phosphogypsum utilization with the biocomposite materials production for environmental protection systems. Collection of abstracts of the XV International scientific and technical conference «*Problems of ecological safety*» (Kremenchuk, 11–13 October 2017). Kremenchug, 2017. P. 73.

52. Chernysh Y. Y. Methodological basis of estimation of technogenic loading from places of phosphogypsum accumulation and deposition. *Voprosy nauk o zemle v koncepcii ustojchivogo razvitiya Belarusi: sbornik nauchnyx statej : prat 1* (Gomel, 10 November 2017). Gomel (Belarus), 2017. P. 385–389.

53. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D. Mathematical modeling of the influence of biocomposite based on technogenic wastes on the restoration of soils contaminated with heavy metals. Collection of materials of the IX International Conference of Young Scientists «*Young Scientists 2018 – From Theory to Practice*» (Dnepro, 16 February 2018). Dnepro. P. 338–341.

54. Chernysh Y., Plyatsuk L. By-products utilization for bioconversion with production of environmentally friendly products. Collection of publications of *10th International Scientific Conference of Civil and Environmental Engineering for PhD* (Electronic Collection) (Tatranská Lomnica, 26 – 27 April 2018), Tatranská Lomnica (Slovak Republic). P. 47 – 52.

55. Chernysh Y., Plyatsuk L. The Carrier Development for Biofilms on the Basis of Technogenic Wastes for Pollutants Treatment in the Environmental Protection Technologies. Book of Abstracts. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018*. (Sumy, 12–15 June 2018), Sumy, 2018. P. 110.

56. Chernysh Y. The Environmental Friendly Solution for Stimulation of the Soil Protective Properties. *Current challenges of local and regional development. Book of Abstracts* (Poznan, 11–13 September 2018). Poznan (Poland), 2018. P. 76.

57. Chernysh Y. The environmental friendly solution for organic and inorganic wastes recycling. Collection of materials of International University Week 2018 «*The Protection of Nature and the Environment in Southeast Europe: Players, Discourses, Strategies of Action*» (Electronic Collection) (Tutzing, 1–5 October 2018), Tutzing, 2018. P. 17.

Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation

58. Patent of Ukraine for utility model 87422. Installing anaerobic processing of organic waste. Published on 10.02.2014.

59. Patent of Ukraine for utility model 103687. Method of sulfur compound removal from gas flows. Published on 25.12.2015.

60. Patent of Ukraine for invention 114664. Method for producing a granulated carrier containing immobilized microorganisms. Published on 10.07.2017.

61. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. Development of a mineral carrier based on phosphogypsum waste for biological gas purification systems. *V All-Ukrainian*

Congress of Ecologists with International Participation (Vinnytsia, 23–26 September 2015). Vinnytsia, 2015. P.182.

62. Chernysh Y., Yakhnenko E. The directions of phosphogypsum waste utilization using biotechnological processes. Collection of publications of the Scientific and Information Center “Znanie” on the materials of the IV International Correspondence Scientific and Practical Conference: «*The Development of Science in the 21st Century*» (Kharkiv, 24 July 2015). Kharkiv, 2015. P. 103–106.

63. Yakhnenko E., Chernysh Y. Monitoring investigation of the process of accumulation and storage of phosphogypsum wastes in the environment, Collection of theses of the reports of the X international scientific-practical conference «*Ecological-legal and economic aspects of ecological safety of the region*» (Kharkiv, 20–21 October 2015). Kharkiv, 2015. P. 99–101.

64. Chernysh Y. Y., Safonova Ya. O. Ecologo-energy aspects of the sewage heat using. *State Environmental Safety*. Abstracts of IX Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students (Kyiv, 16 April 2015). Kyiv, 2015. P. 44.

65. Yakhnenko E., Chernysh Y. Analysis of directions of the secondary product utilization of bio-desulfurization of gas streams. II International Science and Applied Research Conference for undergraduate, graduate, and post-graduate students and young researchers within the framework of the Year of Science in the Republic of Belarus «*Topical issues of geosciences in the framework of sustainable development of Belarus and the bordering countries*» (Gomel, 10 March 2016), Gomel (Belarus), 2016. P. 360 – 363.

66. Chernysh Y., Yakhnenko E. The development of experimental model of gas flows biopurification with granular phosphogypsum using. *Sharing the Results of Research towards Closer Global Cooperation among Scientists: Results of the 7 International Conference: Collection of Research Papers* (Montreal, 17 March 2016). Montreal (Canada), 2016, P. 68–72.

67. Chernysh Y., Yakhnenko E. Mathematical modeling of the process of biodesulfurization of gas flow in air protection technologies using loading based

on phosphogypsum. Collection of publications of XIII International Scientific and Practical Conference «*Science in the Modern World*» (Kyiv, 25 January 2017). Kyiv, 2017. P. 92–95.

68. Chernysh Y., Yakhnenko E. Determination of the influence of lime and salt of manganese sulfate on the biochemical activity of modified phosphogypsum granules that using as a mineral carrier in biofilters. Proceeding of the international research and practice conference «*Ecogeoforum–2017. Actual Problems and Innovations*» (Ivano-Frankivsk, 22–25 March 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 53–54.

69. Plyatsuk L., Chernysh Y., Alieva M. An overview of the complex processing of phosphogypsum. *Education, Science and Production: Development and Prospects*: Materials of the 2nd All-Ukrainian Scientific and Methodical Conference (Shostka, 20 April 2017). Shostka, 2017. P. 17–18.

70. Chernysh Y. The directions of natural regulation of the soil complex protective properties. Materials of IV International scientific and practical conference «*Ecology and environmental in the optimizing system of relation between nature and society*» (Ternopil, 27–28 April 2017). Ternopil, 2017. P. 131–133.

71. Gorova A. A., Chernysh Ye. Yu. Economic substantiation of the efficiency of anaerobic waste recycling technology. *International scientific and practical conference «STABICONsystems – 2017»* (Sumy, 27–29 April 2017). Sumy, 2017. P. 35–37.

72. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D. Prospects for the use of phosphogypsum in environmental protection technologies. Collection of abstracts of the seminar «*Sustainable Development – Look into the Future*» (Lviv, 15 September 2017). Lviv, 2017. P. 21.

73. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Ecologically safe utilization of phosphogypsum in environmental protection technologies. Collection of materials of the scientific and practical conference «*All-Ukrainian Congress of Ecologists*

with International Participation» (Vinnytsia, 21–24 September 2017). Vinnytsia, 2017. Vol. I. P. 220.

74. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Phosphogypsum utilization in the dephosphotation treatment of wastewater and sewage sludge. Proceedings of the II International Scientific-Practical Conference «*Water Supply and Wastewater Disposal «Designing, construction, operation and monitoring»*» (Lviv, 18–20 October 2017). Lviv, 2017. P.10.

75. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D. Scientific-methodical principles of research of the recycling process of phosphogypsum in environmental protection technologies. *Ecology, environmental protection and balanced environmental management: education – science – production – 2018: Abstracts of XXI International scientific conference* (Kharkiv, 18–20 April, 2018). Kharkiv, 2018, P. 194–197.

76. Chernysh Ye. Yu., Chubur V. S. Ecological-biochemical approach to the problem of formation and accumulation of phosphogypsum in the environment. *State Environmental Safety: abstracts of XII Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students in memory of Prof. Movchan Ya.* (with international participation) (Kyiv, 19 April 2018). Kyiv, 2018. P. 214.

77. Chernysh Ye.Yu. Regularities of biogeochemical processes of heavy metals migration in the ecosystem. Conference proceedings XXV International scientific conference of young scientists and researches «*Topical problems of vital functions of society»*. (Kremenchuk, 25–26 Aprile 2018). Kremenchuk, 2018. P. 137–138.

78. Chernysh Y., Yakhnenko O. Environmentally safe recycling of technogenic wastes. Proceedings of 3rd International Scientific and Practical Conference: «*Ecological Safety as the Basis of Sustainable Development. European Experience and Perspectives»* (Lviv, 14 September 2018). Lviv, 2018. P. 5.

79. Chernysh Y., Plyatsuk L. The use of biocatalysis processes in technological systems of environmental protection. Processing of 5th International

Congress «*Environment Protection. Energy Saving. Sustainable Environmental Management*». (Lviv, 26–29 September 2018). Lviv, 2018. P. 103.

80. Shulipa Y., Chernysh Y. Basics for environmental monitoring of heavy metals content in soil. International Conference of Young Scientists «*GeoTerrace-2018*» (Lviv, 13 – 15 December 2018). Lviv, 2018. P. 52–55.

ЗМІСТ

	С.
Скорочення та умовні позначки.....	40
Вступ.....	41
Розділ 1 Екологічна проблематика техногенного впливу на довкілля твердих відходів переробки фосфатної сировини в хімічній промисловості	51
1.1 Аналіз екологічного впливу процесу видобутку і перероблення фосфоритової сировини	51
1.2 Аналіз досліджень впливу відвального фосфогіпсу на компоненти довкілля.....	57
1.3 Аналіз технологічних рішень щодо розроблення технологій утилізації фосфогіпсу	62
1.4 Реалізація альтернативних рішень утилізації фосфогіпсу в рамках розвитку концепції екологічної безпеки перероблення відходів.....	73
1.5 Обґрунтування доцільності розроблення єдиного наукового підходу для зменшення техногенного впливу на довкілля та утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту природних компонентів..	76
Постановка завдань досліджень.....	82
Розділ 2 Об'єкти та методи дисертаційного дослідження.....	85
2.1 Оцінка техногенного впливу фосфогіпсу на природні компоненти довкілля.....	85
2.1.1 Еколого-гігієнічна оцінка впливу фосфогіпсових відвалів на ґрунти прилеглих територій.....	85
2.1.2 Польові дослідження процесів впливу відвального фосфогіпса на біотичну складову довкілля.....	97
2.2 Розроблення експериментальних установок та опис методів дослідження процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища.....	103

2.2.1	Експериментальна установка для проведення процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу.....	103
2.2.2	Експериментальні установки для дослідження процесу утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем і атмосферного повітря.....	105
2.2.3	Експериментальний модуль для дослідження процесів трансформації компонентів фосфогіпсу та біогенного композиту на його основі в ґрунтовому профілі.....	109
2.2.4	Опис методів досліджень.....	114
2.3	Опис методик досліджень.....	118
2.3.1	Методика проведення дослідження утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря та водних екосистем.....	118
2.3.2	Методика проведення дослідження процесів трансформації компонентів фосфогіпсу та утилізації композитних матеріалів із фосфогіпсу в технологіях відновлення ґрунтів.....	122
	Висновки до розділу 2.....	124
	Розділ 3 Еколого-синергетичні засади дослідження техногенного впливу відвалів фосфогіпсу на довкілля.....	126
3.1	Постановка проблеми.....	126
3.2	Еколого-синергетичні засади моделювання впливу відвалів фосфогіпсу на природні компоненти довкілля.....	134
3.3	Елементи синергетичних механізмів при моделюванні процесів фільтрації забруднених вод з відвального фосфогіпсу в ґрунтовому профілі.....	138
3.3.1	Моделювання глибини зволоження сірих лісових ґрунтів при фільтрації через ґрунтовий профіль води з дрібнодисперсними частинками фосфогіпсу	138

3.3.2 Дослідження динаміки виносу водорозчинних форм елементів за модельним ґрунтовим профілем при фільтрації води з дрібнодисперсними частинками фосфогіпсу	140
3.4 Математичне моделювання міграції полютантів із фосфогіпсових відвалів.....	145
Висновки до розділу 3.....	150
Розділ 4 Еколого-синергетичний підхід до розроблення технологічних рішень утилізації фосфогіпсу для зменшення техногенного навантаження на довкілля.....	153
4.1 Постановка проблеми.....	153
4.2 Розроблення еколого-синергетичної концепції утилізації фосфогіпсу.....	154
4.2.1 Узагальнююча модель досліджень еколого-синергетичних процесів утилізації фосфогіпсу.....	156
4.2.2 Еколого-синергетичний аналіз технологічних рішень утилізації фосфогіпсу для зниження техногенного навантаження на довкілля....	162
4.3 Встановлення екологічно безпечних властивостей модифікованих композитів на основі фосфогіпсу для підтримки процесів захисту навколишнього середовища.....	165
4.4 Дослідження залежності між розміром гранул і формуванням бактеріального матриксу.....	167
4.5 Визначення впливу часу окатування і вологості фосфогіпсу на процес формування модифікованих гранул.....	171
4.6 Дослідження біохімічної активності модифікованих гранул фосфогіпсу при додаванні вапна.....	173
4.7 Визначення впливу солі біоактивного металу на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу та їх загальна остаточна характеристика.....	176

4.8 Еколого-синергетичні закономірності іммобілізація мікроорганізмів на модифікованих гранулах фосфогіпсу.....	180
4.9 Розроблення способу отримання біогенного композиту з іммобілізованими мікроорганізмами на основі техногенних відходів.....	189
4.9.1 Розроблення способу іммобілізації мікроорганізмів у масі носія на основі техногенних відходів.....	189
4.9.2 Вплив діаметру іммобілізованих гранул носія на окислення сульфідів.....	196
4.9.3 Вплив часу затвердіння носія на основі техногенних відходів на окислення сульфідів.....	198
Висновки до розділу 4.....	200
Розділ 5 Еколого-синергетичні закономірності використання завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....	204
5.1 Постановка проблеми.....	204
5.2 Дослідження процесу очищення газового потоку з використанням фосфогіпсу в технології захисту атмосферного повітря.....	205
5.2.1 Дослідження фізико-хімічних параметрів біодесульфуризації біогазу з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу	207
5.2.2 Дослідження показників залежності об'єму завантаження фосфогіпсу від динаміки утворення біосірки та виведення її із системи.....	216
5.2.3 Дослідження впливу величини втрати об'єму завантаження фосфогіпсу на ефективність газоочищення.....	221
5.2.4 Дослідження зв'язку між технологією видалення біосірки з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу та ступенем екобезпеки утилізації відходів.....	225

5.3 Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку на модифікованих гранулах фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....	228
5.3.1 Визначення математичної моделі розвитку мікроекосистем на поверхні завантажених гранул фосфогіпсу.....	229
5.3.2 Розроблення моделі визначення окисної здатності біоплівки на мінеральному носії із фосфогіпсу для процесу газоочищення	233
5.4 Методика розрахунку робочих параметрів біофільтру, завантаженого гранулами із фосфогіпсу.....	237
5.5 Розроблення технологічних схем очищення газових потоків від сполук сірки з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу.....	239
5.5.1 Установка біофільтру для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу.....	241
5.5.2 Установка біоскруберу для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу.....	244
Висновки до розділу 5.....	246
Розділ 6 Еколого-синергетичний підхід до процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем.....	249
6.1 Основні рішення щодо застосування фосфогіпсу в системах очищення стоків і мулових осадів від біогенних речовин.....	249
6.2 Дослідження синергетичних закономірностей процесу відновлення сполук фосфору з мулових осадів при анаеробній стабілізації разом із фосфогіпсом в умовах сульфатредукції.....	251
6.3 Обґрунтування еколого-синергетичних засад процесів інтенсифікації анаеробного вилучення біогенних елементів зі стоків і мулових осадів за допомогою фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем.....	260
6.3.1 Визначення еколого-синергетичних механізмів відновленням фосфору з мулових осадів та стічних вод за дії фосфогіпсу.....	260

6.3.2 Еколого-синергетичні закономірності процесу трансформацій фосфогіпсу та мулових осадів у технологіях захисту водних екосистем.....	266
6.4 Розроблення технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем	275
Висновки до розділу 6.....	281
Розділ 7 Еколого-синергетичні засади застосування утилізованого фосфогіпсу в технологіях ремедіації забруднених ґрунтів.....	283
7.1 Постановка проблеми.....	283
7.2 Наукове обґрунтування еколого-синергетичних основ природної регуляції буферних властивостей ґрунтового комплексу.....	284
7.3 Мікропольові дослідження процесу ремедіації забруднених земель з використанням біокомпозиту на основі утилізованого фосфогіпсу в системах анаеробної стабілізації мулових осадів.....	289
7.4 Еколого-синергетичні засади моделювання процесів стимулювання природних захисних властивостей ґрунтів за допомогою біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу.....	297
7.5 Еколого-синергетичні перетворення в процесі стимулювання природних захисних механізмів ґрунтового комплексу з використанням біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу.....	306
Висновки до розділу 7.....	311
Загальні висновки.....	313
Список використаних джерел.....	319
Додатки.....	352

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАК

ЕФК	– екстракційна фосфорна кислота;
НС	– навколишнє середовище;
LCA	– метод оцінки життєвого циклу продукту (Life Cycle Assessment);
ГДК	– гранично допустима концентрація;
РЗМ	– рідкісноземельні метали;
РЗЕ	– рідкісноземельні елементи;
КУО	– колонієутворюючі одиниці;
ЕФО	– ефективність очищення;
ВМ	– важкі метали;
ПГС	– перевірна газова суміш;
ГТК	– гідротермічний коефіцієнт
$ЧЗ_{Me}$	– частка надходження запасів важких металів
$БЮ_x$	– біохімічна активність модифікованих гранул фосфогіпсу;
ОЗБ	– окисна здатність біоплівки;
ОЗБ _г	– окисну здатність біомаси ґрунту;
МО	– мулові осади;
ЛЖК	– леткі жирні кислоти;
ХСК	– хімічне споживання кисню;
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія;
ФГ	– доза фосфогіпсу;
СП _p	– приріст фосфат-іонів;

ВСТУП

Актуальність теми. Однією з основних проблем техногенної безпеки і сталого розвитку кожної держави, зокрема й України, є ресурсозбереження та відновлення навколишнього середовища (НС) як основної складової частини екологічної безпеки на глобальному і місцевому рівнях.

При впливі факторів екологічної небезпеки природна екосистема втрачає стійкість та переходить на один із можливих рівнів існування, перетворюючись на природно-техногенну, техногенну та редукційну систему, в якій зростає роль деструктивних процесів в умовах порушення гомеостазу. Екосистема являє собою синергетичну систему, оскільки є відкритою і піддається впливу техногенезу, зокрема, процесу накопичення відходів промисловості в довкіллі, що змушує її шукати шляхи самоорганізації.

Так, чинником негативного впливу виробництва фосфорних добрив є приріст об'єму багатотоннажного відходу – фосфогіпсу, що збільшує рівень техногенного навантаження на екосистемні компоненти в місцях його складування, перевищуючи природні межі флуктуації хімічних елементів у них, зокрема токсичних, та формуючи умови біфуркації деградаційного характеру для екосистеми.

Розроблення наукових засад єдиного підходу не лише до процесу ресурсоефективного виробництва продукції мінеральних добрив, а й поводження з відходами цих виробництв дозволить визначити напрями і результати перетворень їх у довкіллі, що сприяють виконанню вимог екологічної безпеки.

На сьогодні у світі налічують 52 країни, в яких відбувається складування фосфогіпсу у відвалах, і загальні об'єми вже накопиченого становлять 5,6–7,0 млрд т. Щорічний приріст його накопичення у світі досягає 120–130 млн т, а масова частка утилізації не перевищує 10 %.

На цей час на території України нагромаджено більше ніж 55 млн т. За минулі роки вихід фосфогіпсу у виробничому процесі становив близько 2 млн т щорічно. Лише в Сумській області знаходиться понад 14 млн т цього відходу, що призвело до утворення териконів висотою до 15 м у місцях складування фосфогіпсу.

Відвали фосфогіпсу є комплексними джерелами забруднення і деформації довкілля. Зберігання фосфогіпсу у відвалах, навіть за правильної експлуатації споруди, становить екологічну небезпеку для природних компонентів. Під час оброблення фосфатної сировини в технологічних рішеннях виробництва мінеральних добрив значна частка шкідливих і токсичних домішок потрапляє у тверді відходи. Зокрема, сполуки фтору, невідмита фосфорна кислота та її солі, рідкісноземельні метали, миш'як, важкі метали (ВМ) – кадмій, свинець, ванадій тощо, а також можлива наявність радіоактивних елементів. Свіжі відвали стають джерелами емісії сполук фтору в атмосферне повітря. Високі значення кислотності (рН від 3 од. до 5 од. залежно від віку відвалу) обумовлюють рухомість токсичних компонентів і можливість їх трансформації та міграції в ґрунти навколо відвалів і потенційно – в підземні води.

Зменшення рівня техногенного впливу на довкілля в процесі поводження з цим відходом потребує вдосконалення та створення нових екологічно безпечних процесів, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів і залучення фосфогіпсу як вторинного ресурсу, й відповідне оновлення існуючих практик його утилізації.

Отже, своєчасністю та актуальністю визначається пошук наукового підходу до розроблення методології визначення напрямів самодовільних процесів, що сприяє зниженню навантаження на довкілля і дає апіорну оцінку еко-ефективності прийняття рішень щодо розроблення екологічно безпечних біохімічних процесів утилізації в технологіях захисту НС та формування єдиної еколого-синергетичної концепції стимулювання природного відновлення компонентів екосистем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тематика дисертаційної роботи відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки в Україні на період до 2020 р. з розділу «Раціональне природокористування» і стратегічним пріоритетним напрямом інноваційної діяльності в Україні на 2011–2021 рр. «Широке застосування технологій більш чистого виробництва та охорони навколишнього природного середовища». Робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету, пов'язаних із тематиками «Розробка шляхів поліпшення екологічної ситуації міст і промислових зон» згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0111U006335) та «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики» (номер держреєстрації 0116U006606).

Мета дослідження. Метою роботи є розроблення та обґрунтування наукових засад еколого-синергетичного підходу щодо екологічно безпечного поводження з відходами на прикладі створення технологій комплексної утилізації фосфогіпсу в системах очищення компонентів довкілля.

Завдання досліджень. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- сформулювати еколого-синергетичні засади оцінювання рівня техногенного навантаження на довкілля від фосфогіпсових відвалів;
- здійснити моделювання процесу міграції ВМ із техногенного масиву фосфогіпсового відвалу на прилеглі території;
- розробити еколого-синергетичну концепцію утилізації фосфогіпсу в технологічних рішеннях захисту НС;

- обґрунтувати механізми впливу модифікованих гранул фосфогіпсу як носія для розвитку бактеріальної культури на процес біохімічного газоочищення в технологіях захисту атмосферного повітря;
- розробити кінетичну модель біоокиснення сполук сірки в процесі іммобілізації тіобактерій на фосфогіпсових гранулах;
- визначити фізико-хімічні параметри здійснення процесу газоочищення в біофільтрі з гранульованим завантаженням із фосфогіпсу;
- розробити технологічні рішення утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;
- сформулювати наукові засади процесів утилізації фосфогіпсу в системах анаеробної стабілізації стічних вод та мулових осадів у технологіях захисту водних екосистем;
- здійснити математичне моделювання кінетики вивільнення фосфат-іонів із мулових осадів у процесі анаеробної конверсії разом із дигідратним фосфогіпсом;
- дослідити синергізм впливу дози фосфогіпсу за певних значень ХСК на процес виділення фосфат-іонів в анаеробно стабілізованих мулових осадах в умовах сульфатредукції;
- розробити еколого-синергетичну модель анаеробної стабілізації стоків та мулових осадів разом із фосфогіпсом для технологічної реалізації процесу захисту водних екосистем;
- обґрунтувати еколого-синергетичні механізми фіксації ВМ у ґрунтовому комплексі за дії біогенного композита, що містить фосфогіпс, у технологіях відновлення ґрунтів;
- здійснити математичне моделювання впливу біогенного композита, що містить фосфогіпс, на мікробний ценоз ґрунту;
- здійснити мікропольові дослідження впливу біогенного композита, що містить фосфогіпс, на стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу відповідно до синергетики процесу.

Об'єкт дослідження – техногенний вплив відвалів фосфогіпсу на довкілля.

Предмет дослідження – еколого-синергетичний підхід до зменшення техногенного навантаження на довкілля при використанні фосфогіпсу в природоохоронних технологіях.

Методи дослідження. Теоретичні аспекти дисертаційної роботи ґрунтуються на еколого-синергетичному, фізичному, біохімічному та математичному моделюванні нелінійних процесів розвитку екосистемних явищ за впливу процесу накопичення фосфогіпсу в об'єктах довкілля та його утилізації в технологіях захисту НС. Під час проведення експериментальних досліджень для визначення хімічного складу зразків фосфогіпсу, контролю фізико-хімічних параметрів процесу його утилізації були використані такі методи: рентгенофлуоресцентний, рентгенодифракційний, атомно-адсорбційний, фотометричної абсорбції, електронної мікроскопії, гравіметрії, гігromетрії та рН-метрії. Для оптимізації процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу було використано ситовий аналіз та метод капілярної конденсації азоту. Для вивчення якісного і кількісного складу газових потоків використовували метод газометрії та газової хроматографії. Дослідження морфології мікробних препаратів проводили за допомогою світлової та електронної растрової мікроскопії.

Метод повнофакторного експерименту застосовували для оцінювання впливу відхилень основних факторів на процес формування композитів на основі фосфогіпсу та процес утилізації фосфогіпсу в технологічних системах захисту НС. Використані методи оптимізації в моделюванні технологічних процесів із застосуванням комп'ютерних технологій та електроніки. У версії R2 платформи Arduino Uno як конвертер використовували контролер Atmega8. Використано програмні пакети підтримання експерименту DifWin-1, Autodesk 3DS Max (ліцензовані). Моделювання та оброблення експериментальних даних здійснено за

допомогою спеціального програмного забезпечення Microsoft Excel, Google Earth Pro, Statistica 12.0, MatLab 7.8.0 (ліцензовані). Для розроблення комп'ютерної моделі була використана мова програмування C++ в інтегрованому середовищі Borland C++ (ліцензовані).

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

вперше:

– розроблено еколого-синергетичні засади аналізу техногенного впливу місць складування відходів на прикладі результатів досліджень поведінки фосфогіпсу та урахування синергетичних характеристик розвитку екосистеми на різних рівнях її організації за впливу чинників екологічної небезпеки, що формуються в процесі накопичення масивів відходів у довкіллі;

– розроблено еколого-синергетичні засади оцінювання рівня безпечності утилізації відходів на прикладі фосфогіпсу при використанні його як мінерального носія в біосорбційних процесах захисту компонентів довкілля;

– встановлено еколого-синергетичні механізми утворення біоактивного прошарку у фосфогіпсовому носії в процесі очищення відхідних газів від сполук сірки для зниження техногенного навантаження на атмосферне повітря;

– визначено еколого-синергетичні механізми виділення фосфат-іонів у рідкій фазі в процесі сумісної анаеробної стабілізації мулових осадів та фосфогіпсу з метою зниження техногенного навантаження на гідросферу, що дозволяє підвищити ефективність водоочищення на станціях біологічного очищення міських очисних споруд;

– визначено синергетичні закономірності змін фракційного складу ВМ з утворенням стійкої нерозчинної фракції в системі «грунт – мікробний біом – біокомполімер» на основі мулових осадів та фосфогіпсу в процесі

ремедіації забруднених ґрунтів із метою зниження техногенного навантаження на ґрунтовий комплекс;

набули подальшого розвитку:

– моделювання міграції ВМ у техногенному тілі фосфогіпсового відвалу та ґрунті з урахуванням процесу біовилуговування компонентів фосфогіпсу.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Розроблено технологію видалення сполук фосфору з мулових осадів за допомогою дигідратного фосфогіпсу в системах анаеробної мікробіологічної стабілізації, що розглядається як важливий елемент стратегії поводження з такого роду відходами в Україні й може бути впроваджена на існуючих і проєктованих спорудах біологічного очищення комунально-побутових стічних вод. Упровадження розробленої технології запобігає розбуханню активного мулу, що на сьогодні є надзвичайно актуальною проблемою при експлуатації аеротенків, і додатково дозволяє отримати високоякісне фосфатне добриво. Основні принципи технології захищені патентом України на корисну модель.

2. Розроблено технологію біохімічного окиснення сполук сірки газових потоків із використанням мінерального носія на основі фосфогіпсу, що дозволяє забезпечити очищення біогазу до біометану з утворенням біосірки як побічного продукту очищення. Аеробні біофільтри з гранульованим завантаженням на основі фосфогіпсу запропоновано використовувати для очищення промислових газових викидів із високою концентрацією сполук сірки. Основні принципи технології та конструкційне рішення захищені патентом України на корисну модель.

3. Розроблено спосіб іммобілізації мікроорганізмів у масі носія на основі техногенних відходів, що дозволяє розширити можливості утилізації фосфогіпса в різних технологічних рішеннях захисту довкілля, зокрема в процесах рекультивації та ремедіації забруднених земель з використанням

біокомпозитних матеріалів на його основі для підвищення агроекологічного ефекту. Отримано патент України на винахід.

4. Розроблено практичні рекомендації щодо впровадження у виробництво екологічно безпечних технологічних рішень з утилізації фосфогіпсу. Дослідно-промисловими випробуваннями технології біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу, проведеними на базі Сумського ДНДІ «МІНДІП» м. Сум, підтверджено її працездатність (акт впровадження від 18 листопада 2016 року).

5. Упроваджено в навчальний процес кафедри прикладної екології Сумського державного університету методичні положення моніторингу стану компонентів екосистеми в місцях складування фосфогіпсу, математичну модель процесу утилізації фосфогіпсу в системах очищення газових та рідких середовищ, спосіб утилізації композитних матеріалів на основі фосфогіпсу та інших відходів у процесі ремедіації природно-антропогенних ландшафтів забруднених ВМ, інженерну методику розрахунку конструктивних параметрів апаратів та лабораторно-експериментальні моделі досліджуваних процесів у дисципліни «Муніципальна екологічна діяльність», «Хімія геосистем», «Техноекологія», «Еніоекологія» та «Екологічні біотехнології» (акт впровадження від 18 грудня 2018 року).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізованні стану проблеми, формуванні та розробленні основної ідеї й теми дисертації, розробленні науково-теоретичних положень еколого-синергетичної концепції утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту НС, зокрема розробленні біохімічного напрямку стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу від дії забруднювальних речовин – ВМ [1, 7, 12, 17–19, 23, 25, 30, 31, 35, 37, 38, 41, 60], інтенсифікації анаеробного відновлення сполук фосфору з мулових осадів міських очисних споруд [2, 8, 22, 24, 26, 31, 32, 37, 58] та біохімічного газоочищення при використанні в технологічних системах модифікованих композитних матеріалів на основі дигідратного фосфогіпсу [5, 6, 9–11, 13, 14, 27, 28, 32–34, 40, 59], розробленні методик

експериментальних досліджень, експериментальних установок і проведенні лабораторних експериментальних досліджень і виробничих випробувань, підборі та адаптації до умов експериментів методик аналізу [3, 16, 20]. Вищезазначена нумерація робіт, виконаних у співавторстві, відповідає списку праць дисертанта, наведеному у додатку А дисертації.

У дисертації також було використано результати спільних праць з О. М. Яхненко (автор є науковим керівником), тема дисертаційної роботи – «Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря» (http://lib.sumdu.edu.ua/library/docs/Disser/diss_Yakhnenko.pdf).

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: Міжнародній науково-практичній конференції «Збалансоване природокористування: традиції та інновації» (м. Київ, жовтень 2014 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Вода. Екологія. Суспільство» (м. Харків, березень 2014 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Экология и защита окружающей среды» (м. Мінськ (Білорусь), березень 2015 р.); X Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, червень 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, травень 2015 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екологічної безпеки» (м. Кременчук, жовтень 2015 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і молодих учених «Актуальные вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Белоруссии и сопредельных государств» (м. Гомель (Білорусь), березень 2016 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 12–13 травня 2016 р.); XX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта –

наука – виробництво – 2017» (м. Харків, 19–22 квітня 2017 р.); XV Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екологічної безпеки» (м. Кременчук, жовтень 2017 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і молодих учених в рамках Року науки в Республіці Білорусь «Актуальные вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Белоруссии и сопредельных государств» (м. Гомель (Білорусь), листопад 2017 р.); IX Міжнародній конференції молодих вчених «Молоді вчені 2018 – від теорії до практики» (м. Дніпро, лютий 2018 р.); 10th International Scientific Conference of Civil and Environmental Engineering for PhD. Students and Young Scientists below 35 years (м. Татранська Ломниця (Словаччина), квітень 2018 р.); Міжнародній конференції «Конструювання, моделювання, виробництво: обмін інноваціями» (DSMIE–2018) (м. Суми, червень 2018 р.); BUP Conference «Current Challenges of Local and Regional Development» (м. Познань (Польща), вересень 2018 р.); 57th International University Week «The Protection of Nature and the Environment in Southeast Europe: Players, Discourses, Strategies of Action» (м. Тутцинг (Німеччина), жовтень 2018 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 80 наукових праць, з яких: 1 монографія в співавторстві, 40 статей, зокрема 24 статті у наукових фахових виданнях із переліку МОН України, 15 статей у зарубіжних наукових періодичних виданнях та у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (Scopus та Web of Science), 1 стаття – в інших виданнях, 36 матеріалів доповідей у збірниках праць конференцій, 1 патент України на винахід та 2 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 286 найменувань на 33 сторінках, та 24 додатки на 109 сторінках. Загальний обсяг дисертації становить 460 сторінок, з яких основного тексту – 278 сторінок, робота містить 111 рисунків та 23 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ЕКОЛОГІЧНА ПРОБЛЕМАТИКА ТЕХНОГЕННОГО ВПЛИВУ НА ДОВКІЛЛЯ ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ В ХІМІЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

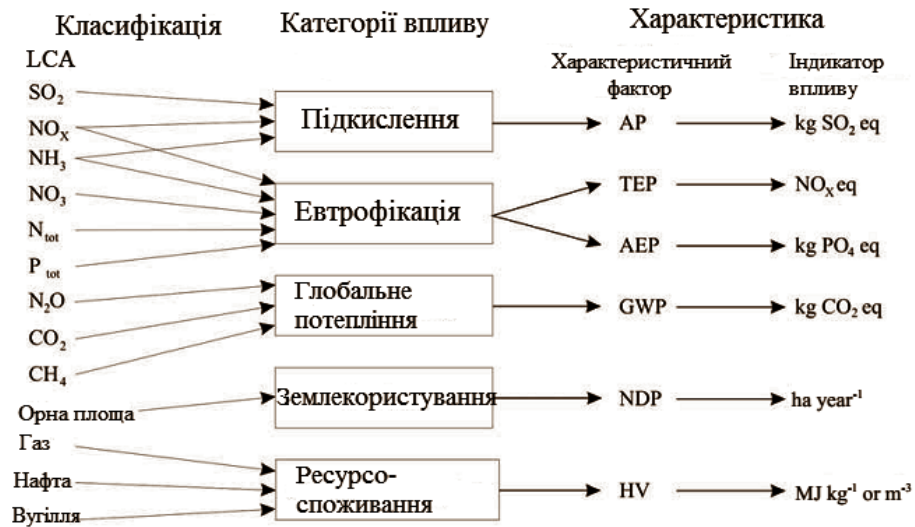
З точки зору екологічної безпеки важливим є огляд життєвого циклу перетворення фосфоритової сировини від видобутку породи до її використання у хімічній промисловості з утворенням як корисних продуктів, так і вторинної сировини/відходів, в першу чергу, при виробництві фосфорних добрив з утворенням багатотоннажних відходів – фосфогіпсу. Процес накопичення у довкіллі відходів виробництва та продуктів, що виготовлені на основі цих відходів при їх використанні як вторинної сировини потребує аналітичного дослідження.

1.1 Аналіз екологічного впливу процесу видобутку і перероблення фосфоритової сировини

У роботах [4]–[8] застосовано метод оцінки життєвого циклу (LCA) щодо виробництва продукції, вхідні потоки пов'язані з категоріями впливу – абіотичним виснаженням природних ресурсів і використанням землі, і вихідні – з категорією глобального потепління, підкисленням та евтрофікацією (рис. 1.1), що відповідають міжнародній стандартизації у сфері екологічної безпеки [9], [10].

Необхідно зауважити, що не всі дослідники приймають всі ці категорії до уваги при оцінці LCA, часто обмежуючи їх аналізом для вуглецевого сліду або енергетичного балансу, як у роботах [11] – [21].

З іншого боку, в деяких публікаціях перелік категорій розширюється, щоб включити якість ґрунту, або біорізноманіття [22] – [24].



LCA – оцінка життєвого циклу; AP – потенціал підкислення;

TEP – потенціал наземної евтрофікації; AEP – потенціал водної евтрофікації; GWP – потенціал глобального потепління; NDP – потенціал природнього розкладання; HV – обсяг теплових/енергетичних ресурсів

Рисунок 1.1 – Блок-схема класифікації та характеристик викидів [4]

На рисунку 1.2 здійснено узагальнення вхідних і вихідних потоків для процесу видобутку і переробки фосфоритової сировини, відповідно до оцінки LCA.



Рисунок 1.2 – Блок-схема видобутку-переробки корисних копалин на основі фосфатної породи

Сировина, що при видобутку породи обробляється, усереднено складається з 1/3 фосфату, 1/3 піску і 1/4 глини [25].

Споживання абіотичних ресурсів при виробництві фосфорних добрив в переважно становить паливо і фосфорну сировину, що є вичерпними ресурсами. Ресурси диференціюють за функціями їх в технологічних операціях, а саме, джерела енергії (вугілля, природний газ, нафта) та сировина для виробництва добрив (фосфорити, апатити та ін.).

На рисунку 1.3 показано співвідношення між кількістю фосфатної мінеральної сировини та утворених при цьому відходів.

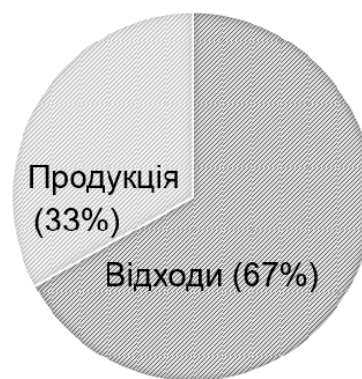


Рисунок 1.3 – Діаграма співвідношення видобутку корисної фосфатної сировини (продукту) до величини твердих відходів (побудована за даними із [25])

Економічна необхідність виробництва екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) і фосфоровмісних добрив визначає стійкий характер проблемних питань несприятливого впливу цих об'єктів на навколишнє природне середовище.

Розміщення виробництв мінеральних добрив зазвичай відбувається в межах міст (на території України – міста Суми, Рівне, Армянськ, Вінниця, Кам'янське), що обумовлює гостроту негативних екологічних наслідків, як в результаті виробництва продукції, так і внаслідок зберігання відходів цих виробництв [1]. Постійне поповнення відвалів відходами промислової переробки природної сировини, зокрема при виробництві ЕФК і фосфорних добрив, становить комплексну загрозу навколишньому середовищу – викиди

в атмосферне повітря газоподібних, зокрема кислотоутворюючих сполук, скиди стічних вод, зберігання на території підприємства небезпечних матеріалів (в цьому випадку кислот), що використовуються в технологічного процесу, шумове забруднення і утворення твердих відходів, серед яких значним за обсягом, є фосфогіпс.

У більшості робіт автори вважають пріоритетними забруднювачами в викидах підприємств з виробництва ЕФК і фосфорних добрив сполуки фтору і сірки. Відомості про розвиток техногенних аномалій акумуляції ВМ навколо заводів з виробництва фосфорних добрив наведено в [22] – [27].

Забруднення довкілля ВМ в районі підприємств з виробництва фосфоровмісних добрив визначається їх вмістом у вигляді баластних елементів у фосфоритовій сировині, що використовується у виробничому процесі [25], [28] – [33].

Основними джерелами стоків при виробництві фосфорних добрив є системи мокрого очищення для обробки газів, що відходять. У число забруднюючих речовин входять фільтровані тверді речовини, фосфор, аміак, фториди, ВМ (наприклад, Cd, Hg, Pb). Стоки характеризуються високим рівнем хімічного споживання кисню [34]. У конденсованих парах кислоти виявлені фтор і невеликі кількості фосфорної кислоти.

Дренажні стоки зі сховищ матеріалів містять ВМ (наприклад, кадмій, ртуть, свинець), фториди і фосфорну кислоту. При використанні термічного процесу для виробництва фосфорної кислоти в скидах відмічено присутність сполуки фосфору і фтору, тверді зважені речовини, ВМ та радіонукліди.

Відповідно до технологічного регламенту при виробництві фосфорних добрив утворюються тверді відходи, зокрема фосфогіпс – при вологому виробництві фосфорної кислоти та кварцовий пісок – при виробництві ЕФК з використанням нітрофосфатної технології.

При сірчанокиислому методі переробки апатитового концентрату на 1 тону H_3PO_4 в залежності від сировини і прийнятої технології утворюється 4,3–5,8 т фосфогіпсу [35]. У цілому ж на 1 тону P_2O_5 у фосфорній кислоті в

дигідратному режимі кількість утвореного фосфогіпсу складає від 2 мас. % до 6 мас. %, що корелюється з вмістом кальцію в фосфатній сировині.

Сучасні об'єми фосфогіпсу у світі збільшуються на 120–130 млн. тонн щорічно, при цьому масова частка його утилізації згідно із оптимістичними прогнозами не перевищує 10 % [36]–[39].

Найбільша небезпека для довкілля пов'язана з надходженнями хімічних домішок, що містяться в фосфогіпсі в формі водорозчинних та летких сполук. Вміст радіоактивних, рідкоземельних елементів та ВМ знаходиться в прямій залежності від їх вмісту в фосфатній сировині (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад фосфогіпсу в перерахунку на дигідрат в залежності від виду сировини (в %)

Зразок фосфогіпса	Походження сировини за місце добування			
	Актюбінський	Апатитово – фосфоритовий	Апатитовий	Каратауський
1	2	3	4	5
CaO	24,4	30,0	32,4	31,2
SO ₃	34,8	39,8	46,2	40,2
P ₂ O ₅ заг.	1,9	6,2	1,3	1,6
P ₂ O ₅ р-р	1,1	3,3	0,7	0,8
Fe ₂ O ₃	0,9	0,7	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	0,8	0,8	0,3	0,4
F	0,1	0,3	0,3	0,3
Нерозч.зал-к	21,7	4,3	0,7	8,1
Вода крист.	15,6	17,4	18,6	18,0

Так, у фосфатах магматичного походження (Кольський і південноафриканський апатити) вміст рідкоземельних елементів (РЗЕ) більше (табл. 1.2), ніж у фосфатах осадового походження (Марокко, Флорида, Сенегал і т.д.), а кадмію – менше [40] – [47].

Таблиця 1.2 – Хімічний склад фосфатної сировини в залежності від походження

Склад	Родовище фосфатної сировини			
	Хібінський апатит (концентрат)	Південноафриканський апатит (концентрат)	Марроканський фосфат (Хурибга)	Флоридський фосфат
Основні компоненти, мас. %				
P ₂ O ₅	39	36,8	33,7	34,7
CaO	51–52	52	50,6	49,8
SiO ₂	1,1	2,6	1,9	3,7
F	3–3,3	2,2–2,5	3,5–4	3,7–3,9
CO ₂	0,2	3,5	4,5	3,1
Al ₂ O ₃	0,4	0,2	0,4	1,1
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3	0,2	1,1
MgO	0,1	1,1	0,3	0,3
Na ₂ O	0,4	0,1	0,7	0,5
Орг. р-на	0,1	0,1	0,3	0,56
SrO	2,9	0,3	0,1	–
Домішки, мг/кг				
РЗЕ	6200	4800	900	600
U ₃ O ₈	11	134	185	101
As	10	13	13	11
Cd	1,2	1,3	15	9
Cr	19	1	200	60
Hg	33	0,1	0,1	0,02
Zn	20	6	до 400	70
Cu	37	102	40	13

Кольський апатитовий концентрат містить радіоактивних елементів у десять разів менше, ніж зазначені вище фосфати осадового походження [37]–[39].

Домішки, що містяться в фосфоритовій руді, розподіляються між виробленою фосфорною кислотою і кальцій сульфатом (гіпсом); ртуть, свинець і радіоактивні компоненти, якщо такі присутні, залишаються, в основному, в фосфогіпсі, а миш'як і інші ВМ (зокрема кадмій) залишаються головним чином у кислоті і в подальшому переходять до складу добрив [48]–[57].

Отже, утворений фосфогіпс становить значну екологічну небезпеку внаслідок залишкової кислотності, присутності сполук фтору, мікроелементів і ВМ. Ці домішки надходять у довкіллі – атмосферу, ґрунт, підземні і поверхневі води.

1.2 Аналіз досліджень впливу відвального фосфогіпсу на компоненти довкілля

При виборі способу видалення й зберігання фосфогіпсу у відвалах враховують такі показники: потужність виробництва, кількість фосфогіпсу, що видаляється; віддалення цеху екстракції від місця складування фосфогіпсу; наявність земель під складування, непридатних для іншого використання; рельєф території, що використовується під відвали; кліматичні умови; геологічні й гідрогеологічні умови на майданчику складування фосфогіпсу.

Для створення відвалів доводиться виділяти великі площі, що часто перевищують розміри промислових майданчиків самого виробництва. Так, виробництву P_2O_5 для складування фосфогіпсу протягом 20 років необхідна площа, що дорівнює $1,2 \text{ км} \times 1,2 \text{ км}$ висотою відвалу 15 м [58].

Проблема утилізації й зберігання фосфогіпсу актуальна для багатьох країн світу. Відомі випадки забруднення ґрунтів, природних вод і рослинної

продукції важкими, радіоактивними металами, фтором при впливі фосфогіпсу в Бразилії, Греції, Йорданії, Іспанії, Казахстані, США, Туреччині, Південній Кореї, Японії [36], [44], [54].

Найбільше поширено в Україні сухе складування фосфогіпсу на полігонах [1]. Територіальне розміщення відвалів наведено на екологічній карті (рис. 1.4) сумарного розподілу ступеня забрудненості довкілля. Зберігання фосфогіпсу у відвалах, навіть при правильній експлуатації споруди, несе екологічну небезпеку для природних компонентів.

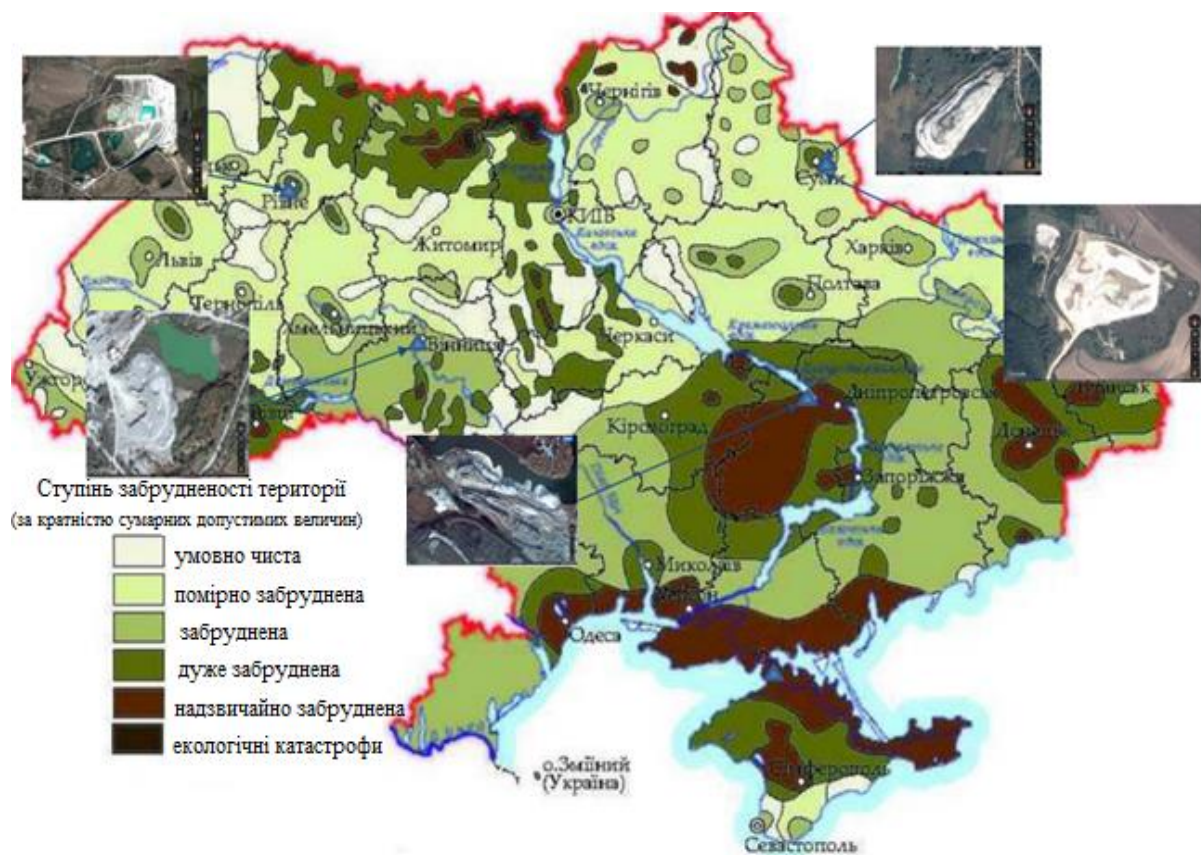


Рисунок 1.4 – Карта-схема розподілу сумарного ступеня забрудненості території України

Під полігони складування фосфогіпсу відчужуються значні площі, відбувається трансформація природного ландшафту, що порушує як функціонування едафотопу, так і естетичний вид навколишнього ландшафту.

Сховища фосфогіпсу є комплексними джерелами забруднення й деформації навколишнього середовища: вони порушують рельєф місцевості, переривають або змінюють природній потік внутрішньогрунтової міграції речовини, збагачують ландшафт техногенними речовинами, змінюють характер приземних потоків повітря, впливають на показник вологості ділянки.

Відвал є джерелом гідродинамічного впливу на НС, бо викликаючи зміну рівня підземних вод, призводить до негативних явищ у селітебній зоні.

Відвали сухого фосфогіпсу є ерозійно-небезпечними через вміст у поверхневому шарі відвалу близько 70 % частинок діаметром менше ніж 0,14 мм [59], [60].

В існуючих сучасних технологіях виробництва добрив недостатньо уваги приділяється очищенню сировини від елементів-домішок, тому у твердих відходах міститься фтор, рідкісноземельні метали, миш'як, стронцій, важкі метали (кадмій, свинець, ванадій і інших), радіоактивні метали. Так, у фосфоритах, що представляють собою осадові породи, уран перебуває в структурній решітці й ізоморфно заміщає кальцій, тому вміст урану у фосфоритах залежить від геохімічних умов їх походження. Іон карбонату перешкоджає заміщенню кальцію в решітці фторкарбонатапатита, тому фосфорити з високим вмістом CaCO_3 зазвичай бідніше ураном, на відміну від фосфоритів, що містять чорні сланці (бітумінозні осадження) і багаті ураном. Вміст урану в Туніських фосфоритах може становити (U_3O_8) 0,009 %. При сірчаноокислотному розкладанні фосфоритів 85–90 % урану переходить у фосфорну кислоту.

Радіоактивність фосфогіпсу слід вимірювати й враховувати в кожному конкретному випадку при виборі місця складування або для визначення можливостей його використання. Найбільшу небезпеку для НС представляють хімічні домішки, що містяться у фосфогіпсі у формі водорозчинних і летких сполук. Вплив сухих відвалів фосфогіпсу

обумовлений, у першу чергу, газопиловими емісіями й стоками з поверхні сховища.

Найбільш летким компонентом складу є фтороводень. Середній вміст фторидів, залежно від вихідної сировини, становить 0,05–0,4 %. До 50 % фтору, що міститься у фосфогіпс видаляється при сушінні при температурі 443–453 К, але повністю фтор не видаляється навіть при температурі 1 673 К. Так, при сухому складуванні (без попередньої нейтралізації) у газову фазу виділяється в середньому 0,1 % фтору в перерахунку на суху речовину, що міститься у фосфогіпсі. У пилу, що піднімається над відвалами, міститься в середньому до 10 г фтору на 1 т фосфогіпсу (радіус поширення пилу до 1,5 км) [61].

По дії на рослинний світ фтористі сполуки є досить небезпечними. На думку авторів безпечною є концентрація 0,00017–0,00023 мг/м³ у перерахунку на фтор, що значно нижче ГДК, що дорівнює 0,005 мг/м³ [60].

Фтористі сполуки в значних кількостях поглинаються рослинами з повітря.

При вмісті фтору в атмосфері 0,003–0,01 % буріють і опадають листя плодкових дерев, погано розвиваються плоди [62]. Особливо сильно впливає фтор на хвойні дерева, викликаючи ушкодження голок. Відзначається ослаблення росту насаджень сосни на відстані до 50 км від джерела фтористих газів. Приблизно 10 % фтору вимивається опадами [63].

Вплив відвалів на забруднення водного середовища обумовлене вилуговуванням компонентів фосфогіпсу в процесі зберігання на відкритих майданчиках.

Формування стоків на сухих відвалах пов'язане як з випаданням атмосферних опадів, так і із втратою води під дією гідравлічних сил. Стічні води, що утворюються на схилах відвалів при випаданні атмосферних опадів, містять до 3,4 г/дм³ Р₂О₅, що в сотні раз вище природного вмісту фосфорного аніона в поверхневих водах гумідної зони.

Вологий фосфогіпс, особливо свіжоутворений має низький рН, що обумовлено присутністю водорозчинних сполук фтору (H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , HF), слідами невідмитої фосфорної кислоти та її солей, сульфатної кислоти и проявляє високу корозійну активність.

При надходженні фтористих сполук у ґрунт частина фтору поглинаються рослинами, а інша його частина вимивається із ґрунту талими й дощовими водами або зв'язується у вигляді нерозчинних сполук.

Найбільше активно фтористі сполуки поглинаються рослинами на кислих ґрунтах (рН = 4,5). Інтенсивність поглинання фтору трохи знижується при рН = 5,5 і помітно слабшає при рН = 6,5 [63].

При вживанні в їжу продуктів, що містять фтористі сполуки, в організмах риб і тварин накопичується фтор, причому фактор накопичення становить 1:10. При вмісті фтору в питній воді більш 1,2–1,5 мг/дм³, у ґрунтах більш 0,05 % і вище спостерігається сильне ураження зубів – флюороз. Крім ураження кісткової й зубної тканин при флюорозі порушуються процеси травлення, функції печінки, ендокринних залоз і інших органів.

Питання утилізації фосфогіпсу дотепер залишаються досить актуальними, що пояснюється тим, що:

- зберігання й, при необхідності, транспортування фосфогіпсу ускладнюють експлуатацію підприємств, погіршують санітарний стан майданчика заводу й прилеглої до нього території або території, що оточує утворений відвал;

- транспортування й зберігання фосфогіпсу у відвалах пов'язано з досить великими витратами – близько 18 % від вартості споруди власне виробництва ЕФК, причому вони значно зростуть в разі переходу на більш надійний гідротранспорт фосфогіпсу. Експлуатаційні витрати становлять приблизно 12 % від вартості переробки сировини.

- для створення відвалів необхідно відчужувати великі площі, які можуть перевищувати розміри промислових майданчиків підприємств.

– експлуатація відвалів являє потенційну загрозу стану НС прилеглих до відвалу природних і селітебних ландшафтів.

Усі перераховані фактори можуть негативно позначатися на функціонуванні навколишніх природних екосистем, приводити до формування вогнища складної екологічної обстановки. Особливість таких геотехнічних систем з екологічної точки зору полягає ще й у тому, що їх негативний вплив на природне середовище поширюється значно ширше їхніх фактичних розмірів.

Проблему утилізації цього відходу на сьогодні повністю не вирішено – здебільшого його вивозять або перекачують у вигляді водної суспензії за межі виробництва з подальшим складуванням на звалищах. Негативний вплив фосфогіпсу на навколишнє природне середовище обумовлюють продукти хімічного розкладу фосфатів – сульфатна, фтористоводнева та фосфорна кислоти. У випадку складування фосфогіпсу це створює екологічну загрозу забруднення ґрунтів та поверхневих вод внаслідок вимивання шкідливих компонентів дощовими і талими водами, що досліджувалось в ряді робіт [61], [64] – [67].

Враховуючи об'єми вже утвореного фосфогіпсу й такого, що утворюється, актуальною проблемою є не тільки його видалення, транспортування й зберігання у відвалах і шламонакопичувачах, але й утилізація як за допомогою розроблених технологічних рішень, так і завдяки розробці нових методів його утилізації і застосування в якості сировини.

1.3 Аналіз технологічних рішень щодо розроблення технологій утилізації фосфогіпсу

Враховуючи об'єми утвореного фосфогіпсу й прогнозовані обсяги його утворення, актуальною проблемою є його видалення, розробка технологічних засобів утилізації таких відходів, методів і можливостей його повторного використання.

Одним із методів зменшення екологічної загрози від відвалів та звалищ фосфогіпсу є комплексний підхід, який включає з одного боку, здійснення заходів, що спрямовані на уникнення забруднення ґрунтів та вод існуючих звалищ фосфогіпсу, а з іншого – впровадження технологій, які мінімізують потрапляння шкідливих компонентів до фосфогіпсу в процесі сірчаної кислоти переробки фосфатів [61].

Схематично основні напрями перероблення та утилізації фосфогіпсу наведено на рисунку 1.5.



Рисунок 1.5 – Блок-схема основних технологічних рішень перероблення фосфогіпсу

З усіх напрямів виробництва з фосфогіпсу товарного продукту найбільш дослідженим і поширеним є його застосування у будівельній сфері та сільському господарстві (див. рис. 1.5).

Істотний внесок у розвиток виробництва в'язучих з фосфогіпсу мають наукові теоретико-практичні розробки Буднікова П. П., Бута Ю. І., Волженського О. В., Новосада П. В., Скляра Н. М., Боднара П. С., Дворкіна Л. Й., Саницького М. О., Іщука О. О., Вовка О. О., Сівука О. А., Іващенко Ю. Г., Іващенко Т. Г., Житковського В. В., Марчук В. В., Вінниченко В. І., Крот О. Ю., Супряга Н. М., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Вазієв Я. Г., Акуленко В. Л., Пепеляєв І. О., Карпович Е. О., Карповець В. П., Карпенко Г. В., Шестаков В. Л., Гриб Ю. С. та інші. У роботах науковців сформульовані концепції, досліджені закономірності одержання високоякісних за функціональними властивостями матеріалів із фосфогіпсу [68] – [96].

До теперішнього часу розроблений ряд технологій виробництва будівельного й високоміцного гіпсу з фосфогіпсу, які не реалізовані практично [68] – [78]. З метою отримання більш ефективних гіпсових в'язких матеріалів запропоновано переробку фосфогіпсу в електромагнітних установках. Ефективність такої технології залежить від кінцевої якості отриманого матеріалу з фосфогіпсу, енергетичних витрат на процес та об'єму утворених вторинних відходів, що є складовими еколого-економічного показника доцільності технології [79].

У технологіях утилізації фосфогіпсу шляхом перетворення його в будівельні матеріали й вироби застосовують кілька варіантів послідовності технологічних операцій [80] – [89].

Розрізняють 4 групи основних методів підготовки фосфогіпсу для виробництва гіпсових в'язучих: промивання фосфогіпсу водою; промивання в комбінації з нейтралізацією й осадженням домішок у водній суспензії; метод термічного розкладання домішок; введення нейтралізуючих,

мінералізуючих і регулюючих кристалізацію добавок перед випалом і після нього.

Методи 1-ї і 2-ї груп пов'язані з утворенням значної кількості забрудненої води (2–5 м³ на 1 тону фосфогіпса), значними витратами на їхнє видалення й очищення.

Більшість методів термічного розкладання домішок (3-тя група) заснована на випалі фосфогіпсу до утворення розчинного ангідриду з подальшою його гідратацією й повторним випалом до напівгідрату. Широкого застосування вони поки не мають так само, як і методи 4-ї групи.

Для реалізації цих методів використовуються хімічні добавки, що не забезпечують постійні властивості в'язких матеріалів кінцевих продуктів [90].

Аналогічні розробки й модифікації технологій переробки свіжого фосфогіпсу досліджені та описані у багатьох наукових працях [70],[75], [90] – [92].

Реалізація цих технічних рішень пов'язана з такими труднощами: складний спосіб отримання напівгідратного в'язучого, що потребує високоенергонапружених апаратів, для механо-хімічної активації сировини; дотримання певної стабільної вологості фосфогіпсу; складність розрахунку необхідної кількості напівгідрату кальцію сульфату для забезпечення вологості, потрібної для пресування; необхідність високоенергоємного помелу гіперпластифікатора, що суттєво підвищує вартість в'язучого.

Розроблені технологічні рішення виробництва гіпсового в'язучого з фосфогіпсу, що тривалий час витриманий у відвалах, пов'язані з застосуванням вапняного молока з концентрацією вапна в перерахунку на СаО 100 г/дм³, що готується з вапна будівельного (за ДСТ 9179-77, вміст (на суму СаО + MgO) – не менш 80%) [93].

Основні недоліки відомих технологій утилізації фосфогіпсу при переробці його в будівельні матеріали й вироби є:

– значна витрата теплових ресурсів на одиницю готової продукції;

– наявність значної кількості газоподібних викидів у навколишнє середовище;

– обов'язковий процес додавання води для відмивання фосфогіпсу від водорозчинних домішок.

Утворення у технологічному циклі стічних вод має побічний негативний вплив на навколишнє середовище й вимагає додатково будівництва очисних споруд.

Масове використання фосфогіпсу замість природного гіпсового каменю стримується відсутністю економічно вигідних і екологічно чистих технологічних процесів переробки таких відходів [89], [94].

У Західній Європі й світі на цей напрямок припадає більш 40 % застосовуваного фосфогіпсу. Застосування фосфогіпсу як добавки при виробництві цементу можливо при його підсушуванні й гранулюванні. Вологість гранульованого фосфогіпсу не повинна перевищувати 10–12 %. Ця технологія, крім високого енергоспоживання, обтяжується й потребою у великомасштабних поставках доменного шлаку і додаткової сировини для одержання цементного клінкера [95]. Масштабне споживання фосфогіпсу в цементній промисловості стримується значним вмістом таких регламентованих для сировинних матеріалів домішок, як водорозчинний P_2O_5 і сполуки фтору.

Таким чином, відомі технології утилізації фосфогіпсу з отриманням будівельних матеріалів передбачають обов'язковий процес видалення з нього води, що призводить до додаткового забруднення довкілля стічними водами, викидами оксиду вуглецю та водяної пари в атмосферу.

Утилізація фосфогіпсу з одержанням сульфатної кислоти й портландцементу практично аналогічна переробці природного ангідриту процесом Мюлера – Кюне, що використовують в Австрії, ПАР, Польщі. Метод дозволяє регенерувати не менш 90 % сульфатної кислоти, необхідної для розкладання фосфатів при одержанні екстракційної фосфорної кислоти. Цей метод стає економічно виправданим при відсутності умов реалізації

контактного виробництва сульфатної кислоти через віддаленість традиційних джерел сірковмісної сировини (елементарної сірки, сульфатної кислоти, відхідних газів, що містять сірчистий ангідрид).

Розроблені технології перероблення фосфогіпсу в сульфатну кислоту з одночасним одержанням цементу або вапна. Технологічний процес включає стадії сушіння гіпсу, розмелення добавок і підготовки сировини для випалу (сухий спосіб) [96]. Процес супроводжується побічними реакціями і прямим термічним розкладанням фосфоангідрита. Утворений діоксид сірки SO_2 спрямовується на виробництво сульфатної кислоти за звичайною схемою. Цей процес ускладнюється присутністю у фосфогіпсі домішок – P_2O_5 і F. При наявності у фосфогіпсі 1 % P_2O_5 вміст основного компонента в цементі – дикальцій силіката – знижується на 10 %. Фтор, що переходить у процесі випалу фосфогіпсу в газову фазу, отруює ванадієвий каталізатор процесу перетворення SO_2 у SO_3 . Необхідність підтримки високих енергозатрат, спосіб не отримав особливого поширення.

З погляду традиційного економічного підходу виробництво сульфатної кислоти з фосфогіпсу наведеними вище способами є нерентабельним у порівнянні з методами одержання цього продукту із традиційної сировини: сірки й сірчаного колчедану (піриту) [97], [98]. Так, за техніко-економічними розрахунками собівартість сульфатної кислоти з фосфогіпсу в 1,4 рази вище, ніж із флотаційного колчедану, може бути знижена при збільшенні масштабів виробництва і його інтенсифікації.

Під час оброблення фосфатної сировини у фосфогіпс переходить до 90–95 % рідкісноземельних елементів, а ступінь їх видобування у вигляді хлоридів становить приблизно 95 %. З 1 т фосфогіпсу отримують до 4 кг хлориду церію вартістю до 850 \$ [99].

Способам вилучення рідкісноземельних металів (РЗМ) присвячена значна кількість робіт [100]–[109]. На рисунку 1.6 надано схему вилуговування РЗМ з фосфогіпсу 1–5%-ним розчином сульфатної кислоти, сорбцію РЗМ із розчину вилуговування катіонітом, десорбцію РЗМ,

осадження з десорбата концентрату РЗМ, одержання концентрату РЗМ і маткового розчину, який використовують для десорбції РЗМ [108].

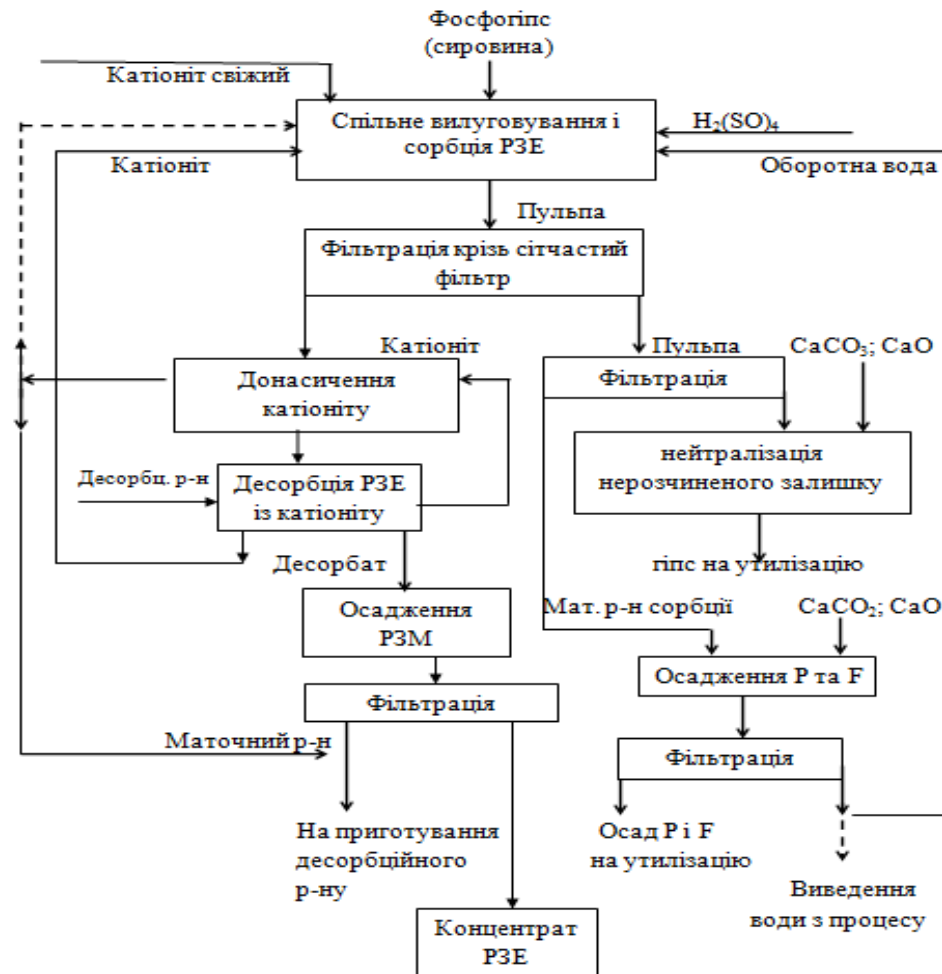


Рисунок 1.6 – Спосіб перероблення фосфогіпсу з вилученням рідкісноземельних елементів та фосфору [108]

Недоліком реалізації таких технічних рішень є утворення значних обсягів стічних вод, які потребують подальшої обробки та утилізації. Процес енергомісткий і потребує значних витрат хімічних реагентів. Технології вилуговування РЗЕ з фосфогіпсу не дозволяють одержати високий рівень ефективності (ступінь видобування коливається від 25 % до 80 %), вимагають великогабаритного обладнання для сірчанокислотного вилуговування й фільтрувального обладнання.

Значні втрати фосфінооксида з водною фазою вимагають додаткових установок для утилізації фосфінооксиду і роблять цей метод неекономічним. Через складність технічних рішень у технологіях витягу РЗЕ з фосфогіпсу не введено в дію жодної установки за цією технологією.

Відомий спосіб оброблення фосфогіпсу з добуванням рідкоземельних елементів і фосфору, що включає їх вилуговування із використанням бактеріального комплексу протягом 30 діб. У результаті в розчин надходить не менше ніж 50 % рідкісноземельних елементів і до 94 % фосфору [110].

Незважаючи на достатньо велику кількість таких біохімічних розробок основними недоліками цих способів є низький ступінь добування рідкісноземельних елементів з фосфогіпсу (до 50 %); необхідність застосування кислот з високою концентрацією (40–50 %); утворення вторинних відходів, що вимагають утилізації.

Фосфогіпс у суміші з іншими компонентами використовують для спорудження основ доріг [111]–[117]. Основним недоліком у фосфогіпсового матеріалу без асфальтового покриття є механічне рознесення фрагментів фосфогіпсу, що в подальшому призводить до забруднення навколишньої території.

Розроблені способи використання фосфогіпсу для одержання композиційних матеріалів на основі бітумних в'язучих (рис. 1.7), що використовуються у дорожніх, аеродромних і покрівельних покриттях [117].

Результати багаторічних вимірів (понад 5 років) і моніторингу дорожнього покриття з використанням фосфогіпсу [118]–[121] показали наявність частих деформацій і вимивання компонентів фосфогіпсу, у тому числі ВМ, та міграцію їх у композити довкілля.

У роботах деяких дослідників показана доцільність створення рентгенозахистних конструкцій з композиційного матеріалу на основі фосфогіпсу [122].



Рисунок 1.7 – Схема технологічної лінії виготовлення бітумомінеральних композицій [117]

З точки зору екологічної безпеки потребують подальшого вивчення механізми впливу композиційних матеріалів з вмістом фосфогіпсових в'язучих на ефективність захисту від рентгенівського й гамма-випромінювань.

Спосіб іммобілізації шкідливих відходів, які містять ВМ (радіоактивні або нерадіоактивні) або їх солі в кристалічному стані, полягає в ізоляції шкідливих речовин (кислі розчини) в тверду матрицю гіпсового в'язучого, що отримане з фосфогіпсу [123]. Але відсутність результатів довготривалих досліджень процесів вилуговування отриманих матеріалів не дозволяє здійснити оцінку рівня екологічної безпеки цього технологічного рішення.

Широкий спектр робіт [124]–[134] присвячений розробленню технологій використання фосфогіпсу в сільському господарстві.

Але фосфогіпс відвалів без нейтралізації не може бути використаним для внесення в родючий ґрунт через високу кислотність і незадовільні фізико-хімічні й товарні властивості.

Відомий процес перероблення фосфогіпсу на комплексне добриво ~~ще~~ передбачає оброблення вихідного фосфогіпсу фосфатним розчином, фільтрацію і сушіння готового продукту [128]. Такий спосіб перероблення фосфогіпсу дозволяє отримувати комплексне $KPCaS$ -мінеральне добриво та дикальцію фосфат.

Відомий спосіб комплексного перероблення фосфогіпсу на добрива передбачає конверсію фосфогіпсу розчином амонію карбонату за реакцією обмінного розкладання солей з одержанням кристалічного чи гранульованого амонію сульфату та карбонатного залишку, що змішують із плавом аміачної селітри [129].

Однак, обидва способи мають такі недоліки: технологічна складність процесу реалізації, утворення стоків, що потребують нейтралізації.

Мельников Л. Ф. [130] пропонує конверсію фосфогіпсу шляхом переведення його в розчинний стан та одержання нового органо-мінерального добрива – фосгумелу з різним умістом у ньому нітрогену, фосфору, сульфурі, кальцію.

Відомий спосіб оброблення гною фосфогіпсом із метою припинення втрат аміачного азоту [135] та методи одержання з фосфогіпсу повільно діючих азотних добрив, наприклад сполук типу $CaSO_4 \cdot CO(NH_2)_2$. Перевагами цього типу добрив є зменшення розчинності карбаміду, а отже, і зниження його втрат унаслідок вимивання. Важливим аспектом є контроль вмісту домішок, присутніх у вихідній сировині – фосфогіпсі.

Спосіб отримання з фосфогіпсу кальцій-фосфорної добавки використовується в практиці тваринництва – кормового дикальцію фосфату (преципітату) – методом перероблення ЕФК [136]. Недоліками цього способу є: великі енергетичні витрати на проведення першої стадії, використання продукційної ЕФК та досить високий вміст фтору в готовому продукті. Та, як

і в попередніх технологічних рішеннях, у процесі оброблення утворюються значні об'єми стічних вод, що може призводити до вторинного забруднення довкілля.

Відзначимо, що під час реалізації будь-яких технологічних процесів використання фосфогіпсу в сільському господарстві необхідно проводити польові дослідження з точним розрахунком внесеної дози фосфогіпсу. Оскільки фосфогіпс може містити ряд домішок, токсичних для рослин, то доцільне його попереднє оброблення. Необхідно враховувати, що повторне застосування високих доз фосфогіпсу (12–24 т/га) призводить до істотного підвищення вмісту в ґрунтах як валового, так і водорозчинного фтору [137]. При використанні фосфогіпсу для внесення в ґрунт необхідно враховувати при його дозуванні, так як може мати місце посилення вертикальної й горизонтальної міграції ВМ [138], [139].

Виділені основні недоліки відомих технологій утилізації фосфогіпсу у традиційних сферах з точки зору їх екологічної небезпеки, згрупувавши таким чином:

- значна витрата теплових та енергетичних ресурсів на одиницю готової продукції;

- процес додавання води для відмивання фосфогіпсу від водорозчинних домішок та після видалення з фосфогіпсу вона перетворюється в стічні води; застосування хімічних реагентів при нейтралізації фосфогіпсу також спричиняє утворення додаткових стічних вод, які потребують очищення;

- наявність значної кількості газоподібних викидів в навколишнє середовище; підвищення витрати палива, що спалюється супроводжується збільшенням викидів парникових газів, таких як вуглекислий газ і пари води.

Отже, відзначається актуальністю розвиток напряму переробки та утилізації фосфогіпсу як вторинного сировинного ресурсу з дотриманням зв'язування токсичної компоненти у малорозчинні сполуки, вилученням їх із біохімічних циклів перетворення елементів у біосфері.

1.4 Реалізація альтернативних рішень утилізації фосфогіпсу в рамках розвитку концепції екологічної безпеки переробки відходів

У ряді робіт запропоновано використання фосфогіпсу для рекультивації забруднених ґрунтів (після нафтового забруднення, для рекультивації ґрунтів забруднених мазутом) [140]–[145].

Відомий спосіб для рекультивації ґрунтів забруднених нафтою або ґрунтів в області ліквідації нафтових забруднень передбачає внесення в ґрунт меліорантів на основі суміші з фосфогіпсу, піску, перегною й мінеральних добрив з азоту, фосфору й калію з наступною оранкою й посівом сільськогосподарських культур. Норма внесення меліорантів визначається з урахуванням розливої нафти, агрономічної оцінки ґрунту до розливу, тривалості знаходження нафти на поверхні ґрунту [141]–[144].

При внесенні фосфогіпсу і його перемішуванні із ґрунтом відбуваються реакції, що протікають в основному в кислому середовищі: перетворення фракцій нафти з руйнуванням фракційного ланцюжка й виділенням газу, включаючи сірководень, а також вуглекислий газ. Фосфогіпс, володіючи кислою реакцією, частково буде сприяти відділенню води від нафтових фракцій, для підтримки окисно-відновних функцій ґрунту. При перемішуванні субстрату під впливом кисню повітря відбуваються реакції руйнування або перегрупування фракційного складу нафти.

При механічному впливі (переорювання й внесення фосфогіпсу) відбувається перемішування шарів. Ґрунтові частки, насичені фракціями нафти, будуть взаємодіяти з нешкодженими нафтою ґрунтовими частками, знімаючи тиск забруднення на субстрат.

При збереженні кислої реакції відбувається подальший розпад органічної складової нафти, врівноважування окисно-відновного потенціалу й відновлення реакція ґрунтового дихання, поглинання ґрунтом CO_2 і отруєння ним буде зменшено [146].

Існує можливість використання фосфогіпсу при рекультивациі бурових шламів, які накопичуються й зберігаються безпосередньо на території бурового майданчика. Для поліпшення фізико-хімічних властивостей бурового шламу необхідно витіснити поглинений натрій кальцієм, для чого застосовуються коагулянти, серед яких досить перспективним є використання фосфогіпсу. Це обумовлене тим, що фосфогіпс, який є відходом, набагато дешевше гіпсу, має більш високу розчинність, а присутність у ньому водорозчинного фосфору підсилює меліоративний ефект [147]–[150].

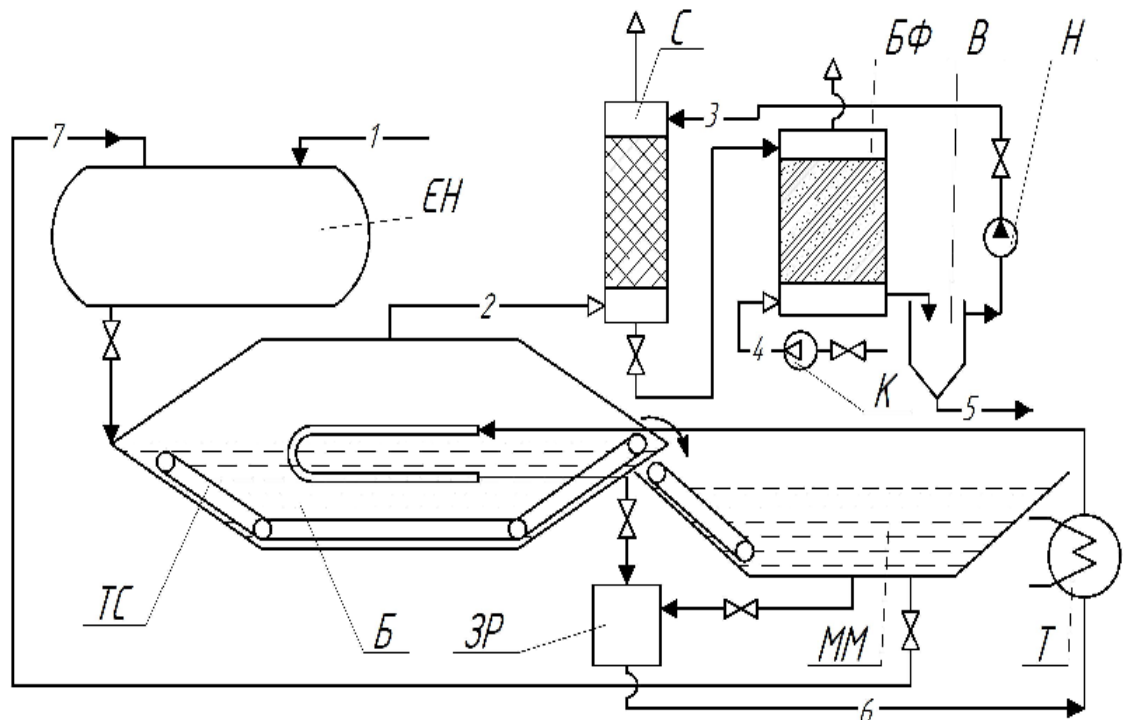
Обґрунтована можливість використання біотехнологічних методів очищення бурових стічних вод, заснованих на біодеструкції органічних забруднювачів. Ефективність очищення в значній мірі залежить як від активності мікроорганізмів деструкторів, так і від наявності в середовищі макро- і мікроелементів. Нестача одних з найбільш важливих елементів ґрунтового ресурсу – фосфору й кальцію є лімітуючими чинникам процесу біоочищення бурових стічних вод. Використання фосфогіпсу як дешевого джерела цих елементів є досить перспективним при умові врахування довготривалих процесів асиміляції фосфогіпсу в довкіллі та проведення заходів екологічно безпечної його утилізації.

Дослідження культивування в досліді з додаванням 1,0 мас. % фосфогіпсу показало, що ступінь біодеструкції карбоксиметилцелюлози та поліакриламиду у бурових стічних водах за три доби становило на 66,8 % вище, чим у контролі, і склала 99,8 %. Цей спосіб потребує подальшої розробки і удосконалення, адже його реалізація у промислових масштабах вимагає активація біологічної складової процесу з урахуванням всіх фізико-хімічних властивостей біодеградуючого матеріалу [151].

Іншим напрямком використання фосфогіпсу є його застосування в біотехнологічних процесах знешкодження осадів стічних вод.

У роботі [152] описано спосіб обробки осадів стічних вод у системах анаеробної ферментації з осадженням важких металів у комплексну

сульфідну фракцію за допомогою біогенного сірководню – продукту життєдіяльності сульфатредукторів, де фосфогіпс виступає мінеральною добавкою для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури (рис.1.8).



1 – осади стічних вод на оброблення; 2 – відведення газової фази;
3 – підведення хімічного реагенту; 4 – подача повітря; 5 – відведення біосірки; 6 – циркуляція рідини; 7 – подача частини твердої фракції збродженого мулового осаду як інокуляту

EH – ємність накопичувальна; Б – біореактор; ТС – скребковий транспортер; С – скрубєр; БФ – біофільтр; К – компресор; В – відстійник;
Н – насос; ЗР – ємність-змішувач рідких потоків; Т – теплообмінник;
ММ – муловий майданчик

Рисунок 1.8 – Принципова технологічна схема біосульфідного знешкодження осадів стічних вод [152]

Для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури доречним було б використати процес її іммобілізації на мінеральному носії для зменшення виносу біомаси з біореактора та переведення процесу обробки в неперервний режим ферментації, що збільшило б продуктивність біореактора.

1.5 Обґрунтування доцільності розроблення єдиного наукового підходу для зменшення техногенного впливу на довкілля та утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту природних компонентів

Розглядаючи різні технологічні рішення реалізації процесів утилізації фосфогіпсу як вторинної сировини з виробництвом корисних продуктів, було визначено низку екологічно небезпечних чинників, які при цьому присутні. Відповідно до розвитку концепції екологічно безпечного поводження з відходами першочергового значення набувають інтегровані технології рециклінгу фосфогіпсу із залученням його до природних процесів асиміляції у довкіллі, що відбуваються на принципах саморганізації екологічних систем.

Роглянемо фізико-хімічні та біохімічні характеристики фосфогіпсу, що дозволять визначити напрями розвитку екологічно безпечних процесів його використання.

Свіжий дигідратний фосфогіпс є частково зкомкованим сіро-білим тонкодисперсним порошком, що містить 35–40 мас. % загальної вологи. Фосфогіпс має здатність до утворення грудок, в умовах тривалого зберігання він злежується. Він проявляє тиксотропні властивості, тобто здатний розріджуватися при механічних впливах (вібрації, перемішуванні, струшуванні) [35].

Дигідратний фосфогіпс є механічно зруйнованою гірською породою, що оброблена сульфатною кислотою з додаванням після екстракції P_2O_5 вапняного розчину; відрізняється значним вмістом у складі продукту нерозчинних сполук (CaO , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO). Оскільки нерозчинні компоненти фосфогіпсу гідратовані мало, то їх взаємної коагуляції не відбувається і структурні агрегати в чистому вигляді не утворюються. У агрегатному складі фосфогіпсу переважають частки розміром 0,15–0,20 мм (від 65–70 %) [153] – [156].

Фосфогіпс визначають як мінеральну дисперсну систему. Відносно висока дисперсність фосфогіпсу є специфічною властивістю його фізичного

стану – у вигляді суміші тонко розмелених частинок колоїдної речовини він розподіляється в однорідному середовищі. Відповідно його колоїди відрізняються малою швидкістю дифузії, не проникають через тонкопористі мембрани клітинних структур живих організмів і характеризуються нерівноважною розчинністю. У таблиці 1.3 наведена порівняльна характеристика таких субстратів як дигідратний фосфогіпс, ґрунт і перегній.

Таблиця 1.3 – Агрегування фосфогіпсу, чорнозему звичайного та перегною з відходів великої рогатої худоби [154]

Діаметр агрегатів, мм	Вміст агрегатів, %			
	Відвальний фосфогіпс	Свіжий фосфогіпс	Чорнозем звичайний	Перегній
1	2	3	4	5
≥6	0,9	1,1	24,5	19,1
5–6	3,8	2,9	6,3	4,8
4–5	8,2	6,2	11,0	8,3
3,5–4,0	7,0	4,7	5,0	7,3
3,0–3,5	4,4	4,4	4,3	2,4
2,5–3,0	3,0	2,5	5,0	6,7
2,0–2,5	3,6	2,7	13,6	13,1
1,0–2,0	4,1	4,1	19,5	24,2
0,25–1,0	2,9	2,0	8,6	12,8
≤ 0,25	62,1	68,3	2,2	1,3
Σ (менше 6,0 та більше 0,25)	63,0	69,4	26,7	20,4
Σ (0,25–6,0)	37,0	30,6	73,3	79,6
K _c	0,6	0,5	2,75	3,9

Так, ґрунт характеризується значним вмістом глини (її частка в гранулометричному складі в середньому складає 47 %); у фосфогіпсі рівень

глини помітно нижчий (коливається за зразками від 18,3 % до 25,7 %). Внесення фосфогіпсу в ґрунт значно впливає на його фізичні властивості, оскільки додаються значні кількості відносно великих часток ($> 0,01$ мм), величина яких в цьому субстраті становить більше 75 %. З внесенням у ґрунт фосфогіпсу підвищується аерація, порозність, інфільтрація, вміст кисню і кремнієвмісних речовин, що володіють потужною потенційною здатність до коагуляції з органічними сполуками ґрунту [154].

Питома поверхня фосфогіпсу досить велика і в середньому становить $3950 \text{ м}^2/\text{г}$ [99]. Фосфогіпс характеризується певною щільністю, яка залежить від його вологості, ущільнення тощо. Після подрібнення і просіювання щільність фосфогіпсу визначена пікнометричним способом становить $2,2\text{--}2,4 \text{ г}/\text{м}^3$.

У загальноприйнятому розумінні фосфогіпс не є колоїдною системою, але в ньому міститься дрібнодисперсна фракція часток сульфату кальцію, кремнефториду натрію і калію, фосфатів полуторних окислів (AlPO_4 і FePO_4), сполук сірки, різних агрегатів, адсорбованих на поверхнях його компонентних частинок, що проявляють коагуляційні властивості при поєднанні цього відходу з органічними субстратами – гноєм (перегноєм) [157]–[165], пташиним послідом [166], осадами стічних вод [167], [168] і ґрунтом [169]–[172].

Необхідно зауважити, що важливим є вивчення впливу фосфогіпсу на асоціації мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп, що частково було досліджено для ґрунтових мікробіоценозів [173] – [175].

Хімічний склад усереднених проб фосфогіпсу (табл. 1.1) і перелік елементів, необхідних для живлення бактеріальній клітин, вказує, що він як субстрат здатен стимулювати метаболічні процеси бактеріальної клітини (табл. 1.4).

Фосфогіпс як кислотостійкий мінеральний носій додатково виступає джерелом макро- і мікроелементів для біоплівки у різних біохімічних технологічних рішеннях [177], [178].

Таблиця 1.4 – Роль основних компонентів фосфогіпсу в життєдіяльності мікроорганізмів [1]

Основні компоненти фосфогіпсу	Можливе використання хімічних елементів фосфогіпсу в клітинах бактерій різних трофічних груп
P_2O_5	Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, фосфоліпідів, багатьох ферментів, АТФ. Фосфати відіграють особливу роль в енергетичному обміні, розщепленні вуглеводів і в мембранному транспорті. Ферментативний синтез ряду біополімерів може початися тільки після утворення фосфорних ефірів вихідних сполук.
SO_3	Сірка входить до складу де-яких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін), пептидів (глутатіон); бере участь у синтетичних процесах у відновленому стані — у вигляді R-Sh-груп, що мають високу реакційною здатність й легко дегідратуються в S-R'-групи. Подібні реакції мають важливе значення для регуляції окисно-відновного потенціалу в цитоплазмі бактерій.
CaO	Кальцій є складовою частиною клітинної стінки грампозитивних бактерій, бере участь у роботі міофібрил цитоскелета бактерій
Fe_2O_3	Залізо міститься в дихальних ферментах
MgO	У якості активаторів ферментів використовуються іони Mg, Fe. Магній входить до складу рибонуклеата магнію, який локалізований на поверхні грампозитивних бактерій. Іони Mg і K активують рибосоми при синтезі білка
Na_2O	Натрій бере участь у підтримці осмотичного тиску в клітині
Zn, Cu, Mo, Co, Cr, Mn	Мікроелементи беруть участь у синтезі деяких ферментів і активують їх.

Отже, до основних фізико-хімічні властивостей фосфогіпсу, що мають важливе значення для розширення сфери його застосування можна віднести [133], [157], [179]:

– вміст у різних співвідношеннях оксидів (CaO, Fe₂O₃, FeO, MgO, TiO₂, MnO₂, Cr₂O₃, CuO, SiO₂), що залежить від вмісту цих сполук у вихідній фосфоритовій сировині, запаси цих сполук в ґрунтах зменшились внаслідок виносу з урожаєм с.-г. культур, вивітрюванням і вилуговуванням;

– значення рН в діапазоні від 3,5 од. до 5,0 од. залежно від тривалості складування у відвалах;

– розчинність в режимі почергового зволоження і висушування складає 0,33–0,36 % у лабораторних умовах; розчинність у ґрунті протягом року складає близько 10,5–12,6 %.

Фізико-хімічні властивості фосфогіпсу, що зазначені вище, впливають на процес мінералізації та гуміфікації органічної речовини у ґрунтовому комплексі. У ряді досліджень виявлено, що при внесенні добрив з його добавкою такі якісні перетворення: підвищується вміст мінеральних колоїдів у ґрунті; посилюється агрегування ґрунту; поліпшується внутрішньо ґрунтова аерація; більше накопичується і зберігається волога; економніше витрачаються органічні речовини і азот; інтенсивніше розкладаються залишки кукурудзи, соняшнику та інших важкодеградуючих рослинних відходів; дія фосфогіпсу проявляється в ґрунті досить активно від 4,5 років до 7 років, тобто має пролонгуючу дію у зв'язку з низькою розчинністю його компонентів [1], [156].

Важливим є вплив фосфогіпсу на мікробний біом екосистеми, що піддається очищенню від токсикантів (складних вуглеводнів, сірководню тощо), та мезофауну ґрунту [1], [153], [157], [166] – [168], [179]. Так, були виявлені такі біохімічні властивості фосфогіпсу:

– у середовищі життєдіяльності мікроорганізмів може виступати в ролі додаткового джерела живлення та здатен стимулювати метаболічні процеси клітин-продуцентів, що відносяться до різних трофічних груп;

– сприяє збільшенню чисельності популяцій дощових черв'яків при внесенні в ґрунт органо-мінеральних компостів з додаванням фосфогіпсу;

– у процесі взаємодії фосфогіпсу з органічними відходами формуються макроагрегати, при розчиненні яких у воді середовище стає слабокислим, що негативно позначається на розвитку яєць гельмінтів і призводить до їх загибелі.

Визначено, що мікроорганізми здійснюють перетворення (окиснення, відновлення) ряду неорганічних сполук субстрату, включаючи мінеральні частки фосфогіпсу, переводячи їх компоненти у більш або менш засвоювану форму в залежності від умов (рН, Eh), що ефективно можна застосовувати у біотехнологічних рішеннях очищення навколишнього середовища [1], [157].

Отже, за результатами аналітичного огляду досліджень щодо поводження з відходами фосфогіпсу виявлено ряд таких закономірних властивостей [180] – [183]:

- спостерігається утворення органо-мінеральних комплексів із фосфогіпсом у ґрунті через зв'язування лабільних органічних речовин в стійкі агреговані утворення з мікрочастинками колоїдів фосфогіпсу;
- збільшується розчинність його в ґрунті зі зменшенням розмірів частинок фосфогіпсу;
- використовується фосфогіпс як джерело макро- і мікроелементів для розвитку різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів;
- створюються сприятливі умови для руйнування таких органічних сполук, як ПАВи, вуглеводні та інші речовини, завдяки кислій реакції фосфогіпсу, що дозволяє компостувати його з відходами, які містять такі речовини як осади стічних вод, тирса, гній, пташиний послід;
- поліпшується санітарно-епідеміологічна ситуація при компостуванні різних видів органічних відходів разом із фосфогіпсом.

Екологічно безпечне поводження з фосфогіпсом потребує формування єдиного наукового підходу, що враховує синергетичні механізми розвитку екосистеми як складної сукупності біологічних, фізико-хімічних, геологічних процесів, що визначають емерджентні її властивості.

Актуальним залишається пошук шляхів зниження техногенного впливу на довкілля відходів промислового виробництва і використання їх як цінних вторинних матеріальних ресурсів. Так, використання фосфогіпсу як мінеральної сировини для виготовлення мінеральних та органо-мінеральних носіїв для розвитку корисних еколого-трофічних груп мікроорганізмів дозволить розширити сферу його застосування в технологіях захисту НС. Але розвиток цих нових технологічних рішень потребує залучення інструментарію синергетики для виявлення нелінійних, самодовільних, автокаталітичних процесів конверсії фосфогіпсу в екосистемі та визначення напрямів еко-ефективних рішень поводження з цим відходом. У цьому напрямку перспективним є розроблення екологічно безпечної концепції утилізації фосфогіпсу на основі еколого-синергетичного підходу.

Постановка завдань досліджень

Завдання утилізації фосфогіпсових відходів повинно вирішуватися на перетині різних технологічних рішень для досягнення високого рівня показників екологічної безпеки. Одним з перспективних напрямків утилізації фосфогіпсу може стати його використання в біохімічних технологіях очищення компонентів природного середовища та відновлення природно-антропогенних ландшафтів, що відносяться до технологічних рішень захисту навколишнього природного середовища.

Мета дослідження. Метою роботи є розроблення та обґрунтування наукових засад еколого-синергетичного підходу щодо екологічно безпечного поводження з відходами на прикладі створення технологій комплексної утилізації фосфогіпсу в системах очищення компонентів довкілля.

Завдання досліджень. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

– сформулювати еколого-синергетичні засади оцінювання рівня техногенного навантаження на довкілля від фосфогіпсових відвалів;

- здійснити моделювання процесу міграції ВМ із техногенного масиву фосфогіпсового відвалу на прилеглі території;
- розробити еколого-синергетичну концепцію утилізації фосфогіпсу в технологічних рішеннях захисту НС;
- обґрунтувати механізми впливу модифікованих гранул фосфогіпсу як носія для розвитку бактеріальної культури на процес біохімічного газоочищення в технологіях захисту атмосферного повітря;
- розробити кінетичну модель біоокиснення сполук сірки в процесі іммобілізації тіобактерій на фосфогіпсових гранулах;
- визначити фізико-хімічні параметри здійснення процесу газоочищення в біофільтрі з гранульованим завантаженням із фосфогіпсу;
- розробити технологічні рішення утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;
- сформулювати наукові засади процесів утилізації фосфогіпсу в системах анаеробної стабілізації стічних вод та мулових осадів у технологіях захисту водних екосистем;
- здійснити математичне моделювання кінетики вивільнення фосфат-іонів із мулових осадів у процесі анаеробної конверсії разом із дигідратним фосфогіпсом;
- дослідити синергізм впливу дози фосфогіпсу за певних значень ХСК на процес виділення фосфат-іонів в анаеробно стабілізованих мулових осадах в умовах сульфатредукції;
- розробити еколого-синергетичну модель анаеробної стабілізації стоків та мулових осадів разом із фосфогіпсом для технологічної реалізації процесу захисту водних екосистем;
- обґрунтувати еколого-синергетичні механізми фіксації ВМ у ґрунтовому комплексі за дії біогенного композита, що містить фосфогіпс, у технологіях відновлення ґрунтів;

– здійснити математичне моделювання впливу біогенного композита, що містить фосфогіпс, на мікробний ценоз ґрунту;

– здійснити мікропольові дослідження впливу біогенного композита, що містить фосфогіпс, на стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу відповідно до синергетики процесу.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДИСЕРТАЦІЙНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Оцінка техногенного впливу фосфогіпсу на природні компоненти довкілля

Об'єктом дисертаційного дослідження є техногенний вплив відвалів фосфогіпсу на довкілля.

Негативний вплив від експлуатації відвалів, насамперед, свіжої черги фосфогіпсу, визначається в забрудненні підземних і поверхневих вод, ґрунтово-рослинного покриву речовинами, що просочуються через екран або у результаті їх випаровування та вимивання зі стінок відвалу атмосферними опадами, вивітрювання й пиління відвалів пов'язано з надходженням шкідливих речовин в атмосферне повітря.

Фосфогіпсові відходи у відвалах містять у собі певну кількість вільної води, яка частково витрачається на хіміко-мінералогічні перетворення напівгідрату в дигідрат. Інша частина вологи разом з інфільтрацією атмосферних опадів призводить до формування в техногенних масивах водоносних горизонтів, режим яких в значній мірі визначає умови стійкості укосів за рахунок гідростатичних і гідродинамічних сил [184]. Перебіг цих процесів визначає гідродинамічний вплив відвалів на НС, що є причиною появи негативних явищ у прилеглий селітебній зоні у результаті зміни рівня підземних вод. Насамперед відбуваються відчуження й забруднення значних земельних ділянок, трансформація природного ландшафту.

Усі перераховані вище фактори призводять до формування складної екологічної обстановки в регіоні, негативно позначаються на функціонуванні прилеглих екосистем. Особливість таких геотехнічних систем з екологічної точки зору полягає у тому, що їх негативний вплив на природне середовище виходить за межі їхніх фактичних розмірів.

2.1.1 Еколого-гігієнічна оцінка впливу фосфогіпсових відвалів на ґрунти прилеглих територій

Для Сумської області гостро стоїть питання зберігання та утилізації фосфогіпсу внаслідок утворення їх на ПАТ «Сумхімпром» у кількості близько 100 тис. тонн щорічно [1], [185], [186]. На території області розміщено два відвали фосфогіпсів. Один вже вийшов із експлуатації і містить фосфогіпс із апатитового концентрату, другий – функціонуючий і має в своєму масиві фосфогіпс, що сформований з різної сировини, зокрема із фосфоритів різного походження. З існуючих відвалів більший екодеструктивний вплив чинить діючий фосфогіпсовий відвал ПАТ «Сумхімпром», що був організований на місці природного яру Глибокий Яр глибиною близько 40 м (рис. 2.1).



Умовні позначення	-----	III тераса фосфогіпсового відвала
-----	-----	IV тераса фосфогіпсового відвалу
-----	●	точка відбору проб

Рисунок 2.1 – Точки відбору проб на території відвалу фосфогіпсу

Площа відвалу становить 492 м² із санітарно – захисною зоною 637 м², периметр – близько 1900 м, більша частина відвального фосфогіпсу законсервована суглинистим субстратом та зі західної сторони утворює 4 тераси, які добре проглядаються (рис. Б.1.1, Додаток Б).

З метою захисту від стоків поруч із відвалом з північно – західної сторони споруджена захисна водойма – акумулятор. Нова черга відходів утворює верхню фосфогіпсову платформу (рис. Б.1.2 та Б.1.3, Додаток Б).

Складений у відвали фосфогіпс містить певну кількість зв'язаної й вільної води. Частина вільної води в процесі гідратації складованого фосфогіпсу витрачається на хіміко-мінералогічну трансформацію напівгідратів у дигідрати. Частково волога разом з атмосферними опадами, які інфільтруються в нижні шари тіла фосфогіпсу, утворює техногенний водоносний горизонт.

При взаємодії з водою фосфогіпс змінює свій стан і властивості, що впливає на процес акумуляції й міграції сполук, як у самому відвалі, так і в компоненти природного середовища.

У водонасичених масивах при зростанні ущільнюючого навантаження і накопиченні свіжесформованого масиву фосфогіпсу відбувається тривалий процес ущільнення й деформації зі структурним перерозподілом матеріалу, його руйнування й утворення нових структурних зв'язків. Ці фізико-хімічні процеси важливі при організації подальшої переробки фосфогіпсу і розробці відповідних технологічних рішень для зниження рівня техногенного навантаження на НС від відвалів.

Дамба відвалу споруджена із природного глинистого ґрунту, нарощена за рахунок сухого фосфогіпсу за допомогою бульдозерів, утворюючи своєрідні тераси.

Ґрунт під відвалом захищений протифільтраційним екраном із глинистою основою з наступним засипанням і утрамбовуванням піском.

На свіжих схилах відвалу рослинність відсутня, на схилах свіжезасипаних суглинковим субстратом спостерігається мозаїчність

рослинного покриву: від одиночних екземплярів на більшій площі до заростання однієї третини площі проективного покриття.

На старих рекультивованих схилах відвалу покриття трав'янистою багаторічною рослинністю повне, на самій нижній терасі крім трав'янистої одно- і багаторічної рослинності зустрічаються молоді дерева, що свідчить про те, що протікають постійні сукцесійні зміни у рослинних угрупованнях. На трьох нижніх схилах відвалів проективне покриття рослинності максимально повне, на верхній терасі, що відносно недавно була піддана рекультивації, кількість і видова різноманітність рослин зменшується.

На більшій площі території навколо відвалу фосфогіпсу природно сформувався тип сірих лісових ґрунтів, який характеризуються пухким, зернистим, густо пронизаним коріннями рослин, гумусо-аккумулятивним горизонтом (вміст гумусу від 3–4 % до 6–8 %), що є проявом переваги дернового процесу.

Ґрунти характеризуються кислим значенням рН у середньому від 5,8 од. до 6,5 од., відсутністю або замаскованістю перехідних горизонтів по профілю ґрунту, слабковираженим елювіальним і добре вираженим ілювіальним горизонтом буро-коричневого забарвлення. За санітарно-захисною зоною відвалу розташовуються сільськогосподарські угіддя, де верхні горизонти ґрунтів є гумусово-аккумулятивні та частина елювіального, піддається оранці. Хоча сірі лісові ґрунти й відрізняються від світло-сірих кращими агрономічними показниками, їх поєднує кисла реакція у верхніх горизонтах, ненасиченість основами, невисокий вміст поживних речовин. Вважається, що ця група ґрунтів має деякі несприятливі фізичні властивості, пов'язані зі слабкою оструктуреністю.

На рисунку Б.1.4, додаток Б наведено фотографію зрізу ґрунтового профілю у місці відбору проб ґрунту для аналізу вмісту ВМ поблизу відвалу фосфогіпсу.

Ґрунтовий профіль сформувався в місцях з мінімальними параметрами ГТКV-IX=1,18–1,20, що зумовлено кліматичними і рельєфними факторами за

рахунок додаткової акумуляції вологи стокових вод ГТКV-IX знижується до значення 1,76.

У профілі сірих лісових ґрунтів поблизу відвалу фосфогіпсу виділено такі горизонти (рис. Б.1.4, Додаток Б): H_0 – дерен темно-бурого кольору (потужністю до 2 см); H – гумусово-акумулятивний з дерном темно-сірого кольору з кремнеземистою присипкою (7–11 см); E_1 – елювіальний сірувато-білястого кольору, структурний склад порохувато-грудкуватий з карбонатними включеннями, містить багато коренів рослин (18–20 см); E_2 – перехідний елювіально-ілювіальний плитчасто-горіхуватий із карбонатними включеннями, ущільнений; перехід поступовий (6–10 см); I – ілювіальний коричневого кольору грудкувато-призматичний (32–35 см) і P – ґрунтоутворююча порода з глибини 60–80 см.

Вагомим екологічним фактором є присутність у ґрунті легкорозчинних у воді, а тому рухливих фульвокислот, які обумовлюють процеси інтенсивного вимивання із ґрунтового профілю багатьох мікроелементів – Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Sr, V, у тому числі й ВМ. Цей процес характерний і сірим лісовим ґрунтам.

Сформовано основні завдання моніторингу ґрунтів з оцінюванням потенційного забруднення від техногенних масивів відходів виробництва добрив та надходження біогенних речовин в компоненти екосистеми надані на схемі (рис. 2.2) [187], [188], [189]. Проби фосфогіпсу відбиралися з відвалу та прилеглих до нього територій за стандартною методикою [190] (Додаток В).

Проведений дифрактометричний аналіз ґрунтів поблизу відвалу виявив наявність різних за структурою сполук (оксиди, сульфати, фосфати, карбонати), у тому числі й таких, що містять ВМ, у першу чергу, – Zn, Cd, Pb, про що свідчить елементний аналіз проб ґрунтів, наведений у таблиці 2.1 [185].



Рисунок 2.2 – Блок-схема напрямів спостереження за станом ґрунтів у районах розміщення техногенних масивів відходів

Таблиця 2.1 – Результати аналізу вмісту основних елементів у зразках ґрунту (значення для валових форм)

Хімічний елемент	Ґрунтові проби мкг/кг			ГДК (з врахуванням фону), мкг/кг
	Сільськогосподарська ділянка № 1	Лісова ділянка	Сільськогосподарська ділянка № 2	
1	2	3	4	5
Al	53·10 ⁶	54·10 ⁶	50·10 ⁶	Не нормується
Si	230·10 ⁶	190·10 ⁶	230·10 ⁶	Не нормується
P	204	120	157	200
S	401	403	200	160
K	32·10 ⁶	31·10 ⁶	31·10 ⁶	Не нормується
Ca	25·10 ⁶	16·10 ⁶	35·10 ⁶	Не нормується
Ti	102	90	147	Не нормується
Mn	500	650	900	60–700 ^{**} , 1500 [*]
Fe	35·10 ⁵	28·10 ⁵	26·10 ⁵	Не нормується
Zn	12	10	18	23 ^{**}
Cd	0,26	0,18	0,20	1–2 ^{**}
Sr	103	515	293	Не нормується
Y	100	101	101	Не нормується
Zr	205	114	228	Не нормується
Pb	17,25	16,20	16,26	6 ^{**} , 32,0 [*]

* – значення для валової форми; ** – значення для рухомої форми (СанПіН 42-128-4433-87)

В основній фазі мінерального спектра визначені: оксид кремнію SiO₂, сполуки алюмосилікатів типу Al₂O₃·2SiO₂·3H₂O (ілліт і нонтроніт), оксиди

заліза, карбонат кальцію присутній у горизонтах Н, Е1 і Е2 (Додаток В). Репрезентативний спектр наведено на рисунку 2.3 і інфрачервоні спектри ґрунтових горизонтів – на рисунку 2.4.

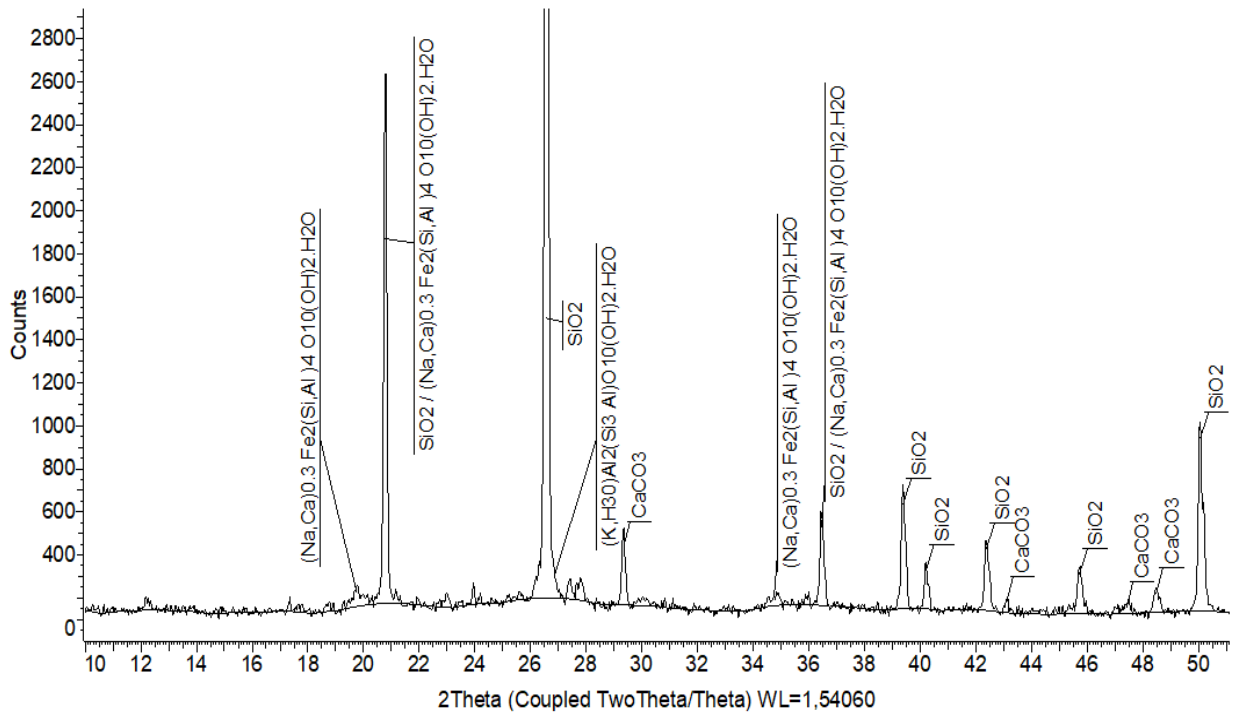


Рисунок 2.3 – Рентгенограма зразка ґрунту (горизонт Н)

Піки поглинання за хвильових чисел 3620 см^{-1} , 3363 см^{-1} і 1633 см^{-1} відносяться до валентних коливань Н–О–Н молекул води, що слабо пов’язані водневими зв’язками з поверхнею Si–O. Спектри горизонтів ґрунту показують інтенсивну смугу за 1003 см^{-1} , що обумовлена розтягненням коливаннями Si–O, а спектри за 693 см^{-1} і 453 см^{-1} можна віднести до вигину Si–O–Al (октаедричному Al) та Si–O–Si вібрації відповідно. Інша характеристична смуга аморфного кремнезему спостерігалася за 776 см^{-1} . У трьох горизонтах виявлені смуги поглинання за 1434 см^{-1} і 875 см^{-1} відносно до валентних коливань груп CO_3^{2-} .

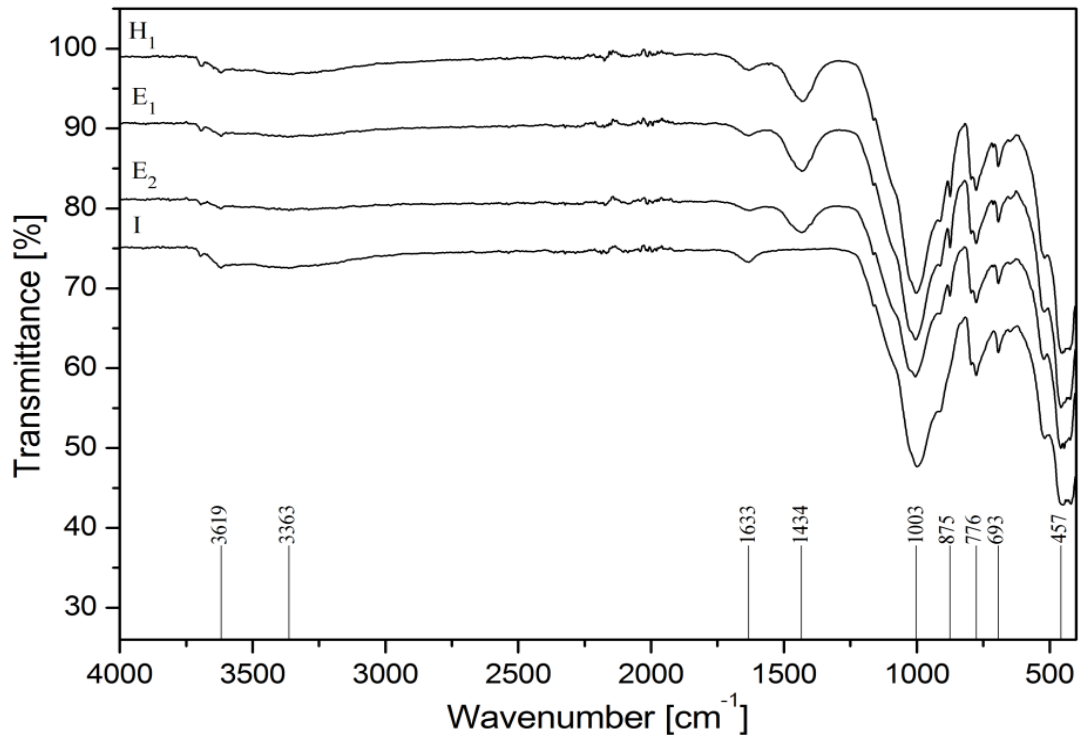


Рисунок 2.4 – Інфрачервоні спектри ґрунтових горизонтів

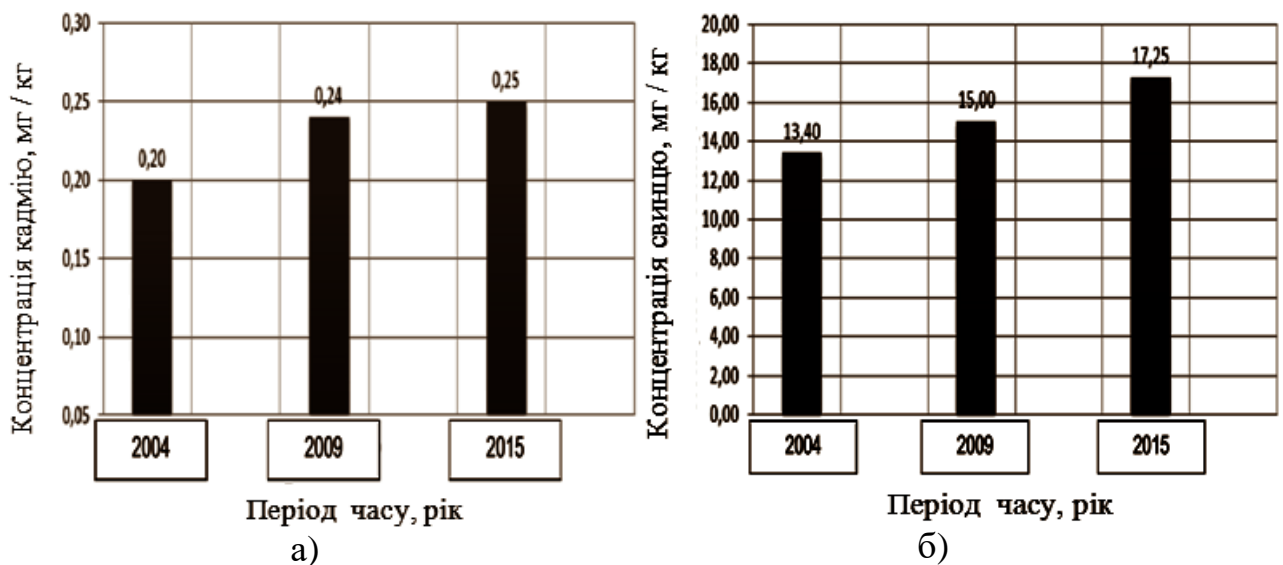
Сполуки ВМ концентруються у верхньому шарі ґрунтів, переважно в оксидній формі, також зустрічається сульфатна, карбонатна, гідрофосфатна форми металів. Виявлені перетворення в мінеральній частині ґрунтів у результаті реакції обмінного включення в структуру основної фази оксидів ВМ.

Дослідження вмісту ВМ у ґрунтах у районі відвалу проводилися у різні відрізки часу, що дає можливість оцінити зміни концентрації ВМ за багаторічний період [1], [186], [191], [192].

У гумусовому й ілювіальному горизонтах концентрація ВМ виявилася вище фонові, що свідчило про забруднення ВМ ґрунтів району відвалу фосфогіпсу. Серед забруднюючих речовин найбільший вміст відмічено для кадмію й свинцю, які в процесі тривалого зберігання на відкритих площах відвалів із фосфогіпсу мігрують у ґрунт і, таким чином, становлять екологічну небезпеку для довкілля. Динаміка зміни валового вмісту свинцю й кадмію в ґрунті (у верхньому шарі) поблизу відвалу (відстань 100 м) вивчена

відносно змін умов часу моніторингу за період досліджень 2004–2015 роки (рис. 2.5).

У Сумській області ґрунтова фоновіа концентрація мікроелементів у сірих лісових ґрунтах становить: для свинцю – 13,5 мг/кг, для кадмію – 0,15 мг/кг. ГДК свинцю для ґрунтів в Україні встановлено 20 мг/кг, для Cd^{2+} = 1 мг/кг ґрунтів. У результаті порівняння значень концентрацій ВМ за роками моніторингу не було виявлено перевищення ГДК по вмісту свинцю та кадмію в ґрунтах відвала. Відзначено акумулювання Рb у ґрунті з наближенням до рівня, рівного ГДК, що свідчить про збільшення техногенного навантаження на довкілля від відвалів фосфогіпсу. Так, у точках відбору проб на відстанях до 200 м у ПівнЗах – ПівдСх до 150 м у ПівдЗах і 100 м ПівнСхід напрямках від відвалу концентрація свинцю в гумусово-акумулятивному горизонті (до 0,2 м) виявилася вище фоновіа й становила від 15 мг/кг до 19,6 мг/кг, що пояснюється специфічною адсорбцією металу у гумусових шарах ґрунтів [185], [193].



а) – вміст кадмію; б) – вміст свинцю

Рисунок 2.5 – Зміна вмісту важких металів у ґрунті (в верхньому шарі) поблизу відвалу

Вміст кадмію у ґрунті району відвалу фосфогіпса не перевищує значення ГДК і становить від 0,24 мг/кг до 0,26 мг/кг, залишаючись досить стабільним протягом тривалого часу (часу моніторингу).

Моніторингові дослідження 2017 році показали деякі зміни в радіальному розподілі свинцю та кадмію за ґрунтовим профілем. Було здійснено порівняльний аналіз за валовим вмістом та рухомими формами важких металів. На території відвалу ґрунт відрізняється підвищеними значеннями валового вмісту свинцю (P_{bv}) у порівнянні з фоновою концентрацією у виділених генетичних горизонтах – гумусовому та ілювіальному (рис. 2.6).

Для рухомих форм свинцю (P_{bp}) відзначено високі значення концентрації у верхньому горизонті 0–10 см та на глибині 18 см. Вміст свинцю коливається у межах 3,5–1,76 мкг/кг, вниз за профілем відбувається зниження концентрації до рівня 1,21 мкг/кг при ГДК = 6 мкг/кг.

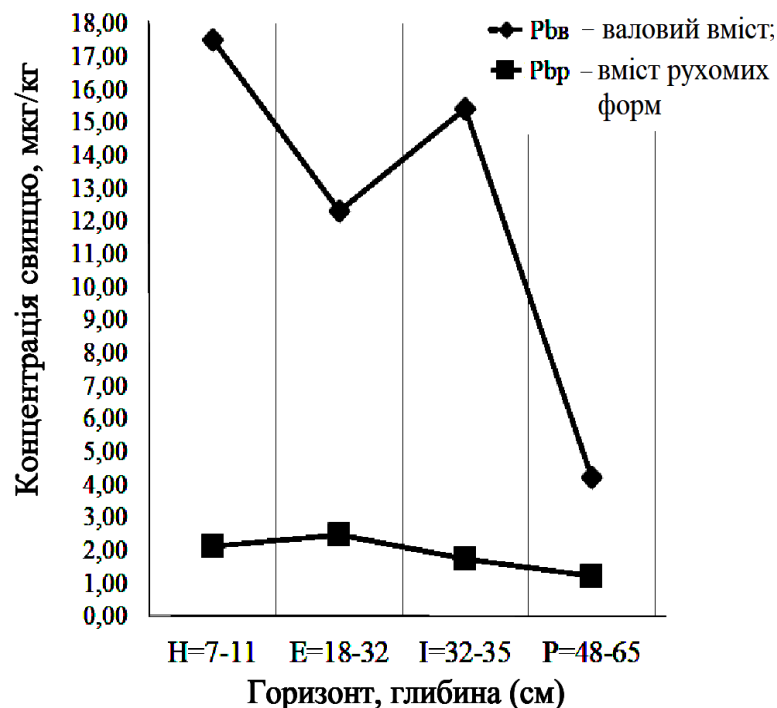


Рисунок 2.6 – Розподіл свинцю за ґрунтовим профілем

У верхньому горизонті відзначено накопичення кадмію, кількість якого вниз за профілем знижується до ілювіального горизонту (рис. 2.7).

Вміст загального кадмію ($C_{дв}$) у верхніх горизонтах залишається приблизно на одному рівні 0,25–0,33 мкг/кг, на глибині 18–32 см знижується до рівня 0,17 мкг/кг, відзначено невелике збільшення концентрації на глибині 32–35 см. Вміст рухомих форм кадмію ($C_{др}$) значно менше за ГДК (1–2 мкг/кг) з поступовим зниженням за горизонтами у межах 0,11–0,05 мкг/кг.

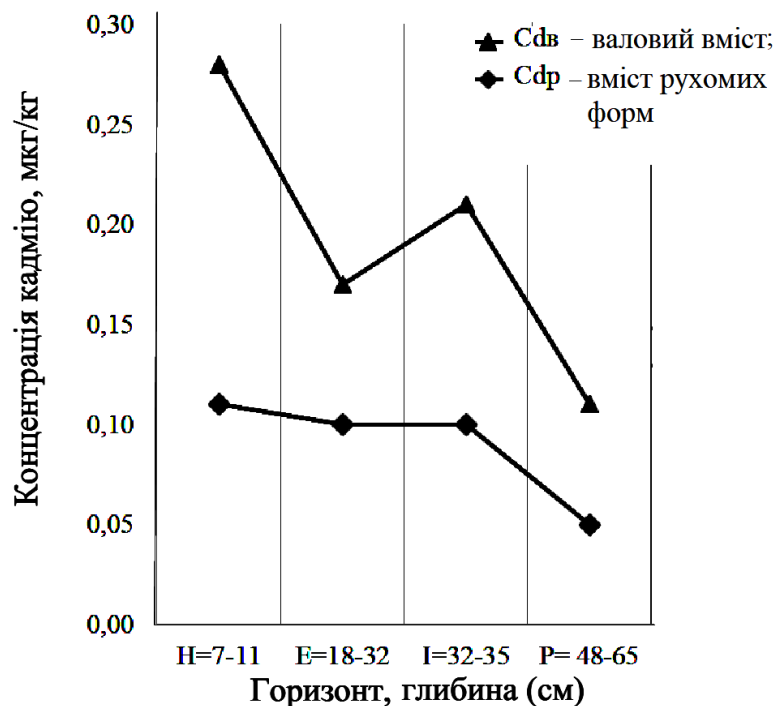


Рисунок 2.7 – Розподіл кадмію за ґрунтовим профілем

Отже, за результатами моніторингу виявлено, що підвищення валового вмісту рухомих форм свинцю в зоні впливу відвалів фосфогіпсу, не досягло критичних значень і не перевищує ГДК при високих значеннях фонові концентрації свинцю для цього регіону. Така негативна тенденція у майбутньому буде причиною перевищення порогів стійкості ґрунтово-біотичної системи, що призведе до забруднення підземних і поверхневих вод, непридатності продукції рослинництва для споживання, зниження показників здоров'я та якості життя населення.

2.1.2 Польові дослідження процесів впливу відвального фосфогіпса на біотичну складову довкілля

Фосфогіпс має тиксотропні властивості, тобто здатний розріджуватися при механічних впливах (вібрації, перемішуванні, струшуванні) [1]. При попаданні у відвал фосфогіпс зазнає змін і трансформацій. Так, на початковій стадії переважають процеси дегідратації і фізико-хімічного ущільнення, що спричиняє формування більш щільного осаду, який має здатність до цементації. У такому разі вологість фосфогіпсу знижується і змінюється від 12 % до 30 % залежно від тривалості складування та рівня тераси.

Дигідратний фосфогіпс є механічно зруйнованою гірською породою, що оброблена сульфатною кислотою з додаванням вапняного розчину після екстракції P_2O_5 ; відрізняється значним вмістом у складі продукту нерозчинних сполук (CaO , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO). Оскільки нерозчинні компоненти фосфогіпсу гідратовані мало, то їх взаємної коагуляції не відбувається і структурні агрегати в чистому вигляді не утворюються. У агрегатному складі фосфогіпсу переважають частки розміром 0,15–0,20 мм (від 65–70 %).

Фосфогіпс розглядають як мінеральну дисперсну систему. Відносно висока дисперсність фосфогіпсу є специфічною властивістю його фізичного стану мати вигляд суміші тонко розмелених частинок колоїдної речовини, розподілених в однорідному середовищі. Колоїди відрізняються малою швидкістю дифузії, не проникають через тонкопористі мембрани клітинних структур живих організмів і характеризуються нерівноважною розчинністю.

Установлено, що для всіх зразків фосфогіпсу, не залежно від часу знаходження у відвалі, характерна підвищена кислотність. Низькі значення рН зразків свіжого фосфогіпсу обумовлені присутністю водорозчинних сполук фтору (можливо H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , HF), слідами невідмитої фосфорної кислоти і її солей, сульфатної кислоти у свіжому відвалі нової черги, і поступовим вимиванням або випаровуванням кислих сполук зі

складованого в тераси фосфогіпсу під впливом різних природних факторів. Так, значення рН водної витяжки зразків при температурі 297 К склали 2,3–2,8 для свіжого фосфогіпсу з верхньої частини платформи відвалу. Для фосфогіпсу, що лежав у відвалі, значення рН склали від 3,8 до 5,8 залежно від віку тераси (рис. 2.8) [1].

Хімічний склад фосфогіпсу залежить від виду фосфатної сировини (табл. Б.2.1, Додаток Б), способу виробництва й зберігання.

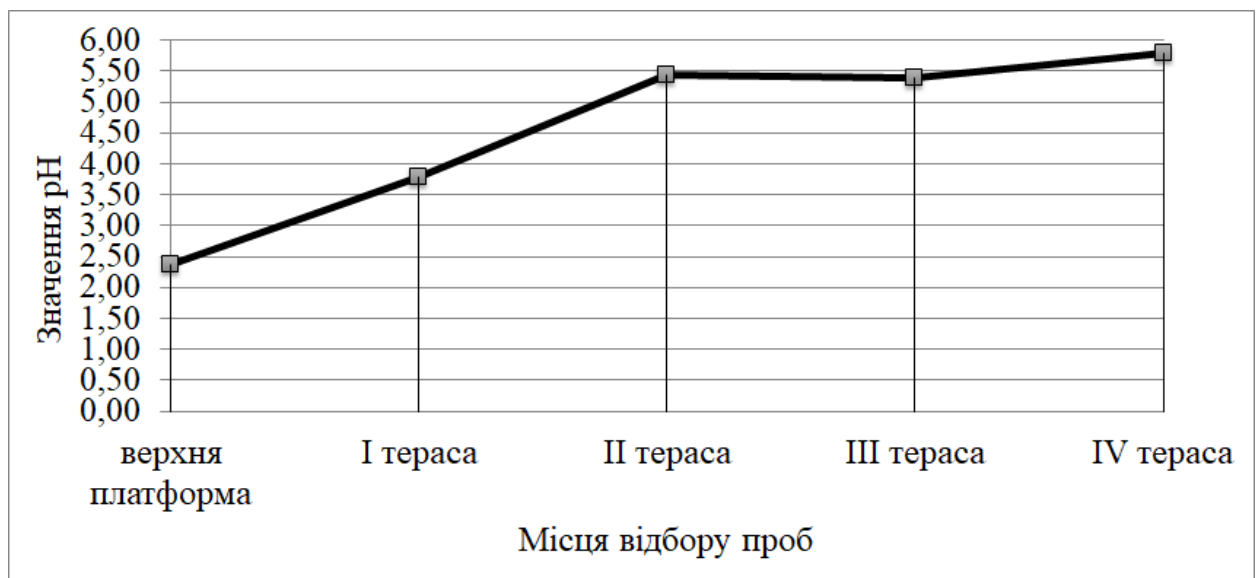


Рисунок 2.8 – Значення рН водної витяжки зразків фосфогіпсу залежно від тераси відвалу

У таблиці 2.2 та додатку Б.2 (табл. Б.2.2) надано елементний склад проаналізованих зразків фосфогіпсу у відповідності до терас масиву відвалу.

У складі фосфогіпсу велика масова частка припадає на кальцій – у перерахунку на оксиди від 36 % (свіжий фосфогіпс з верхнього майданчика) до 30 % (фосфогіпс з IV тераси); вміст сірки становить від 39 % в свіжому фосфогіпсі і до 34 % в фосфогіпсі з IV тераси; на фосфат, що не розклався, припадає від 1,3 % (фосфогіпс з IV тераси) до 3,0 % (свіжий фосфогіпс) ; відсоток домішок кремнію змінюється від 0,3 % (свіжий фосфогіпс) до 10 % (фосфогіпс з IV тераси), інші домішки (мікроелементи, важкі метали тощо)

складають 0,25–0,30 %. Вміст окремих елементів у складі домішок, таких як залізо, кремній, фтор, сильно коливається.

Таблиця 2.2 – Основні компоненти фосфогіпсу ПАТ «Сумихімпром» в перерахунку на оксиди

Опис зразка	Компоненти, мас. %						
	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O крис.
Свіжий фосфогіпс з верхньої платформи	36,0	39,0	3,0	0,3	1,2	0,8	19,64
Фосфогіпс з I тераси	34,0	38,0	2,7	0,8	3,4	0,3	20,74
Фосфогіпс з II тераси	34,0	38,0	1,1	2,3	3,8	–	20,73
Фосфогіпс з III тераси	30,0	36,0	1,3	9,7	4,3	–	19,86
Фосфогіпс з IV тераси	30,0	34,0	1,3	10	5,1	–	19,43

У процесі складування напівгідратний гіпс переходить у дигідратну форму, про що свідчать результати дифрактометричного аналізу фосфогіпсу, що зберігався у відвалі (Додаток Г.1).

Дифракційний спектр зразка від першої тераси відвалу (репрезентативна вибірка) підтвердив інформацію щодо присутності значної кількості дигідрата сульфату кальцію (CaSO₄·2H₂O) разом з брушитом (CaPO₃(OH)·2H₂O), кремнію (SiO₂) [194]. Дегідратна або полугідратна фаза сульфату відсутня, тому очікується, що зразки з усіх горизонтів повністю гідратовані.

Елементний склад фосфогіпсу із різних терас відрізняється за вмістом і складом домішок, що є результатом впливу на кожний певний хімічний відход у відвалі природних факторів вивітрювання, особливо часу його зберігання – на формування кожної тераси припадає в середньому 5–7 років (рис. 2.9).

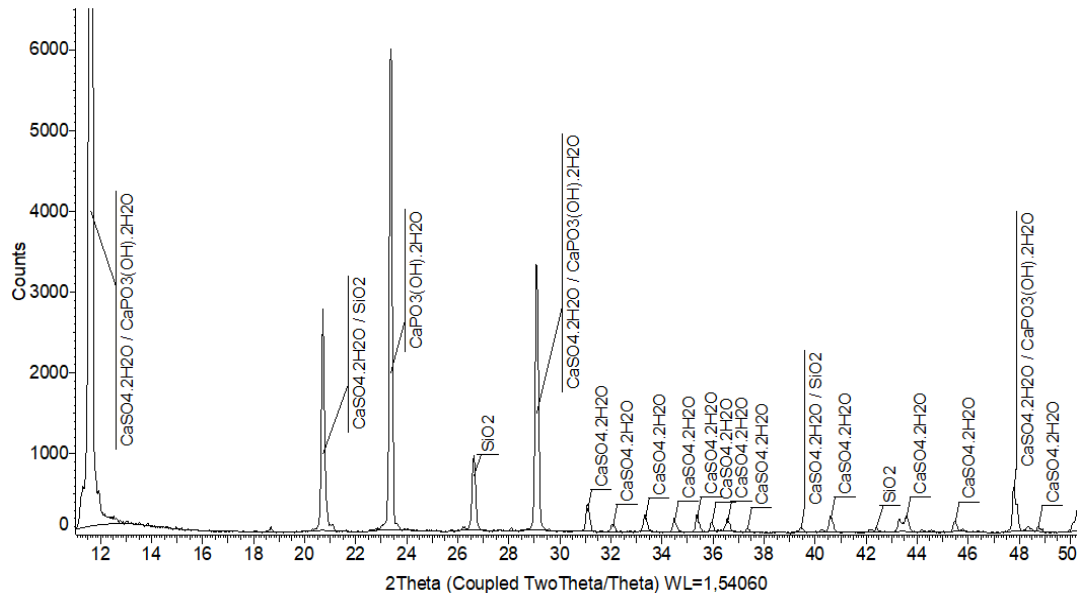


Рисунок 2.9 – Рентгенограма фосфогіпсу із відвалу (тераса I)

Кількість сполук фосфору зменшується з часом складування фосфогіпсу, що переважно пов'язано з поступовим переходом його сполук у водорозчинні форми й вимиванням вглиб відвалу або у ґрунт прилеглих територій під дією гідравлічних сил або атмосферних опадів.

Складний багатофакторний вплив на ґрунтовий розчин атмосферних опадів, випаровування і транспірації рослинних угруповань визначається динамікою змін концентрації мікроелементів в ґрунтових розчинах, що може досягати різниці на порядок. В аналогічних умовах концентрація головних іонів макроелементів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NO_3^- і PO_4^{3-}) змінюється в меншому ступені.

Сульфат кальцію в процесі кристалізації зв'язує у своїй структурі різні домішки (фосфор, фтор, рідкісноземельні елементи, полуторні оксиди, ВМ). Сполуки фтору в кількості 0,8–0,3 % присутні у свіжому відвальному фосфогіпсі і з першої тераси, за невеликим періодом часу його знаходження у відвалі, фторвмісні речовини ще не встигають потрапити під вплив повітряно-пилової емісії або піддатися вимиванню.

У пробах відвального фосфогіпсу із нижніх терас присутність фтору не виявлена, що свідчить про його міграцію в довкіллі, в першу чергу в газоподібному стані в атмосферне повітря.

Включення в структуру фосфогіпсу кремнію відбувається в процесі деформації й руйнування мінеральних компонентів у міру зростання ущільнюючого навантаження від верхніх шарів. Так, його кількість збільшується на терасах, які вже пройшли рекультиваційну обробку, і збільшення кількості на кожній наступній терасі пояснюється привнесенням елемента з фільтраційними водами рекультиваційних ґрунтових шарів своєї тераси або верхніх терас.

Згідно із результатами досліджень зразків відвального фосфогіпсу на мідь припадає від 0,0015 % (свіжий фосфогіпс з верхньої платформи) до 0,0041 % (фосфогіпс з IV тераси), на марганець – від 0,001 % до 0,004 %, на цинк – від 0,02 % до 0,06 %, на залізо – від 1,2 % до 5,1 %. (Додаток Б.2, табл. Б.2.2).

Концентрування цих елементів та їх сполук корелює з віком тераси, пов'язане з їх поступовим вимиванням з верхніх і вмиванням у нижні шари горизонтальним або вертикальним стоком і відкладанням на нижній останній терасі або далі в ґрунті за рахунок більшого ущільнення й зменшення фільтраційної здатності субстрату.

Збільшення кількості сполук заліза пов'язують із вмиванням його з верхніх терас відвалу в нижні, з вимивання із шарів ґрунту, що використовувався для рекультивації схилів відвалу, і розташованих над шаром фосфогіпсу.

За допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу елементного складу проб фосфогіпсу виявлено наявність у ньому основних складових S, P, Ca, Al, Fe, Si, домішок ВМ – Zn, Pb, Cd, Cr, рідкісноземельний елемент Sr як результат їх міграція (Додаток Д).

Рухливість ВМ пов'язана з їх здатністю до гідролізу. У ґрунтах ВМ присутні у водорозчинній, іонообмінній і неміцно адсорбованій формі.

Підвищена кислотність фосфогіпсу створює сприятливі умови для міграції більшості металів, у тому числі й важких, які при низьких значеннях рН знаходяться у вигляді іонів або утворюють розчинні гідроксокомплекси. Крім того, Cu, Cr, Fe (III), Fe (II), Cd, Pb здатні утворювати розчинні хлорвмісні комплекси, причому останні три навіть у нейтральному і слабколужному середовищі [185], [193].

Проведені спостереження на території відвалів фосфогіпсу показали, що з часом (упродовж 13 років) у результаті природних процесів ґрунтоутворення й проходження сукцесій на поверхні навіть нерекультивованих насипів фосфогіпсу, невеликих за площею, формується рослинна кірка потужністю не більш 3–4 см. Невеликі відкриті ділянки відвала фосфогіпсу виступають субстратом для поселення на їх поверхні спочатку водоростей і мохів, а вже надалі, поступово, вищої трав'янистої рослинності (рис. 2.10 та 2.11) [1], [185].



а

б

Рисунок 2.10 – Корковий шар нерекультивованих ділянок фосфогіпсових відвалів з поселеннями водоростей (а) та мохів (б)



Рисунок 2.11 – Куничник наземний, який домінує у відновних рослинних угрупованнях на поверхні відвала фосфогіпсу

Заселенню відвала рослинами сприяє шорсткість поверхні фосфогіпсу у вигляді западин, тріщин, значна його вологоємність. Так, фосфогіпс, що також містить достатню кількість залишкового фосфору, сірки, кальцію й інших речовин, які виступають у ролі макро- і мікроелементів, стає субстратом, у першу чергу, для рудеральної й лугової рослинності. На рекультивованих схилах фосфогіпсового відвала ПАТ «Сумхімпром» домінуючими є трав'янисті рослини одно- і багаторічні (Додаток Е, табл. Е.1).

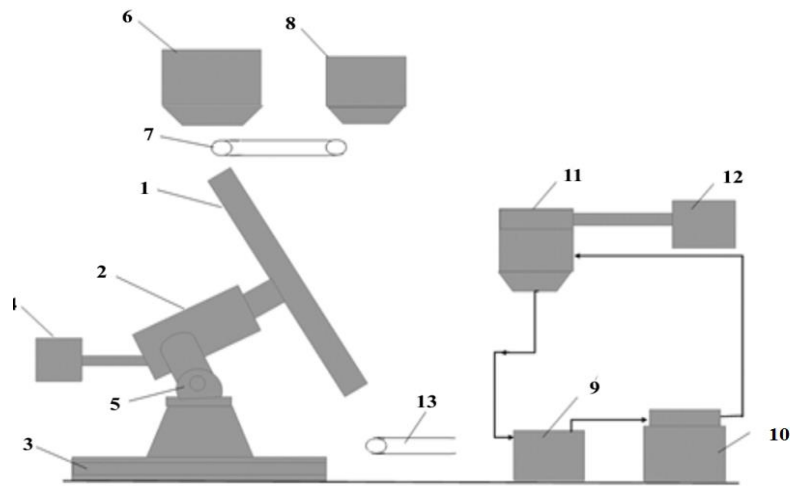
2.2 Розроблення експериментальних установок та опис методів дослідження процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища

2.2.1 Експериментальна установка для проведення процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу

Відібраний відвальний фосфогіпсу, якщо його вологість перевищувала 12–16 %, попередньо висушували. Надалі фосфогіпс переносили в установку окатування (обертний тарілчастий гранулятор) для формування гранул необхідного розміру та властивостей. Експериментальна установка створена

для вивчення оптимальних параметрів процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу (рис. 2.12).

Експериментальна установка з тарілчастим гранулятором (рис. 2.12) складалася з обертової тарілки (1) з електродвигуном (2), що закріплені на опорній рамі (3), і регулятора напруги (4), до якого підводився змінний струм напругою 220 В. Обертova тарілка (1) діаметром 250 мм і висотою бортів 65 мм була виготовлена з нержавіючої сталі. Швидкість обертання тарілки змінювали від 50 об/хв до 80 об/хв. Кут нахилу тарілки гранулятора регулювався за допомогою механізму для зміни кута нахилу тарілки (5).



1 – обертова тарілка; 2 – електродвигун; 3 – опорна рама; 4 – регулятор напруги; 5 – обладнання для регулювання кута нахилу тарілки; 6 – дозатор фосфогіпсу; 7 – транспортер вихідного матеріалу; 8 – дозатор вапна;

9 – ємність для водного розчину; 10 – насос-дозатор; 11 – дисконий розпилювач; 12 – блок живлення; 13 – транспортер готових гранул

Рисунок 2.12 – Схема установки окатування фосфогіпсу

Під час експериментів у періодичному режимі роботи обладнання вихідну навіску фосфогіпсу подавали з бункера (6) через транспортер (7) у обертову тарілку (1) установки окатування фосфогіпсу. Вапно з бункера (8) подавалось дозовано у транспортер (7) і змішувалося з фосфогіпсом.

Водний розчин подавався безупинно з ємності (9) за допомогою насоса-дозатора (10) через дисковий розпилювач (11) на поверхню шару протогранул фосфогіпсу, що знаходилися у русі. Дисковий розпилювач (11) з'єднувався з блоком живлення (12). Сформовані гранули отримували через транспортер готових гранул (13).

Отримані при окутуванні гранули переносили в ексікатор для зміцнення ($8-9 \text{ кг/см}^2$) та підсушування до вологості 15 %.

Опис чинників, що визначають ефективність процесу формування модифікованих гранул визначено в роботах [183], [195]–[200].

Ситовий аналіз включав підрахунок числа гранул з визначеними розмірами та вимірювання масової частки різних фракцій гранул.

Вимірювання площі поверхні та пористості модифікованих гранул фосфогіпсу проводилось методом капілярної конденсації азоту на аналізаторі сорбції газів Quantachrome NOVA 4200e.

Ситовий аналіз включав підрахунок числа модифікованих гранул фосфогіпсу з певними розмірами й вимір масової частини різних фракцій модифікованих гранул.

Міцність модифікованих гранул фосфогіпсу одного розміру (кг/см^2) визначали за величиною навантаження для їх роздавлення при стисненні, остаточне значення дорівнює середній величині, отриманої в результаті 10 паралельних вимірювань [201].

2.2.2 Експериментальні установки для дослідження процесу утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем і атмосферного повітря

Для проведення серії експериментів із дослідження процесів утилізації фосфогіпсу в системах біохімічного очищення стоків і мулових осадів (МО) в технологіях захисту водних екосистем та газових потоків у технологіях

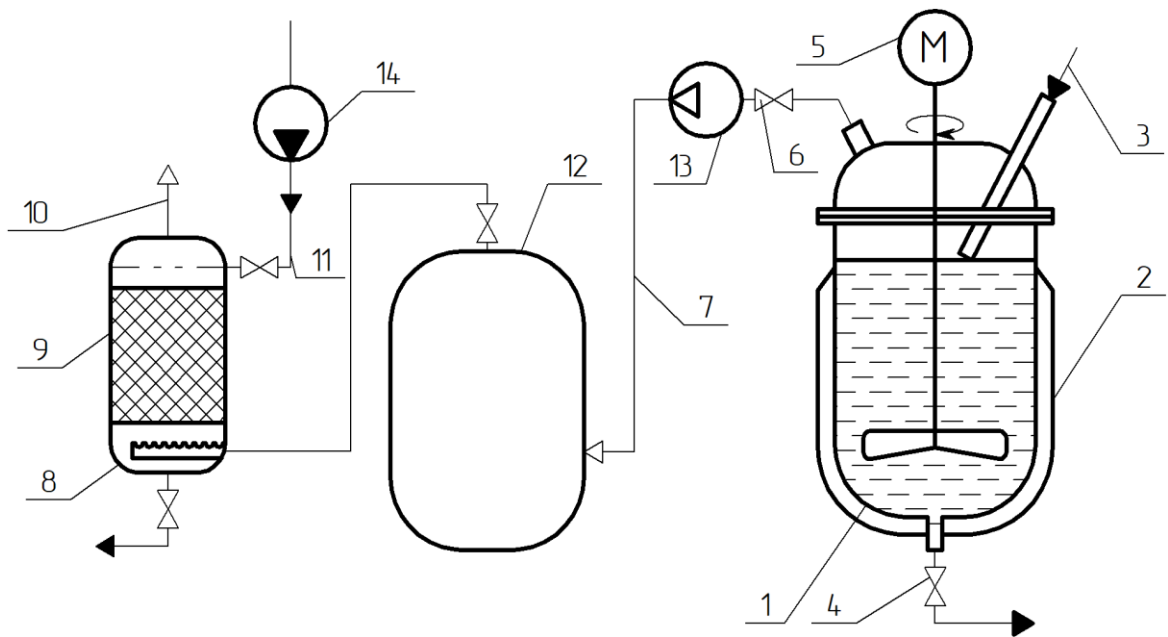
захисту атмосферного повітря сконструйовано дві лабораторні експериментальні установки.

Експериментальна комплекс, що використовувався для виділення сполук фосфору з МО та очищення біогазу від домішок має два блоки – біореактор з МО для процесу анаеробної стабілізації разом з фосфогіпсом з утворенням біогазу, біофільтр з біоплівкою сіркоокиснюючих бактерій на носії із фосфогіпсу, виділених з активного мулу станції аерації міських очисних споруд, для проведення процесу десульфуризації (рис. 2.13).

Анаеробний біореактор (1) має вигляд циліндричної камери, що вкрита теплоізоляційною плівкою (2), під якою в термостійких пластикових трубах циркулювала підігріта вода (313 К), що забезпечувало підтримання всередині біореактора температури 309 К. Для підтримання необхідної температури застосовувався термостат Loір LT-108 (ТЖ-ТС-01/8-100).

У верхній частині корпусу анаеробного біореактору (1) знаходиться отвір для завантаження МО та фосфогіпсу (3), а в нижній частині корпусу – отвір для його розвантаження (4). Суміш відходів подавали дозовано за допомогою насоса з витратою 0,1 дм³/год, гідравлічне навантаження утримували 0,013 м³/м²·год.

Анаеробний біореактор (1) оснащений пристроєм для перемішування (5). У верхній його частині розташовано патрубком з регулюючим штуцером (6) для відведення газової фази (7). Біофільтр-десульфуризатор (8), що має вигляд колони з оргскла об'ємом 2 дм³ із іммобілізованою біоплівкою необхідних еколого-трофічних груп бактерій, що розвивалась на твердому носії. У ньому здійснювалась біоконверсія газоподібних забруднюючих речовин (сірководню тощо). В якості носія використовували модифіковані гранули фосфогіпсу (9), попередньо інокульовані біомасою сульфідокиснюючих бактерій. Біогаз з анаеробного біореактора подавали в газгольдер (12) за допомогою компресора (13).



- 1 – анаеробний біореактор; 2 – теплоізоляційна плівка; 3 – отвір для завантаження МО та фосфогіпсу; 4 – порт для відведення продукту обробки;
 5 – пристрій для перемішування; 6 – регулюючий клапан;
 7 – відведення біогазу для очищення; 8 – корпус біофільтра-десульфуризатора; 9 – гранульоване завантаження з фосфогіпсу;
 10 – очищений біогаз; 11 – підведення води для зрошення;
 12 – газгольдер; 13 – компресор; 14 – насос

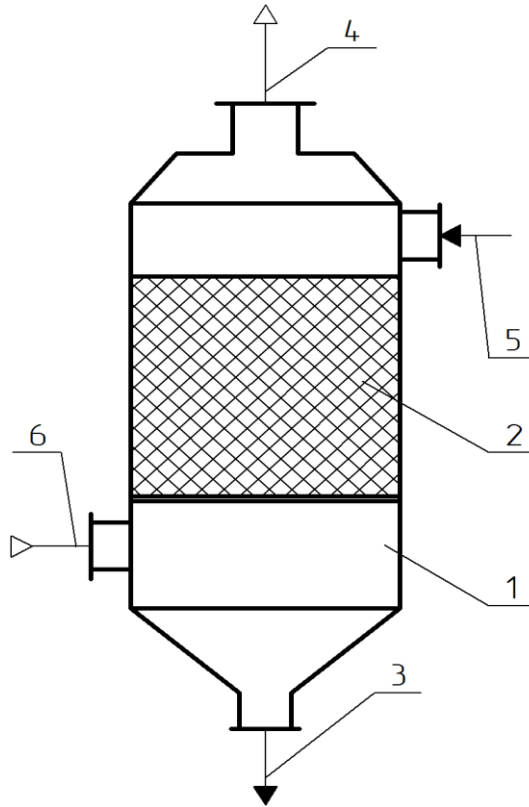
Рисунок 2.13 – Лабораторна експериментальна установка для очищення біогазу від сірковмісних сполук

Для визначення ступеня видалення сірководню біогаз із газгольдера (12) подавали у нижню частину колони біофільтра-десульфуризатора (8) через штуцер для проведення процесу біоочищення, потім отриманий біометан (10) відводили через штуцер у верхній частині колони біофільтру-десульфуризатора (8). У процесі очищення до біофільтру-десульфуризатора (8) періодично подавали воду (11) насосом (14) для промивання носія з фосфогіпсу та виведення суспензії накопиченої біосірки як побічного продукту через штуцер в нижній частині колони.

Вимірювання концентрації H_2S на виході з колони біофільтра-десульфуритора (8) проводили через регулярні проміжки часу (0,5, 1,0, 1,5

годин), здійснювався контроль значень рН та концентрації сірководню в біогазі, що надходить у біофільтр [202].

Для дослідження процесу застосування завантаження з фосфогіпсу у високонавантажених за сполуками сірки системах біодесульфуризації розроблена експериментальна установка (рис. 2.14).



1 – колона з оргскла; 2 – гранульоване завантаження з фосфогіпсу;
 3 –штуцер для подачі газової суміші на очищення; 4 – штуцер для
 відводу очищеного газу; 5 – зрошувач спринклерний; 6 – відведення
 промивних стоків

Рисунок 2.14 – Лабораторна експериментальна установка для очищення газових потоків високонавантажених за сполуками сірки

Експерименти проводили в біофільтрі – колоні з оргскла (1) із гранульованим мінеральним завантаженням (2), виготовленим з фосфогіпсу. Мінеральний носій попередньо інокулювали біомасою сульфідокиснювальних бактерій (*Thiobacillus sp.*), виділеною в

накопичувальну культуру з активного мулу міської станції біологічного очищення стоків.

Для визначення ступеня видалення сполук сірки газу суміш відомого складу (при вмісті не менш 10 % сполук сірки за обсягом газової фази) нагнітали компресором у нижню частину колони через штуцер (3). У верхній частині колони знаходиться штуцер (4) для відведення газу, який пройшов очищення, і відбору проб для аналізу. Для зрошення водопровідною водою в біофільтрі використовували зрошувач спринклерний (5).

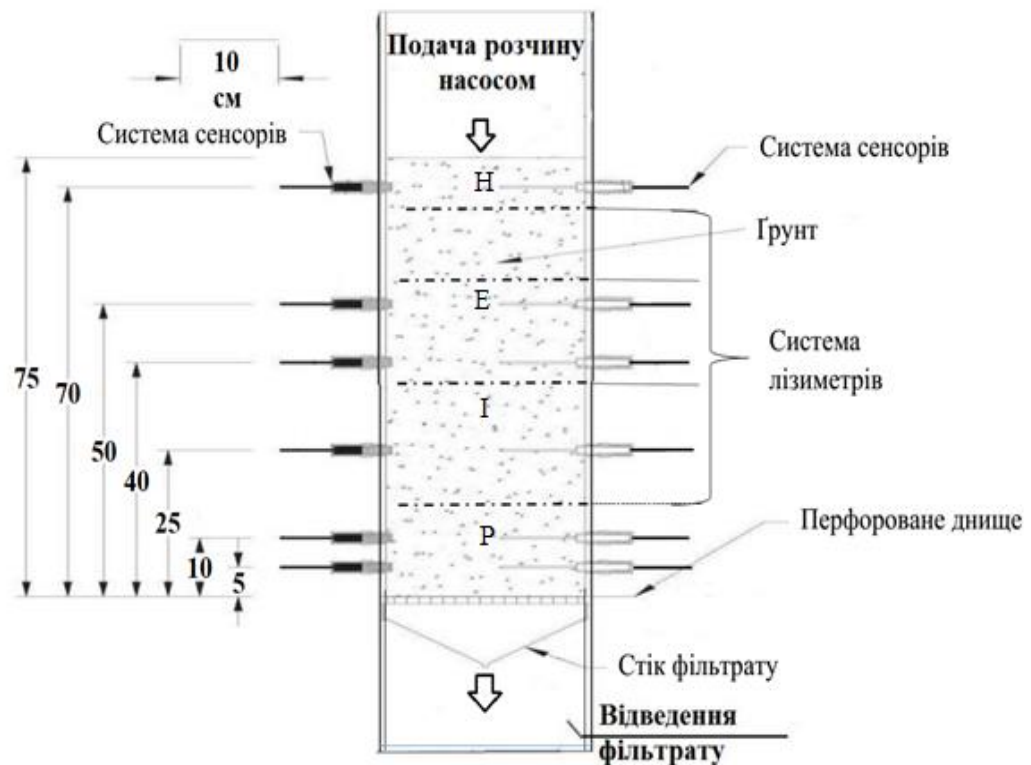
Вимір концентрації сполук сірки на виході з колони (1) проводився через регулярні проміжки часу (5, 10, 15 год), здійснювався контроль фізико-хімічних характеристик завантаження з фосфогіпсу (рН і вологість). Біогазоочищення здійснювали в мезофільному режимі (303 К).

2.2.3 Експериментальний модуль для дослідження процесів трансформації компонентів фосфогіпсу та біогенного композиту на його основі в ґрунтовому профілі

Для регулювання впливу різних факторів на визначення основних закономірностей впливу фосфогіпсу на міграції біогенних елементів та ВМ розроблено спеціальний експериментальний комплекс (рис. 2.15). Він складається з модуля ґрунтового зрізу – камера з оргскла, габарити робочої частини: 40 см×30 см×75 см.

Поверхня модуля з ґрунтом зрошується дисцильованною водою з дрібнодисперсними частками дигідратного фосфогіпсу. Система сенсорів містить датчики вологи та температури на платформі Arduino Uno з мікроконтролером ATmega328 у SMD-корпусі (Додаток Ж). Зв'язок здійснюється оригінальним протоколом STK500. Мова програмування пристроїв Arduino заснована на C/C++. Постійні витрати розчину на верхню поверхню ґрунту здійснювались з використанням перистальтичного насосу Masterflex® L / S. Насос працює, стискаючи нейлонову трубку з серією

6,35 мм кочення на круглій рамі. Кругла рама обертається навколо її центру двигуном з постійною швидкістю. Швидкість обертання 35–200 об/хв, реверс. Продуктивність 1,8–200 см³/хв для одноканальної головки.



Н – гумусовий горизонт; Е – елювіальний горизонт; І – ілювіальний горизонт; Р – материнська порода

Рисунок 2.15 – Експериментальна установка для моделювання процесу міграції та трансформації компонентів фосфогіпсу у ґрунтовому профілі

На глибинах ґрунтового профілю 10 см, 20 см, 40 см і 60 см здійснюється відбір проб профільованого розчину (лізіметричного) за допомогою лізіметрів. Відбір розчину із лізіметрів відбувається за принципом самоплину за допомогою вивідних каналів, що закінчуються полімерними трубкам.

Лізіметри – піддони форми лійки (обрізаний конус із підставою вгорі), з'єднані скляними трубками із приймачем води вивідних каналів. Лійки наповнюються дренажем і вставляються в ніші на заданій глибині ґрунтового профілю.

Ґрунт у лізиметрах перебував у підвішеному стані, де відсутні сили капілярного зчеплення на границі ґрунт – дренаж або ґрунт – повітря, тому спадний струмінь води в лізиметрах сповільнювався [203].

Здійснюється якісне та кількісне визначення в лізиметричних розчинах з різних горизонтів за допомогою рентгенфлюорисцентного методу основних біогенних елементів (фосфор, сірка, кальцій тощо) і важких металів, а також контролюється значення рН. Крім того, за допомогою дифрактометричного методу здійснювався аналіз мінеральної твердої фракції ґрунту за генетичними горизонтами.

Отримання трьохвимірної поверхні модельного профілю ґрунту здійснювали за допомогою стохастичних реконструкцій на основі РЕМ зображень та фотографій з високою роздільною здатністю не менше 5616 на 3744 пікселів (21.0 Мп) у програмному комплексі Autodesk 3DS Max (ліцензований).

Умови проведення мікропольового дослідю. Дослідження кількісних і якісних змін в фракційному складі ґрунтового комплексу сірого лісового ґрунту проводилось при внесенні зростаючих доз органо-мінеральних комплексів. При цьому зберігається вся сукупність природних ґрунтових і екологічних факторів. Дослід проводився в блоках з оргскла з перфорованим днищем площею 0,20 м² (0,4 м × 0,5 м). Блоки були заповнені сірим лісовим ґрунтом із території з високим рівнем техногенного навантаження, що містить свинець на рівні 17,6–21,2 мг/кг та кадмій – 0,55–1,00 мг/кг (валова форма).

У блоках вирощували багаторічні трави, використовуючи зростаючі дози біокомпозиту – продукту анаеробної конверсії МО та фосфогіпсу. Щосезонно природна рослинність, що зростала в блоках, скошувалась і видалялася з поверхні ґрунту. Ґрунт у блоках перекопувався на глибину 0–20 см, частково вилучався із блоків, змішувався і знову засипався в блоки у випадковому порядку. При цьому було використано багаторічні трави, які

використовують при сівозмінах (конюшина, суміш із злаковими). Температура у приміщенні підтримувалась на рівні 295–298 К.

Дослід проводився за схемою внесення біокомпозиту з розрахунку: 1) 25 т/га; 2) 50 т/га; 3) 75 т/га. Його змішували з 0–20 см шаром ґрунту до посіву культури. Повторність дослідів триразова.

Зразки ґрунту відбиралися після збирання врожаю з шару 0–20 см. Проби ґрунту з кожного повторення змішувалися і висушують на відкритому повітрі з видаленням наявних залишків рослин і мезофауни в ході просіювання через сито з діаметром отворів 3 мм. Повітряно-сухі зразки використовувалися для визначення фракцій ВМ. Дослідження мінеральної складової здійснювалось рентгенодифрактометричним методом на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07. Рентгенодифракційний метод дозволяє отримати дані тільки про мінеральну складову ґрунту та композитів на основі фосфогіпсу. Для вивчення всіх форм знаходження металів застосовано метод хімічної екстракції за фракціями [204]–[206]. Умови екстрагування наведено у таблиці И.1.1., додаток И.

Дослідження змін у фракційному складі ґрунтового комплексу проведено з метою порівняння впливу біокомпозиту як продукту анаеробної переробки мулових осадів та фосфогіпсу з впливом інших органо-мінеральних композицій на ступень зниження рухомості ВМ у ґрунті. Для проведення експериментальних досліджень застосовані такі органо-мінеральні композиції:

- органо-мінеральний компост на основі суміші фосфогіпсу (10 мас. %), суперфосфату (1 мас. %) і перегною ВРХ;
- комбінація суміші гумату натрію з суперфосфатом (1:1).

За результатами експериментальних дослідів визначався відсотковий вміст рухомих форм ВМ, вивільнених екстрагентом (амонійно-ацетатним буферним розчином – ААБ) від їх валового вмісту до і після обробки ґрунту органо-мінеральними композиціями, ступінь зниження рухомості ВМ у ґрунті при внесенні різних органо-мінеральних композитів за формулою:

$$D_{\text{HM}} = \frac{b_0 - b_1}{b_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де D_{HM} – ступінь зниження рухомості важких металів у ґрунті, %;

b_0 – початковий відсотковий вміст рухомих форм ВМ, %;

b_1 – відсотковий вміст рухомих форм ВМ після оброблення, %.

Мікроскопічний аналіз виконаний з використанням зображень поверхні об'єкту з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих електронах (BSE) за допомогою растрової електронної мікроскопії SEM-EDX (з використанням енергодисперсного аналізатора) у поєднанні з мікроаналізом для створення карт мінерального складу зразків ґрунту та біокомпозиту на основі МО і фосфогіпсу.

Вплив різних доз біокомпозиту на ґрунтовий біом оцінюється за зміною кінетичних параметрів розвитку ризосферних мікроорганізмів, зокрема за накопиченням мікробної біомаси.

Метод визначення мікробного вуглецю в ґрунті здійснюється на основі дихального відгуку мікроорганізмів згідно з методикою, за якою мікробна біомаса розраховується таким чином [207]:

$$C_{\text{мікр}} = 30,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \text{CO}_2 \cdot \text{C} / \text{г}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}. \quad (2.2)$$

Визначення органічного вуглецю здійснюється за методом Тюріна, в основі якого лежить розкладання органічної речовини біхроматом калію в кислому середовищі відповідно до існуючих методик [208].

Початковий період інкубації характеризується підвищеною емісією CO_2 , що зумовлено перерозподілом поживних речовин в мікронах ґрунту при перемішуванні, відокремлено періодом визначення (до 5 годин). Розрахунок середніх величин здійснюється за 25-ти годинний інтервал з відносно постійною швидкістю виділення CO_2 .

2.2.4 Опис методів досліджень

На рисунку 2.16 наведена розроблена комбінація основних методів, використаних під час реалізації теоретичних та експериментальних досліджень процесів утилізації фосфогіпсу.

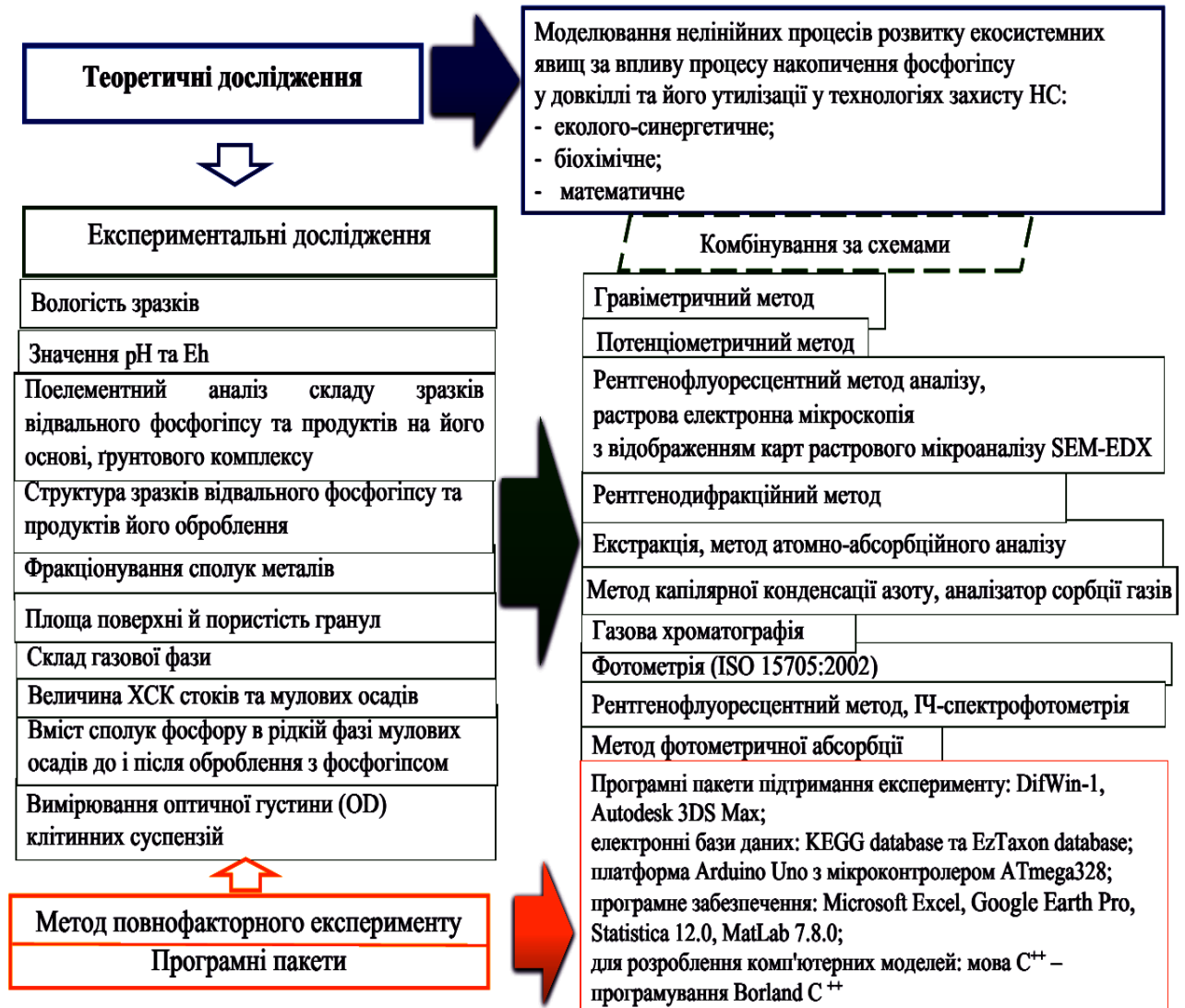


Рисунок 2.16 – Блок-схема комбінування методів досліджень

Контроль рН та Eh проводився з інтервалом у добу за допомогою іономіра рХ-150МП (Білорусь) зі скляним комбінованим електродом «ЕКС-10603». Межа основної похибки приладу, що припускається, $\pm 0,05$ одиниці рН та $\pm 2,0$ мВ Eh. Калібрування приладу робили з використанням стандарт-титрів для рН-метра: розчину калію фосфорнокислого однозаміщеного

0,025 М, рН = 6,86 при 293 К (ГОСТ 8.135–74); розчину калію фталієвокислого 0,05 М, рН = 4,001 при 293,15 К (ГОСТ 8.134–98); розчину тетраоксалату калію 0,05 М, рН = 1,644 при 293,15 К (ГОСТ 8.134–98) [209]. Підготовку проб проводили за відповідною методикою [210]–[212].

Визначення величини ХСК стоків та МО здійснювалось за стандартною методикою відповідно до природоохоронних нормативних документів. Визначення перманганатної окислюваності здійснювали за міжнародним стандартом ISO 15705:2002 з використанням фотометрії на аналізаторі рідини «ФЛЮОРАТ®-02» (НВП «ЛЮМЕКС», Санкт-Петербург, Росія) в діапазоні значень ХСК від 10 мгО₂/дм³ до 800 мгО₂/дм³.

Вологість зразків визначалася за загальноприйнятою методикою **гравіметричним** методом [213] із висушуванням проби при 378 К з використанням такого обладнання: ваги лабораторні рівноплечі моделі ВЛР-1 3-го класу з допустимою похибкою 10 мг, сушильна шафа ШС-40, ексикатор, бюкси.

Дослідження структури зразків відвального фосфогіпсу та продукту обробки твердої фракції (біосірки) рентгенодифракційним методом. Необхідні вимірювання проведені на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НВП «Буревісник», Санкт-Петербург, Росія) (Додаток Г). Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет обробки даних експерименту DifWin-1 (ТОВ «Еталон ПТЦ», Москва, Росія).

Для ідентифікації кристалічних фаз додатково здійснювалася передача даних із вищезазначеного пакета в програмний пакет Crys-tallographica Search-Match Oxford Cryosystems Ltd [214].

Ідентифікація ліній рентгенівського спектра виконувалася при встановлених обмеженнях на елементний склад зразка шляхом автоматичного порівняння отриманих результатів із базою даних картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (Додаток Г).

Елементний аналіз складу зразків відвального фосфогіпсу та продуктів на його основі був проведений на рентгенофлуоресцентному аналізаторі Elvax. Межі виявлення домішок важких металів у легкій матриці не менше ніж 10 ppm. Усі виміри проведені на висушених за н.у. та розтертих порошкових зразках у кюветах об'ємом $\sim 30 \text{ см}^3$ без особливої попередньої підготовки (Додаток К).

Для визначення функціональних груп в компонентному складі зразків фосфогіпсу з різних терас відвалів застосована інфрачервона спектrophотометрія Фур'є (FTIR) на спектрометрі Bruker Alpha Platinum-ATR (BRUKER OPTICS, Етінген, Німеччина). Усього на кожному зразку проводилося 24 сканування в діапазоні $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ (Додаток Г).

Дослідження якісного та кількісного хімічного складу зразків проводилося за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора растрового електронного Ремм-102 (ВАТ «СЕЛМА», Суми, Україна), ІЧ-спектр рідкої фази мулових осадів до та після сумісної обробки з фосфогіпсом отримано на ІЧ-спектrophотометрі «Концентратомер КН-3» (ТОВ «Сибэкоприбор», Росія).

Дослідження рухливих форм ВМ методом атомно-абсорбційного аналізу. Для приготування витяжки з повітряно-сухих зразків використано ААБ розчин із рН = 4,8 (Додаток И). Отримані розчини проаналізовані на спектrophотометрі С115-М1 (ВАТ «СЕЛМІ», Україна) з електротермічним атомізатором.

Визначення якісного складу газових потоків. Дослідження газової фази проводилися на лабораторному газовому хроматографі СЕЛМІХРОМ - 1 (Суми, Україна).

Первинна обробка хроматограм (визначення положення, висоти і площі піків), проведення градування хроматографа, ідентифікація і визначення концентрації компонентів сумішей, що розділяються, і зберігання хроматографічної інформації здійснено за допомогою комп'ютерної системи – програмного забезпечення версії 1.52x продукту МультиХром [215].

Автоматична компенсація похибок пробопідготовки і введення проби проводилися методом внутрішнього стандарту.

Метод створення анаеробних умов. Ураховуючи, що вільний молекулярний кисень є токсичним для облигатних анаеробних бактерій, обов'язковою умовою культивування таких мікроорганізмів було обмеження доступу повітря фізичним методом згідно з стандартною методикою [216].

Метод створення аеробних умов. При отриманні культур сульфуроокиснюючих бактерій використовувався метод глибинного культивування, коли в рідинних середовищах мікроорганізми використовують розчинений у середовищі кисень. У зв'язку з низькою розчинністю кисню, для забезпечення зростання аеробних бактерій в товщі середовища потрібна постійна аерація. Аерування здійснюється шляхом продування стерильного повітря через культуральну рідину.

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 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).

Вимірювання оптичної густини (OD) клітинних суспензій здійснювалось методом фотометричної абсорбції культури на аналізаторі Multiscan. Оптична щільність, що вимірювана при 600 нм, відображає концентрацію клітин в живильному середовищі. У цьому випадку бактерії знаходяться на логарифмічній стадії росту. Значення повного спектра поглинання конвертуються в формат MS Excel (Додаток Л).

Забарвлення за методами Грама та Циль–Нельсен проводили згідно з загальноприйнятою методикою [217], ідентифікацію бактеріальних культур – за визначником Бергі [218].

У роботі використано спеціальне програмне забезпечення для ідентифікації необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів і реалізації схем трофічних взаємодій в асоціаціях різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Таксономічна класифікація здійснена з використанням електронних баз даних KEGG database (Киотська енциклопедія генів та геномів), EzBioCloud Database та BacDive (The Bacterial Diversity Metadatabase).

Статистичну обробку отриманих даних проводили в пакетах комп'ютерних програм MS Office – Microsoft Excel та Origin 8. Різницю середніх показників вважали достовірною за рівня значимості $p < 0,05$.

2.3 Опис методик досліджень

2.3.1 Методика проведення дослідження утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря та водних екосистем

Оптимальним для розвитку ацидофільної асоціації видів тіобацил є значення рН у межах від 4,5 од. до 5,0 од.

На практиці, при високих концентраціях сполук сірки в газових потоках, зокрема, сірководню в процесі біологічного окиснення сульфідів газорідного потоку або водного розчину спостерігається перехід значень рН з нейтральної у кислотну область. Тому визначений діапазон рН є оптимальним для розвитку ацидофільних груп мікроорганізмів і відповідно конверсії сполук сірки. У процесі окиснення сульфідів до елементарної сірки для його інтенсифікації використовують іммобілізовану на модифікованих гранулах фосфогіпсу ацидофільну асоціацію видів тіобацил за рН 4,5–5,0.

Процес обробки виконують у мезофільному (природно-біологічному) режимі, тобто протягом усього процесу підтримують температуру на рівні 303–308 К, коли активність вищезазначених тіобацил є найвищою.

Крім того, як реактор, в якому здійснюють весь технологічний процес використовують аеробний біофільтр, що виготовлений у вигляді колони із полімерного матеріалу, розділеної на секції, де відбувається контактування потоку газів з водним розчином до утворення газо-водного потоку та окиснення в ньому розчинних сполук сірки, а саме сульфїду сульфїдокиснюючими бактеріями роду тіобацил, які іммобілізовані на модифікованих гранулах фосфогіпсу.

Фосфогіпс не містить високотоксичних речовин, які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів в біофільтрі і навпаки стимулюють їх.

Фосфогіпс відзначається високою концентрацією кальцію і сірки, силіцію, крім того в ньому міститься фосфор, калій, а в мікрокількостях також можуть бути присутні такі елементи як залізо, фтор, магній тощо. Це все обумовлює використання фосфогіпсу для повноцінного мінерального живлення різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів, тому в біофільтр додатково не вносять мінеральних добавок.

Використання фосфогіпсу як відходу хімічної промисловості забезпечує мікроорганізми катіонами кальцію, сірко- і фосфоровмісними сполуками, які, внаслідок дигідратної форми фосфогіпсу, поступово споживаються мікроорганізмами, що є доцільним для збереження високої біоактивності модифікованих гранул фосфогіпсу протягом тривалого часу [219].

Для розвитку сіркоокиснюючих мікроорганізмів необхідні мінеральні солі в концентрації не менше 1 г на 1 дм³ (такими речовинами є сульфати кальцію, магнію, солі фосфору, калій, натрій), які містяться в фосфогіпсі.

Фосфогіпс попередньо промивають водою та висушують при 333 К для збільшення частки дигідрату сульфату кальцію в ньому.

Газовий потік повинен проходити через усю масу завантаження з фосфогіпсу рівномірно, тому необхідні однорідність шару та визначений ступінь вологості.

Оптимальна вологість фільтруючого шару становить 40–60 % від ваги матеріалу носія. Зволоження матеріалу забезпечується розпиленням води на поверхню гранульованого шару.

За недостатньої вологості матеріала завантаження (фільтруючого шару) в ньому утворюються тріщини, матеріал стає сухим, не відбувається формування водневої плівки, відповідно ускладнюється проходження газової суміші, що подається на очищення, зменшується розчинність сполук у ній та знижується фізіологічна активність мікроорганізмів.

При збитковій вологості в товщі шару виникає анаеробна зона з високим аеродинамічним опором. У результаті знижується час контакту газового потоку з завантаженням із фосфогіпсу та ефективність очищення газу.

Стаціонарний режим біореактору настає після його запуску через 5 діб. При використанні заздалегідь адаптованих до домішок в газовому потоці мікроорганізмів, вказаний строк зменшується до 1,5–2 години.

Періодично, зазвичай раз в кілька місяців, біоплівку, що сформована на поверхні завантаження з фосфогіпсу, очищають від збиткової біомаси та накопиченого метаболіту (біосірки) і наповнюють свіжими модифікованими гранулами фосфогіпсу.

Періодичність видалення з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу сірки відповідає тривалості часу контакту розчинних домішок до їхньої повної конверсії. Так, при проходженні об'єму газу через завантаження з фосфогіпсу розчинений сірководень затримується в біофільтрі на час, необхідний для повної конверсії, й цей проміжок часу і є періодом нагромадження сірки на модифікованих гранулах фосфогіпсу, після проходження якого вона видаляється.

Для видалення біосірки здійснювали промивання біофільтра проточною водопровідною водою, яка подавалася зі зрошувальної системи у верхній частині біофільтра протягом певного часу. Організація видалення сірки проводиться без зупинки подачі газового потоку на очищення.

Для процесу газоочищення важливим є організація раціонального процесу промивання біофільтра для видалення елементарної сірки з поверхні гранул фосфогіпсу.

У технологічних системах був використаний безперервний режим культивування мікроорганізмів.

Основним принципом безперервних процесів є точне дотримання рівноваги між приростом біомаси внаслідок поділу клітин бактерій і їх зменшенням у результаті додавання свіжих модифікованих гранул фосфогіпсу та газового потоку на очищення. У безперервних процесах культивування клітини бактерій постійно підтримуються в експонентній фазі росту. Посівний матеріал вирощується до стадії логарифмічного росту й вноситься в поживне середовище. Тривалість періоду логарифмічного росту залежить від кількості поживних речовин у середовищі, а також від кількості шкідливих продуктів обміну, що виділяються клітиною.

Безперервні процеси мають значні переваги перед періодичними: можливість спеціалізації апаратури для кожної стадії безперервного процесу, можливість стабілізації процесу в часі – оскільки теоретично його можна здійснювати необмежено тривалий час, покращення якості продукції, легкість регулювання, можливість автоматизації.

За умов безперервного культивування клітин мікроорганізмів з використанням методу внесення їх в іммобілізованому стані мікроорганізми функціонують довготривало й зберігають високу біохімічну активність.

Для експериментів тривалість процесу в газоочищенні становила 65 діб, що дозволило визначити періодичність вимивання сірки з поверхні гранул та оптимальну дозу внесених у систему свіжих модифікованих гранул фосфогіпсу.

У процесі анаеробної дефосфотації стоків та муловим осадом (МО) у мезофільному режимі раціональна доза фосфогіпсу визначалася дослідним шляхом, враховуючи метаболічну активність необхідних еколого-трофічних

груп мікроорганізмів (сульфатредукторів та фосформобілізувальних бактерій).

У процесі біофільтрації рідкої фази МО здійснювалось видалення сполук фосфору, що оцінювалося за такими параметрами: концентрація органічних речовин за показниками хімічного споживання кисню (ХСК) та концентрація фосфатів – газовиділенням. Гідравлічний час утримання рідкої фази становив від 1 год до 2 год.

Визначення оптимальних значень рН для проведення процесу анаеробної стабілізації МО здійснено із врахуванням ефекту впливу на розвиток гідробіому, що формувався самодовільно в процесі автокатолітичних реакцій між бактеріальною асоціацією, МО та фосфогіпсу.

Для експериментів тривалість процесу біофільтрації становила 80 діб, що дозволило проаналізувати стабільність протікання процесу дефосфатації МО.

2.3.2 Методика проведення дослідження процесів трансформації компонентів фосфогіпсу та утилізації композитних матеріалів із фосфогіпсу в технологіях відновлення ґрунтів

Послідовність відбору ґрунту поблизу відвалу така: вибирається прямокутна ділянка ґрунту, яка має площу 2500 см², або квадрат із стороною 50 × 50 см. Уздовж однієї сторони викопується яма та робиться зріз вертикальною площиною вздовж сторони. Висота такої стінки до 70 см, тобто до горизонту материнської породи. За попередніми польовими дослідженнями на глибині понад 30 см рівень забруднення наближається до фонового, що зумовлено повільною міграцією важких металів із тіла масиву відвалу.

Камера модулю з ґрунтовим зрізом заповнюється ґрунтом, який просіяний через сито Ø 5 мм, зберігаючи притаманний профіль ґрунту

(виходячи з генетичних ґрунтових горизонтів місцевості, де розташований фосфогіпсовий відвал).

Для проведення досліду з промивки ґрунту необхідно насичення його початковою вологою. Для цього камера модулю заповнювалась ґрунтом за методикою [220] невеликими порціями ґрунту (шаром 1–2 см) з його насичуванням потоком водопровідної води для покращення процесу осідання та відповідно ущільнення ґрунту. На зволоження ґрунту використовується 100 см^3 дистильованої води на 1 см^2 ґрунтового завантаження. Після заповнення колони вода зливалась та відводилась із системи в нижній частині модулю. Кінцева насипна щільність упакованого ґрунту варіювала у межах від $1,44 \text{ г/см}^3$ до $1,46 \text{ г/см}^3$, що відповідає щільності типу сірого лісового ґрунту у природніх умовах. Вимірювання насипної щільності здійснювалось на аналізаторі ВТ–1000 (Додаток М).

Для промивки (через 2 години після зволоження) відбирають 165 см^3 розчину, об'єм якого розраховується відповідно до кількості опадів за місяць, в Сумській області кількість опадів за рік складає 603 мм/рік ($1,65 \text{ дм}^3/\text{м}^2/\text{доб}$).

Комплекс функціонує в мезофільному режимі – 293 К (температура у приміщенні лабораторії).

Відбір ґрунтових зразків, підготовку до аналізу та визначення валових, кислоторозчинних і рухомих форм ВМ проводяться згідно з загально прийнятими методами [221].

Аналіз зразків ґрунту на кислотність проводяться шляхом вимірювання показника рН розчину у витяжці 1н КСІ потенціометричним методом.

Лізиметричний розчини відбирається протягом 3 місяців при візуальному спостереженні для фіксації напрямків вертикальної міграції фільтраційного розчину за профілем ґрунту. Відповідно до параметрів контролю процесу визначають необхідність продовження часу експерименту.

У ґрунтовому розчині важкі метали знаходяться у сполуках із різними присутніми в ньому іонами. Концентрація важких металів у ґрунтовому

розчині схильна до різких коливань у залежності від властивостей ґрунту. Найбільший вплив на зміну концентрації елементів роблять такі фактори: 1) тривалість контакту; 2) біологічна активність ґрунту; 3) надмірна волога; 4) гетерогенність твердої фракції ґрунту та біокомпозиту на основі фосфогіпсу.

Для оцінки кінетики виділення біогенних речовин з композитних матеріалів на основі фосфогіпсу здійснювали вилуговування біологічно активних компонентів із їх зразків при температурі 293 К. Наважку гранульованого композитного матеріалу одного розміру (діаметр 4–5 мм), що містять солі міді, заліза, цинку і т.д., клали у скляну посудину та заливали дистильованою водою (співвідношення т.ф.:р.ф. = 1:5) і здійснювали перемішування протягом 5 хвилин. Надалі тверду та рідку фазу розділяли центрифугуванням і фільтруванням. У відділеному фільтраті рентгенфлуорисцентним методом вимірювали вміст металів.

Висновки до розділу 2

1. Встановлено основні закономірності накопичення фосфогіпсу в Сумському регіоні та зміни фізико-хімічних характеристик фосфогіпсу в процесі його складування в довкіллі. Здійснено польові дослідження відвалу фосфогіпсу та визначено складові впливу на природні компоненти прилеглих екосистем. Виявлено збільшення концентрації ВМ у гумусовому й ілювіальному горизонтах порівняно з фоновою та результатами дослідів попередніх років спостережень, що свідчить про поступове забруднення ВМ ґрунтів району відвалу фосфогіпсу [1], [185], [186], [191] – [194].

2. Досліджено процеси біохімічних перетворень, що відбуваються на поверхні масиву рекультивованих терас відвалу фосфогіпсу, визначено особливості проходження сукцесійних змін у рослинних угрупованнях зони відвалу фосфогіпсу.

3. Здійснена розробка експериментальних установок та опис методик дослідження процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту довкілля. Зокрема розроблено установку та відповідну методику для дослідження процесу формування з дигідратного фосфогіпсу модифікованих гранул. Розроблено експериментальні установки для дослідження процесу утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем і атмосферного повітря та відповідні методики дослідження. Розроблено установку для здійснення моделювання процесів біохімічної трансформації компонентів фосфогіпсу та біогенного композиту на його основі в ґрунтовому профілі. Описано умови та методи проведення досліджень.

РОЗДІЛ 3

ЕКОЛОГО-СИНЕРГЕТИЧНІ ЗАСАДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО ВПЛИВУ ВІДВАЛІВ ФОСФОГІПСУ НА ДОВКІЛЛЯ

3.1 Постановка проблеми

Важливим етапом при розробці еколого-синергетичного підходу для оцінки рівня техногенного навантаження на довкілля від відвалів фосфогіпсу є аналіз зміни станів екосистеми при впливі на них техногенезу, як нелінійних. Відповідно пріоритетним напрямом є вивчення екосистеми як відкритої системи, що здатна до самоорганізації та автокаталізу, при послідовній дії різних за якісними властивостями прояву флуктуацій антропогенного характеру, що й становить проблематику техногенного впливу на екосистемні процеси, дозволяє визначати якісні зміни окремих її складових – атмосфери, гідросфери та літосфери, встановити перехід екосистеми через точку біфуркації, а таким чином виявити напрямки розвитку екологічних перетворень різного рівня організації (від мікрорівнів до біосфери вцілому).

Такий погляд на природу явищ у техногенно-природних системах НС пов'язаний з синергетичною концепцією самоорганізації динамічних систем. Синергетичний підхід пройшов період становлення від сприйняття його як сукупності окремих нелінійних методів аналізу та ентропійних перетворень, що задіяні в інших підходах наукового пізнання, до самостійного нового концептуального погляду на науку. Але синергетика ще знаходиться на стадії формування цілісної теорії самоорганізації, яку можна однаково справедливо застосувати до всіх систем фізичного світу, як до природних так і технічних. У залежності від конкретних особливостей тієї чи іншої динамічної системи, тим більше екосистеми з техногенним чинником навантаження синергетичний підхід трансформує свої відмінні особливості та змістову частину. Застосування цього підходу також має власне емерджентні прояви

при вивченні екологічних процесів, які є інтегральною сукупністю хімічних, біологічних, геологічних, гідрологічних, техногенних та інших явищ, що відбуваються в екосистемах різного рівня організації.

Розроблення еколого-синергетичного підходу направлене на формування положень синергетичної теорії при розгляді екосистемних процесів та взаємозалежностей між чинниками екологічної небезпеки і факторами розвитку природних та природно-антропогенних компонентів довкілля.

Основні характеристики синергетичних систем, які пропонується застосовувати для аналізу екосистем, надано у вигляді блочної структури (рис. 3.1), в якій виділено фактори зовнішнього середовища, що дозволяє на новому рівні сприймати об'єкт дослідження – «система вивчення динаміки – зовнішнє середовище» [222, 223].

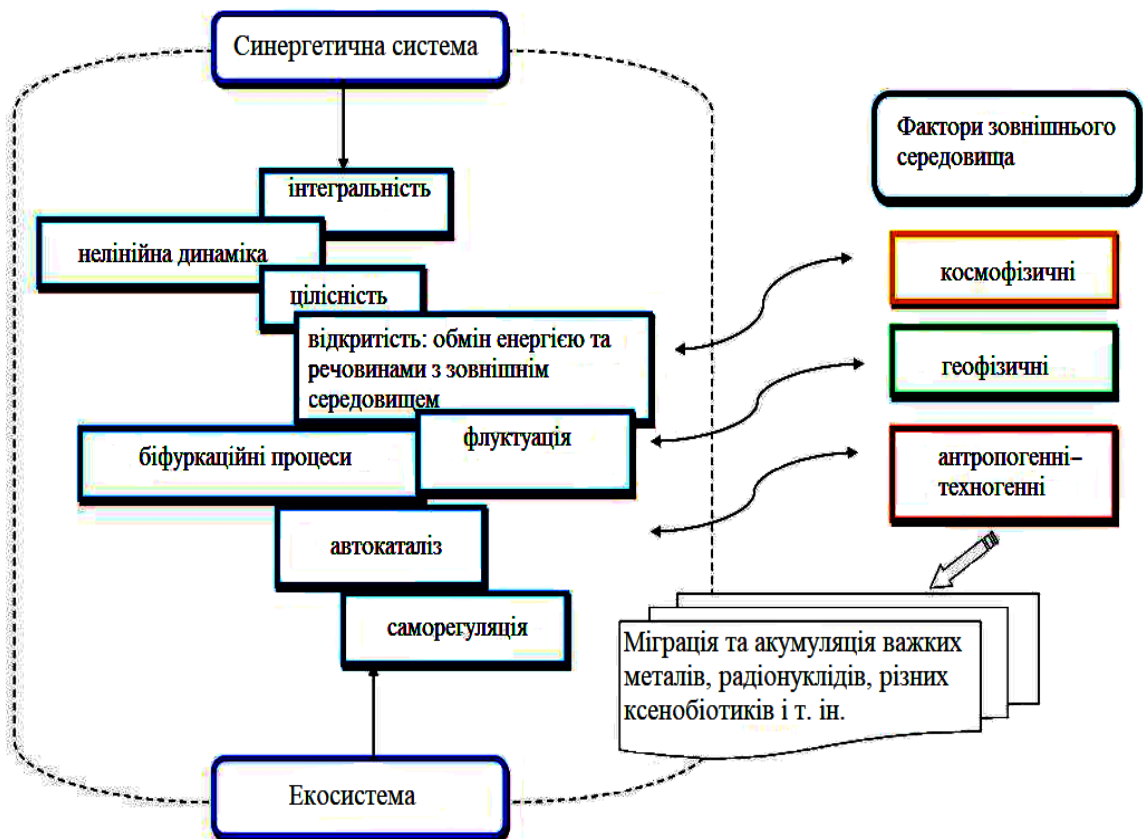


Рисунок 3.1 – Поєднання характеристик синергетичної і екологічної систем при впливі факторів зовнішнього середовища [223]

У таких системах спостерігається узгоджена поведінка підсистем, в результаті чого зростає ступінь її впорядкованості, тобто зменшується ентропія і відбувається так звана самоорганізація. Основа синергетики – термодинаміка нерівноважних процесів, теорія випадкових процесів, теорія нелінійних коливань і хвиль [224].

На рисунку 3.2 показані основні процеси, що становлять динаміку в екологічній системі як синергетичній. Властивості екосистеми, її синергетичні характеристики проявляються при взаємодії з факторами зовнішнього середовища.

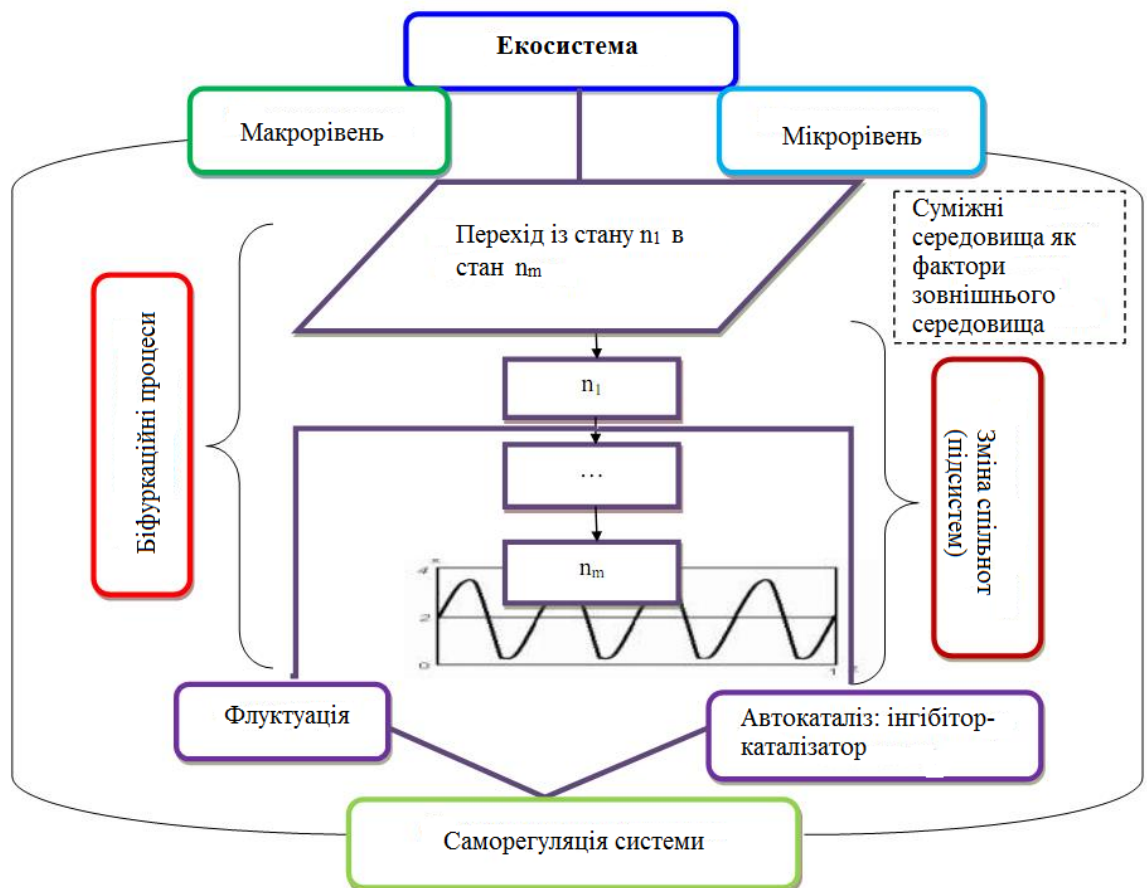


Рисунок 3.2 – Характеристика екосистеми як синергетичної системи [223]

Для визначення факторів зовнішнього середовища вводиться поняття «суміжних середовищ» – середовищ різної природи, які побічно і прямо

впливають на екосистему на різних рівнях її організації. На біосферні процеси безперервно піддається впливу суміжних середовищ [225].

Синергетичні властивості екосистеми припускають активну взаємодію її з навколишнім середовищем, що призводить до виникнення флуктуацій і в точці біфуркації переходу системи на інший рівень її розвитку. Емерджентні властивості екосистеми виявляють себе саме при взаємодії з факторами зовнішнього середовища.

Зовнішнє середовище є інтегральною сукупністю суміжних середовищ з набуттям нею якісно нових властивостей. У цьому аспекті зовнішнє середовище є синергетичної структурою нового рівня організації. На рисунку 3.3 надані необхідні характеристики зовнішнього середовища для врахування їх впливу на самоорганізацію екосистем техногенно навантажених.

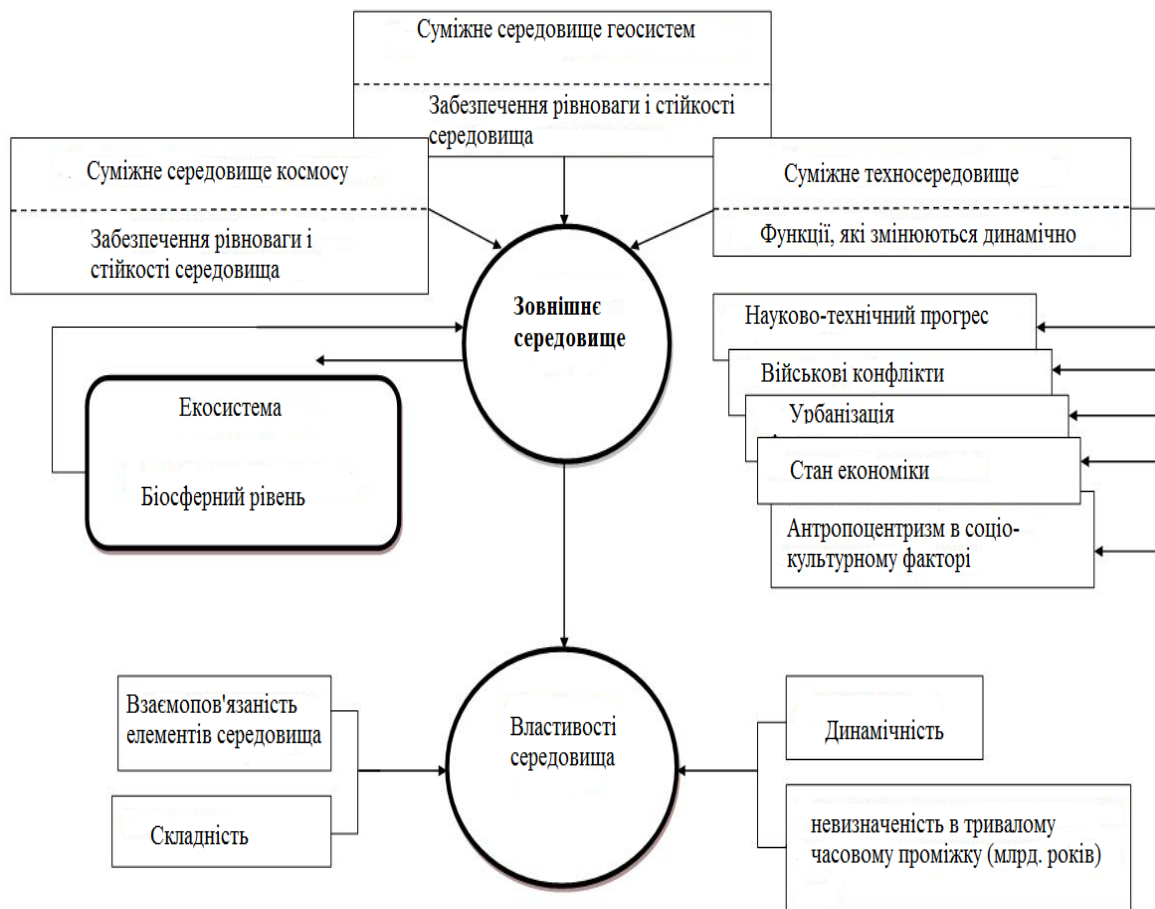


Рисунок 3.3 – Організація зовнішнього середовища [222]

Техносередовище як частина техносфери є частиною біосфери, яка докорінно трансформована інженерно-технічною діяльністю людини. Переважно антропогенний фактор виділяється як фактор зовнішнього впливу, але на сучасному етапі розвитку соціуму придбав внутрішньоекосистемні функції, але, деструктивного характеру (рівень деградаційних процесів екосистеми, рис. 3.4).

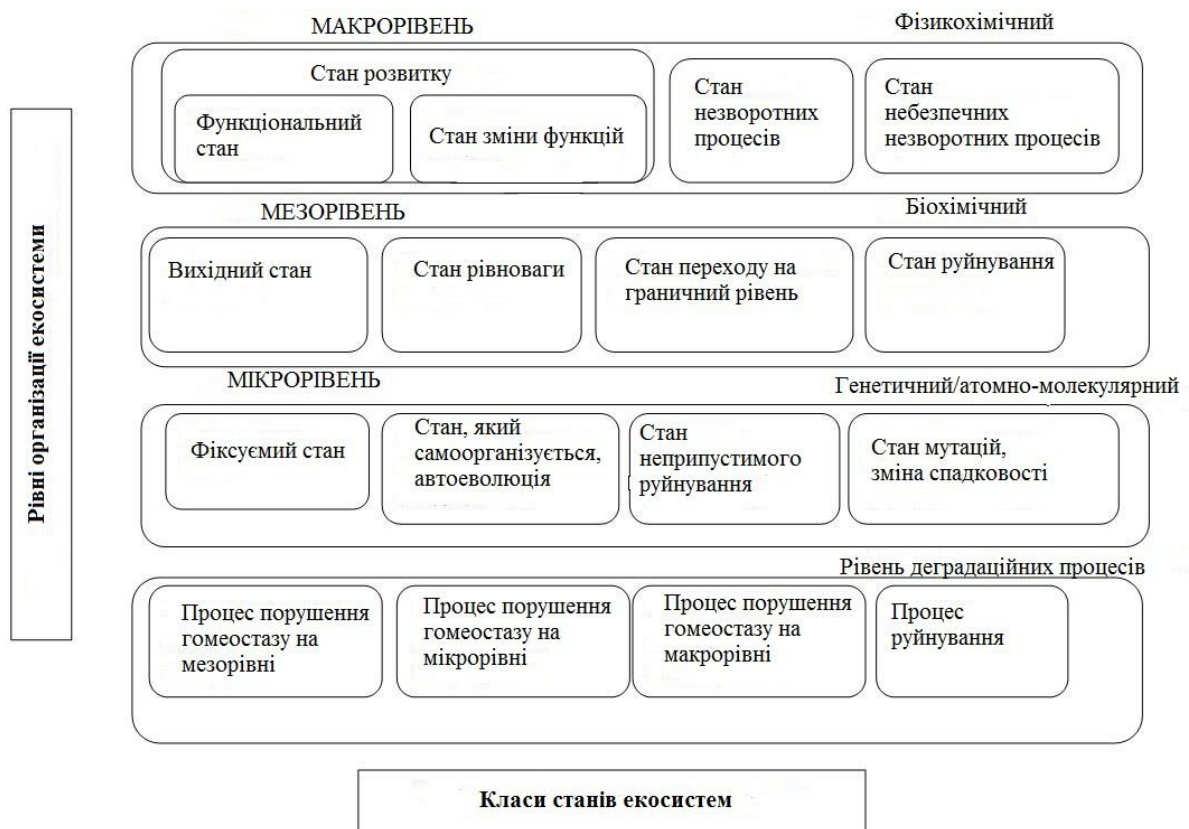


Рисунок 3.4 – Класи станів екосистеми та її елементів [222]

У класичному варіанті класифікація екосистеми зводиться до трьох рівнів: мікроекосистема (домашній акваріум і крапля води, поки в них присутні живі організми), мезоекосистема (ліс, ставок, річка і т.п.) і макроекосистема (біосфера). Таке ранжування екосистем не дає уявлення про процеси, що протікають в них. Екологічні системи в процесі еволюції мають справу з такими рівнями самоорганізації речовини: атомно-молекулярному, біохімічному і фізико-хімічному. Саме вони вводяться як параметри розвитку екосистем на принципах автоволюція.

Використання природних ресурсів і розвиток виробництва нових енергетичних і матеріальних потоків (в тому числі ксенобіотиків) пов'язано зі зростаючим масштабом руйнування екосистем різного рівня.

Еколого-синергетичний підхід визначаємо як основу дослідження синергетичних механізмів змін станів екосистеми та її компонентів, що діють на принципах самоорганізації та саморозвитку, при впливі чинників техногенного навантаження, зокрема процесу накопичення відходів в умовах біфуркації. При застосуванні цього підходу до напрямів утилізації відходів він набуває значення синергії розроблення екологічно орієнтованих технологічних рішень їх конверсії в процесі очищення природних компонентів довкілля на автокатолітичних засадах нерівноважних систем.

Стан екосистеми необхідно розглядати на різних рівнях її організації з точки зору функціонування (позитивний розвиток або деградація), стану самоорганізації (включаючи автокаталіз і саморегуляцію), фізичного стану (опис біо-фізико-хімічних параметрів розвитку процесів становлення і руйнування) і самих деградаційних процесів (їх механізм як поєднання факторів, що впливають і властивостей екосистем, і кінетика як послідовність подій (стадій) розвитку процесу).

На організаційних рівнях виділені класи станів. Кожен клас описує безперервну динаміку екосистемних станів. Переходи між класами описують дискретну складову, яка відображає стрибкоподібний перехід стану з одного класу в інший через точку біфуркації, коли кардинально змінюються як значення параметрів стану екосистеми, так і їх множина.

Стійкість екосистем не може бути збережена і забезпечена, якщо буде порушений закон внутрішньої динамічної рівноваги. Закон внутрішньої динамічної рівноваги діє як регулятор навантажень на довкілля за умови, що не порушені «баланс компонентний» і «баланс великих територій». Саме ці «баланси» є нормами раціонального природокористування, і вони повинні лежати в основі розробки заходів з охорони довкілля. Глобальний зміст закону полягає в тому, що природна система має внутрішню енергію,

речовину, інформацію та динамічну якість, що пов'язані між собою настільки, що будь-яка зміна одного з цих показників викликає в інших або в тому ж, але в іншому місці або в інший час, супутні функціонально-кількісні зміни, що зберігають суму матеріально-енергетичних, інформаційних і динамічних показників всієї природної системи. Це і забезпечує системі властивості збереження рівноваги, замикання циклу в системі і її «самовідновлення», «самоочищення».

На рисунку 3.5 запропонована блок-схема впливу техногенезу на процеси в екосистемі. При цьому антропогенний фактор розглядається як суміжне середовище, яке є частиною безперервного зовнішнього середовища з флуктуаційними процесами, які мають місце в ньому [222].

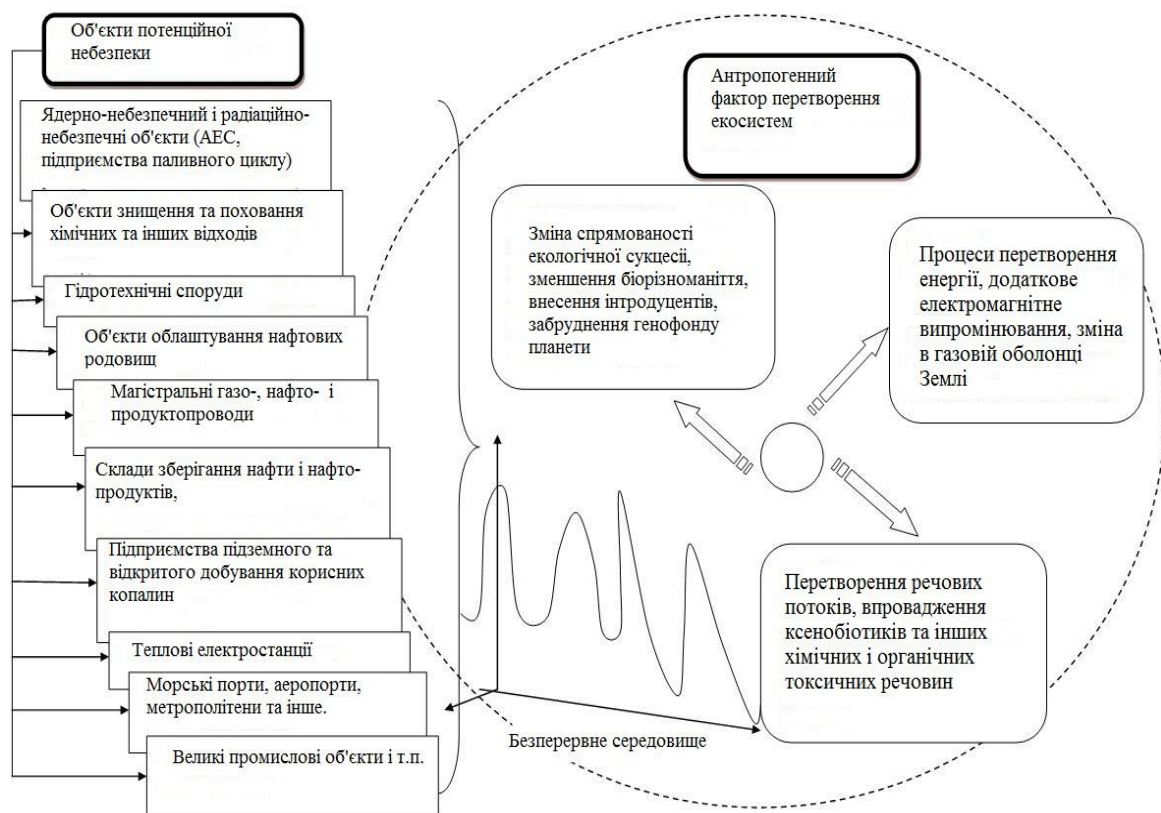


Рисунок 3.5 – Антропогенний фактор у формуванні спрямованості процесів в екосистемі [222]

У цьому контексті антропогенний фактор застосовується як форма техногенного фактору, так як практично всі області діяльності людини мають у переважаючий більшості випадків деструктивний характер.

Природні геолого-фізичні та біосферні процеси межують з техногенними явищами, що деформують речовинні, енергетичні та інформаційні потоки в біосфері і в земних оболонках [223].

Отже, техногенний впливу хімічних речовин, у тому числі токсикантів (ВМ), які надходять в компоненти НС, наприклад, з фосфогіпсових відвалів, необхідно розглядати як один з елементів техногенного фактору, взаємопов'язаному з іншими суміжним впливами, які слід розглядати на регіональному рівні.

У контексті синергетики складність динамічних перетворень розв'язується через призму синергетичного ефекту, що у разі розгляду впливу відвалів фосфогіпсу на природні компоненти НС переносить мікроскопічні зміни на макрорівень екосистеми.

Для забезпечення збереження загальної організації природного середовища в умовах зростаючого впливу відходів актуальним стає проектування екобезпечних технологічних процесів. Синергія проектування в прикладному аспекті повинна бути спрямована на розроблення технологічних рішень зниження техногенного впливу від відвалів, які будуть прагнути до досягнення рівноваги між потоками речовин, які надходять у систему і їх природної акумуляції, і асиміляції.

Отже, еколого-синергетичний підхід є інтегрованою сукупністю принципів та прийомів оцінювання екосистемних змін в умовах зростаючого впливу техногенного чинника з урахуванням синергетичних механізмів розвитку природно-антропогенних процесів для обґрунтування напрямів екологічно безпечної утилізації відходів, на прикладі фосфогіпсу у технологічних рішеннях захисту НС. Відповідно еколого-синергетичні дослідження містять експериментальну складову в рамках науково-теоретичного підходу.

3.2 Еколого-синергетичні засади моделювання впливу відвалів фосфогіпсу на природні компоненти довкілля

Синергічний ефект сумісного впливу різних факторів дії НС на масив відвалів розглянуто на прикладі дослідження основних факторів впливу відвалів фосфогіпсу на стан природних компонентів довкілля.

Важливим показником екологічної небезпеки процесу виробництва фосфорних добрив є приріст обсягу твердих відходів, до яких відноситься фосфогіпс, що здійснює негативний вплив на стан довкілля, перевищуючи природні межі флуктуації хімічних елементів в ній, у тому числі токсичних, і формуючи умови біфуркації екосистеми деградаційного характеру. Особливості поведінки нелінійних систем і різноманіття процесів у них створюють труднощі точного їх математичного опису і теоретичного вивчення [226].

Екосистемні зміни та деградація природно-антропогенних ландшафтів поблизу відвалів, пов'язано із процесами, що становлять взаємодію природних процесів та факторів вертикальної та горизонтальної міграції компонентів фосфогіпсових відвалів та їх часткової асиміляції у довкіллі [226], що об'єднані в інтегровану модель впливів (рис. 3.6) [227].

Так, при заданих критичних умовах, детермінованих як умови до біфуркації [227], відбуваються незначні зміни параметрів стану екосистеми, що призводить до якісної зміни поведінки всієї екосистеми.

Елементарні біфуркації в екосистемі визначають таким чином [227]:

$$\frac{dx}{dt} = F(x, \mu), \quad (3.1)$$

де $x = (x_1, \dots, x_n)^T$ – фазові змінні (макроскопічні стани екосистеми);

$\mu = (\mu_1, \dots, \mu_m)^T$ – параметри (концентрація поллютантів, температура тощо).

За стаціонарного рішення $x = x_0(\mu)$ маємо:

$$F(x_0(\mu), \mu) = 0 \quad (3.2)$$

«Грубий» випадок:

$$\rho(\mu) = \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x_0(\mu)} \neq 0. \quad (3.3)$$

Параметр ρ набуває одне із двох значень, що характеризують стійкість екосистеми при зовнішньому впливі: $\rho < 0$ – стійкий стан системи та $\rho > 0$ – нестійкий стан системи.

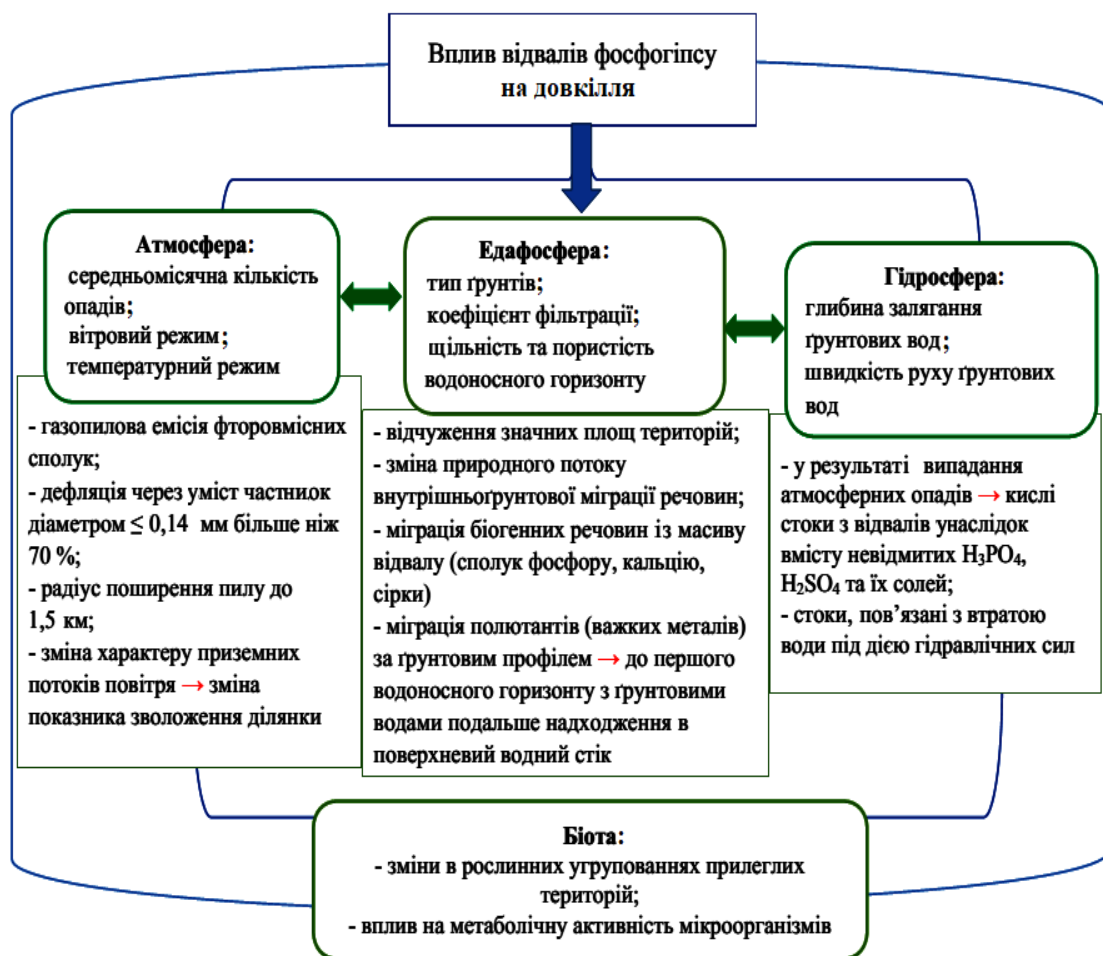


Рисунок 3.6 – Схематичне відображення сутності моделі впливу відвалів фосфогіпсу на довкілля [227]

Стійкість екосистеми є базовою характеристикою її асиміляційного потенціалу, тобто здатністю природного НС (атмосфери, водних джерел, ґрунту) сприймати різні антропогенні чинники (у тому числі дію поллютантів) у певних масштабах без зміни своїх основних властивостей у досить тривалій перспективі. Нестійкий стан екосистеми характеризується зниженням власне асиміляційного потенціалу до критичного значення, що може спричинити екологічну катастрофу. Визначити стійкість або стабільність екосистеми можливо, якщо заданими є: зміни, що описують систему й простір її станів; області цього простору та зміни стану, у межах якого ці зміни (або збурення) є несуттєвими; інтервал часу, для якого досліджується стійкість системи; зовнішній фактор або група зовнішніх факторів, відносно до яких аналізується стійкість.

При впливі на НС відвалів фосфогіпсу спостерігається зниження рівня стійкості екосистеми, що пов'язано із зниженням ефективності асиміляції речовин, які надходять у компоненти екосистеми з масиву відвалів. Їх акумуляція та трансформація в екосистемі відбувається на перетині двох процесів розчинення та іммобілізації. За таких умов біотична складова (мікробний біом ґрунту) відіграє важливу роль в процесах мінералізації і гуміфікації, що має безпосередній вплив на процеси акумуляції та міграції ВМ та переведення їх з однієї фракції в іншу. Ці процеси з точки зору екологічної безпеки і збереження природної рівноваги становлять сукупність біохімічних перетворень ВМ та можливість включення до природних механізмів конверсії фосфогіпсу із залученням біотичної компоненти (рис. 3.7).

Отже, залучення синергетичних механізмів взаємодії в асоціаціях мікроорганізмів у технологіях захисту НС використовують для очищення компонентів екосистеми при застосування фосфогіпсу як компоненту живлення. Важливим напрямом вирішення питань екобезпеки є іммобілізації ВМ у нерозчинні комплекси, їх осадження разом із метаболітами мікроорганізмів (зокрема сульфатредукторів) у складній нерозчинній фракції.

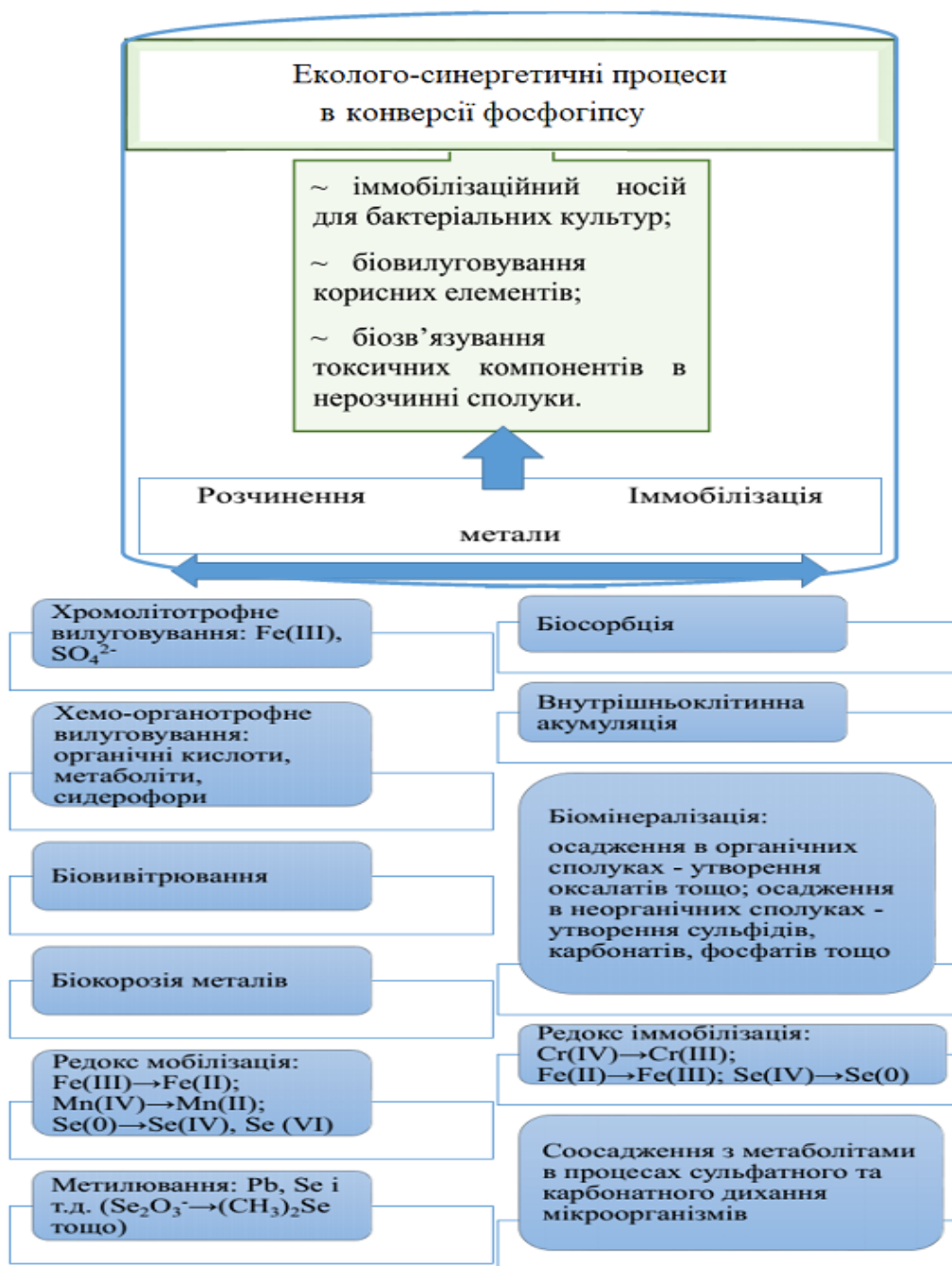


Рисунок 3.7 – Блок-схема взаємовідношення процесів конверсії фосфогіпсу та напрямів трансформації ВМ у довіллі [227]

Використання природних механізмів фіксації ВМ та їх біохімічного вилучення із циклів кругообігу речовин дозволить знизити рівень техногенне навантаження від місць складування та накопичення фосфогіпсу, забезпечить

новий рівень екологічної якості НС в регіоні внаслідок підвищення стійкості екосистеми [193], [227].

3.3 Елементи синергетичних механізмів при моделюванні процесів фільтрації забруднених вод з відвального фосфогіпсу в ґрунтовому профілі

3.3.1 Моделювання глибини зволоження сірих лісових ґрунтів при фільтрації через ґрунтовий профіль води з дрібнодисперсними частинками фосфогіпсу

Вимірювання вмісту вологи в різних місцях на поверхні ґрунту вказують на те, що розподіл води є відносно рівномірним. Приток і витрата водного розчину для профілю ґрунту показані на рисунку 3.8.

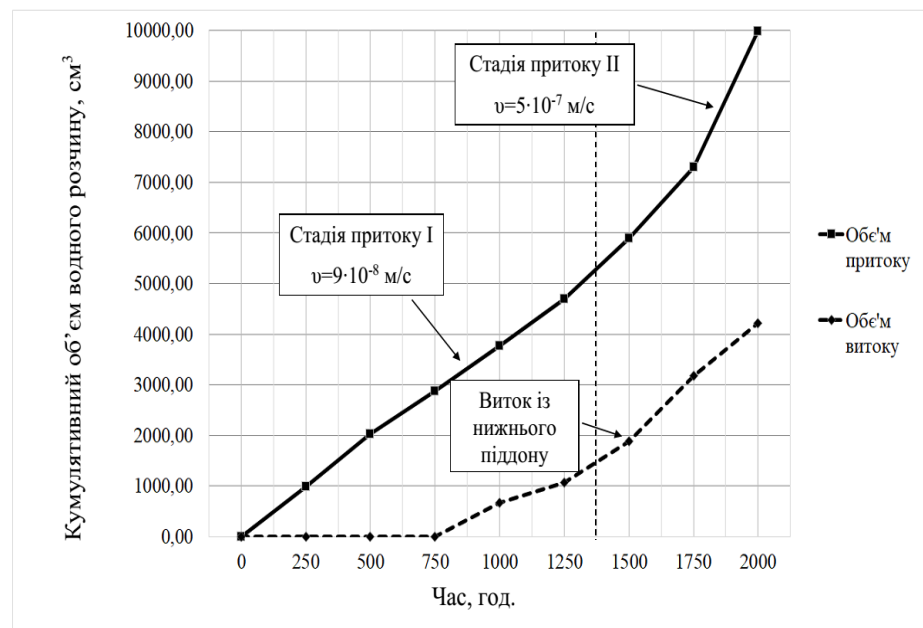


Рисунок 3.8 – Приток і виток водного розчину для модельного профілю ґрунту

У дослідженні розглядалися дві стадії притоку води, що містить дрібнодисперсні частинки фосфогіпсу. Перша стадія притоку становить

постійну швидкість притоку $9 \cdot 10^{-8}$ м/с до тих пір, поки не спостерігалось стійке просочування, яке вимагало близько 1250 годин. На другій стадії притоку була застосована більш висока швидкість $5 \cdot 10^{-7}$ м/с і тривала доки не встановиться стійке просочування приблизно через 2000 годин. Динаміка фронту зволоження під час інфільтрації показаний на рисунку 3.9 [191].

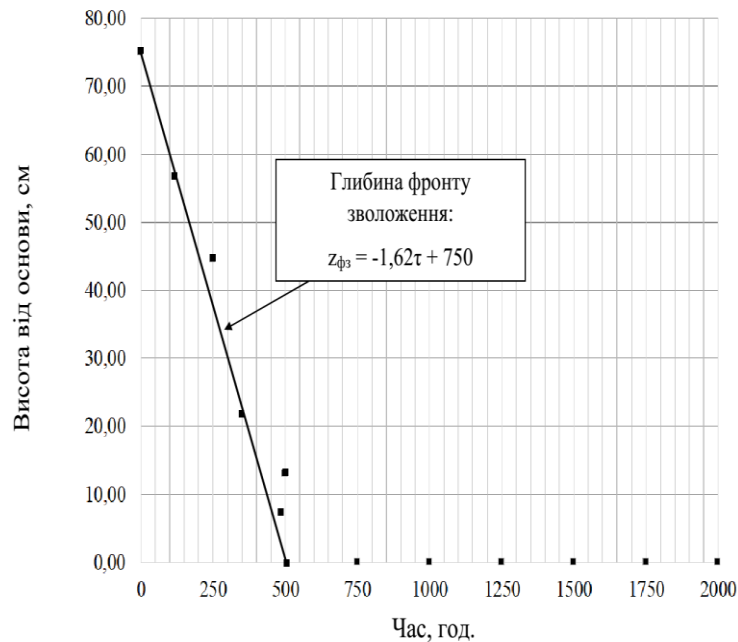


Рисунок 3.9 – Прогресія фронтального зволоження

Для змочування поверхні основи профілю потрібно приблизно 500–550 годин (див. рис. 3.8). Це підтверджується і результатами аналізу графіку на рисунку 3.9, де відток не спостерігався до 520 години. Це відбувається внаслідок граничних ефектів за профілем розподілу вологи. Вода не виходила з ґрунту, поки основа профілю не була майже повністю нею насичена, що ймовірно було викликане ефектом капілярного розриву. Капілярний розрив утворюється, коли є контраст в розмірах пор на межі розділу горизонтів.

Стабільний вміст вологи у верхній частині профілю становить 25,6 % після 1000 годин для першої швидкості інфільтрації і 29,1 % після другої швидкості інфільтрації. На цих двох етапах одиничний гідравлічний градієнт

присутній у верхній частині профілю ґрунту (тобто всмоктування не змінюється з висотою). У цьому випадку гідравлічна провідність дорівнює прикладеним витратам.

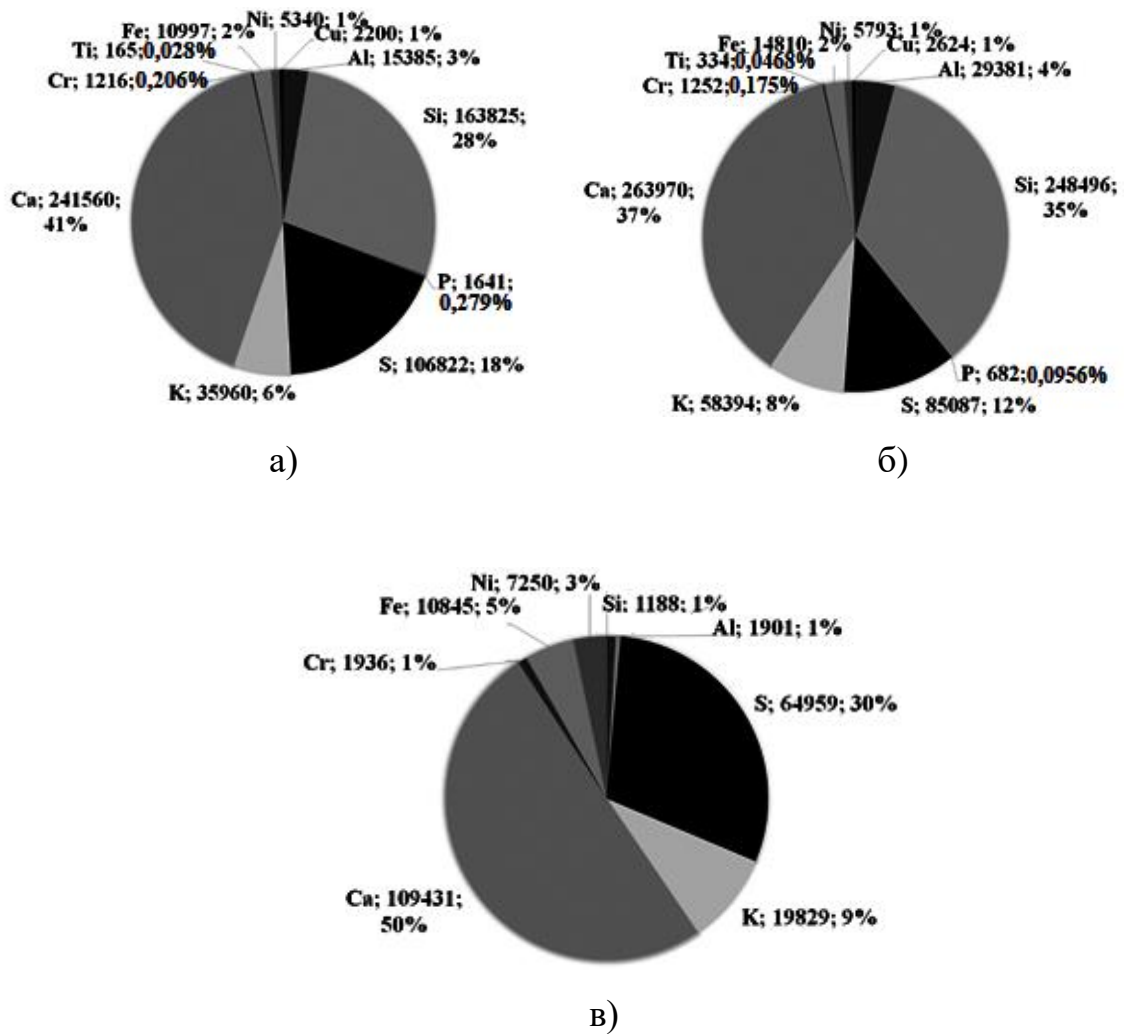
3.3.2 Дослідження динаміки виносу водорозчинних форм елементів за модельним ґрунтовим профілем при фільтрації води з дрібнодисперсними частинками фосфогіпсу

За результатами рентгенфлюорисцентного аналізу встановлено розподіл елементів в лізіметричних розчинах за горизонтами за відсотком їх вмісту (рис. 3.10 та Додаток Н).

Динаміка розподілу основних елементів у лізіметричних розчинах визначалася на основі порівняння із розчином, отриманим з елювіального горизонту, де відбувається вимивання продуктів руйнування мінеральної частини ґрунту в залягаючі нижче горизонти (табл. 3.1).

Відповідно до даних рисунку 3.10 і таблиці 3.1 найбільша концентрація біогенних елементів (кальцій, сірка, калій) у розчинах із гумусового горизонту та елювіального, де визначено наявність заліза до 5 %, нікель – до 1–3 %, мідь – до 1 % [191].

Загалом ці макроелементи встановлені у пробах рідини з різних генетичних горизонтів в зазначених вище межах за усіма рідкими пробами. У лізіметричних розчинах не було виявлено свинцю та кадмію, що свідчить про відсутність водорозчинних форм цих ВМ у ґрунтах, які зрошувалися водою з дрібнодисперсними частинками фосфогіпсу. Це підтверджує результати попередніх польових досліджень на території фосфогіпсового відвалу, коли рухомі форми Pb та Cd були виявлені лише при дії ААБ. Відмічено, що з горизонту Р, 60 см, не було взято проб лізіметричного розчину в зв'язку з відсутністю постійного витоку із лізіметру внаслідок водотривких властивостей глинистої породи горизонту.



а) – генетичний горизонт Н, 10 см; б) – генетичний горизонт Е, 20 см;

в) – генетичний горизонт І перехідний до Р, 40 см

Рисунок 3.10 – Співвідношення елементів у пробах лізиметричних розчинів з різних глибин за модельним ґрунтовим профілем

Значення рН лізиметричних розчинів знаходились у межах 4,7–5,8 для проб із генетичних горизонтів Н, Е та І, що свідчить про кислотну реакцію ґрунтового середовища. Тільки ґрунтові витяжки з горизонту Р (10 та 5 см від основи) за значенням рН наближаються до нейтральних (рН = 6,4–6,9). Це пов'язано з вмістом значної частки сірки S, що досягає значень до 30 % від заг. об'єму.

Таблиця 3.1 – Результати порівняльного аналізу складу лізіметричних розчинів з горизонтів модельного ґрунтового профілю відповідно до інтенсивності піків

Елемент	Інтенсивність	Зміна інтенсивності у %	
	горизонт Е	горизонт Н	горизонт І
Al	29381	-48	-94
Si	248496	-34	-100
P	682	141	-
S	85087	26	-24
K	58394	-38	-66
Ca	263970	-8	-59
Ti	334	-51	-
Cr	1252	-3	55
Fe	14810	-26	-27
Ni	5793	-8	25
Cu	2624	-16	-

Отже, при дії фосфогіпсу на ґрунт формується відповідна геохімічна ситуація за профілем, що відповідає певній ґрунтово-геохімічній моделі (рис. 3.11), що отримана за допомогою стохастичних реконструкцій на основі зображень з високою роздільною здатністю.

За результатами рентгендифрактометричних досліджень у мінеральній структурі зразків ґрунту ілювіального горизонту виявлено наявність карбонатів, в структуру яких входять ВМ, внаслідок іонного обміну з Ca^{2+} . У лізіметричних розчинах з цього горизонту вміст Ca^{2+} складає 48–53 %.

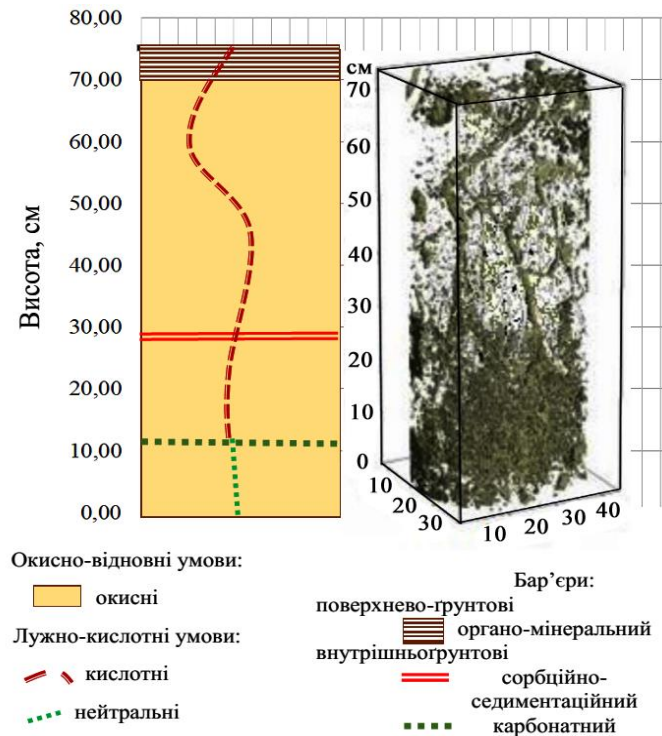


Рисунок 3.11 – Модель ґрунтово-геохімічної системи зі структурою пор у сірих лісових ґрунтах за модельним профілем

Наявність і поширення цього елемента в ґрунтах вірогідно є наслідком біохімічних процесів виділення його із структури фосфогіпсу при дії ризисферних мікроорганізмів. Це створює внутрішньоґрунтовий бар'єр для міграції токсичних речовин вниз за профілем. Вміст стійких сполук алюмосилікатів SiO_2 , $\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та розчинних оксидних форм заліза FeO корелює із даними щодо складу лізиметричних розчинів. Так, у розчині з ілювіального горизонту міститься 5 % від заг. об'єму Fe , а Si у водорозчинній формі лише знаходиться на рівні 1%. У гумусовому горизонті та елювіальному за результатами аналізу лізиметричних проб виявлені водорозчинні форми кремнію, що становить 24–31 % та 31–38 % відповідно. У сорбції ВМ важливе значення відіграють гідрооксиди та оксиди заліза, що пов'язано з утворенням сполук типу: FeOMe , $(\text{FeO})_2\text{Me}$, FeOMeOH , наприклад PbFe_2O_4 .

Біохімічні аспекти метаболізму кремнію до сих пір не в повній мірі вивчені. Si взаємодіє з компонентами фосфогіпсу при дії біохімічних

чинників (бактеріальні метаболіти). В силікатних бактеріях є ферменти – силікази, що відповідальні за руйнування зв'язків Si-O в кристалічних решітках глинистих мінералів, і зв'язків Si-C в кремнійорганічних сполуках. У клітинах *Proteus mirabilis* Si конкурує з фосфором. Якщо ці бактерії культивувати в кремнійвмістному середовищі у відсутності фосфору, то поступово фосфор, що входить до їх складу, заміщується кремнієм. Кремній надходить в клітини цих бактерій у вигляді аніону силікату або у формі сполуки з фосфоргліцеринових альдегідів і частково зв'язується через атом азоту з білками, амінокислотами і аміноцукрами, вуглеводами завдяки утворенню зв'язку Si-O-C [191].

Біохімічні трансформації кремнію впливають на фракційний розподіл ВМ, які за сорбційно-седиментативними механізмами можуть фіксуватися у кремнеземах ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), оліго- і полікремнієвих сполуках, в структурах кристалічних решіток глинистих мінералів, кварцу тощо. Значний вміст сполук сірки у водорозчинній формі (сульфат-іонів) встановлено за результатами дослідження, що вважається наслідком дії біотичної складової ґрунтового комплексу на дрібнодисперсні частинки фосфогіпсу, що надходять з водою в профіль модельного ґрунту. Це є підтвердженням зморної участі компонентів фосфогіпсу у метаболічній активності ґрунтового біому.

Отже, за дослідженими фактами участі складових фосфогіпсу в біохімічних процесах вірогідно, що найбільш виражене зростання комплексів металів із сульфатом і фосфатом спричиняє утворення незаряджених або негативно заряджених видів розчинів, які, ймовірно, будуть більш рухливими у водоносному горизонті, ніж позитивно заряджені метали. Хоча результати моделі не повинні вважатися вичерпними з урахуванням різних потенційних твердих фаз, які можуть утворитися, загальна тенденція прогнозованих реакцій трансформацій у ґрунтовій системі вказує на реакцію осадження різних і, ймовірно, багатокомпонентних твердих речовин, що слід очікувати при надходженні забруднених вод із відвалу фосфогіпсу.

3.4 Математичне моделювання міграції поліютантів із фосфогіпсових відвалів

Насьогодні дослідження проблематики ризиків потенційного використання фосфогіпсу, що містить радіактивні елементи, та оцінки ризиків при його складуванні [228]–[229] не дозволяють здійснити оцінювання міграційних потоків ВМ і біогенних речовин із техногенних масивів відвалів.

У процесі математичної моделювання процесів, що супроводжують тривале зберігання відходів, раховані складові функції з опису швидкості вивільнення елементів, шляху надходження, середовища поглинання і т.п. Це здійснено за допомогою інтеграційного сполучення якісних та кількісних характеристик процесу міграції забруднюючих речовин (ВМ) з фосфогіпсових відвалів до першого водоносного горизонту і далі з ґрунтовими водами в поверхневий водний стік з урахуванням біотичної складової, через введення показника стану розвитку мікроорганізмів ґрунтового біому.

Оцінка названих вище процесів надано у вигляді розрахунку частки надходження запасів ВМ ($ЧЗ_{Me}$) на певну глибину ґрунтового профілю за рік (м/рік або см/рік) з фосфогіпсових відвалів таким чином [192]:

– при початковій умові $t_1 - t_0 < t < t_1$

$$ЧЗ_{Me} = \left[1 - \exp \left[-\gamma_L (t - (t_1 - t_0)) \right] \right] \cdot \left(\frac{v_B \cdot F_h \cdot l}{L \cdot R \cdot \gamma_L} \right) \cdot 365 \alpha_{\text{біокс}}; \quad (3.6)$$

– при початковій умові $t_1 \leq t$

$$ЧЗ_{Me} = \left[-\gamma_L (t - t_1) \right] \left[1 - \exp(-\gamma_L \cdot t_0) \right] \cdot \left(\frac{v_B \cdot F_h \cdot l}{L \cdot R \cdot \gamma_L} \right) \cdot 365 \alpha_{\text{біокс}}, \quad (3.7)$$

де γ_L – частка розчинних форм ВМ із загального їх обсягу, за рік;

t – час моніторингу, рік;

t_1 – відрізок часу, за який можуть надійти ВМ разом із ґрунтовими водами у водний об'єкт, рік;

t_0 – час вимивання компонентів (ВМ), що містяться у фосфогіпсі, в ґрунтові води, рік;

v_B – горизонтальна складова швидкості руху ґрунтових вод, м/рік;

F_h – поправковий коефіцієнт для дисперсії;

l – глибина залягання ґрунтових вод, м;

L – довжина відвалу відходів у напрямку, паралельному водоносному потоку, м;

R – коефіцієнт утримання;

$\alpha_{\text{біокс}}$ – коефіцієнт, за допомогою якого враховано динаміку розвитку біотичної складової ґрунту в процесі біоокиснення і біотрансформації компонентів фосфогіпсу в процесі мінералізації та гуміфікації органічного субстрату, що можна визначити за формулою, доба⁻¹:

$$\alpha_{\text{біокс}} = \frac{\mu_m \cdot S_{\text{орг}}}{K_S + S_{\text{орг}}} \cdot K_T, \quad (3.8)$$

де μ_m – максимальна питома швидкість росту ґрунтових груп мікроорганізмів-індикаторів глибини мінералізації органічного субстрату в ґрунті, доба⁻¹;

$S_{\text{орг}}$ – сумарна концентрація субстрату, г/см³;

K_S – константа насичення за субстратом, г/см³;

K_T – коригуючий коефіцієнт.

Температурний режим ґрунтів впливає на розвиток мікроорганізмів і їх активність та процеси біовилуговування металів (Додаток II). Ці додаткові чинники становлять коригуючий коефіцієнт (K_T), що визначається як функція показника теплопровідності за термін нагріву ґрунту на глибину 1 см.

Введення коефіцієнта $\alpha_{\text{біокс}}$ дозволяє обґрунтувати процес природного біохімічного вилуговування, що впливає на шляхи міграції основних видів забруднюючих і біогенних речовин з відвалів. Так, у процесі польових досліджень встановлено [1], що відкриті ділянки відвалу фосфогіпсу є субстратом для поселення на їх поверхні, в першу чергу, водоростей і моху, поступово вищої трав'янистої рослинності. Цьому сприяє значна вологемність фосфогіпсу, достатня кількість залишкового фосфору, сірки, кальцію та інших речовин, що виступають макро- і мікроелементами. З огляду на те, що на кореневих системах завжди присутні ризосферні мікроорганізми, то вірогідно фосфогіпс стає мінеральним субстратом для розвитку різних еколого-трофічних груп.

Відповідно до властивостей водоносного горизонту (його потужності, щільності та пористості водоносних порід і т.п.) [192] параметри t_0 і t_1 визначаються за формулою, рік:

$$t_0 = \frac{R \cdot L}{V_B}; \quad (3.9)$$

$$t_0 = \frac{R \cdot (L + l_B)}{V_B}, \quad (3.10)$$

де l_B – відстань від потоку ґрунтових вод для найближчого краю масиву відвального тіла до поверхневого водного об'єкту, м.

Коефіцієнт утримання при обліку річного розподілу опадів розраховується таким чином

$$R = 1 + \left(\frac{\rho}{P} \right) \cdot k_d \cdot k_p, \quad (3.11)$$

де ρ – щільність водоносного горизонту, кг/м³;

P – пористість водоносного горизонту;

k_d – коефіцієнт поглинання у водоносному горизонті, м³/кг;

k_p – коефіцієнт кореляції запропонований для врахування розподілу опадів у місцевості, де розташовано фосфогіпсовий відвал; розраховується на базі матриці коваріацій елементів масиву: $k_p = cov(X, Y) / (\sigma_x \sigma_y)$, де в якості X обрано середньомісячна кількість опадів, а в якості Y виступає середньорічна кількість опадів.

Вихідні дані для реалізації моделі визначали згідно з фізико-хімічними і біохімічними умовами процесу міграції елементів в ґрунтовому профілі (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Вихідні дані для проведення математичного моделювання

Початкові умови	Значення	Одиниці виміру
F_h	1,5	–
γ_L	0,23	–
L	496,0	м
v_B	1,5	м/рік
l	2	м
R	0,23	–
$\alpha_{\text{біокс}}$	0,34	доба ⁻¹

Окремі фактори впливу на поведінку фосфогіпсового відвалу виявлено на основі інженерно-геологічних та гідрометеорологічних карт (глибина залягання першого водоносного горизонту, площа руху ґрунтових вод тощо), що наведені у додатку Р 1. Значення t з кроком $\Delta t = 1$ рік змінювалося в діапазоні, років: 2008–2017 у відповідності до даних отриманих шляхом польових багаторічних досліджень для визначення наявності кореляційного зв'язку між експериментальними величинами та результатами математичного моделювання.

Для аналізу збільшеної фронтальної зони площини масиву відвалу по відношенню до водоносного горизонту використана програма Google Earth

Pro, із функцією показу об'єкта в різні відрізки часові з накладанням знімків із супутника за роками моніторингу (Додаток Р.2).

При вирішенні завдань аналізу статистичних і кінетичних характеристик процесу міграції елементів у товщі ґрунту використовували систему MatLab 7.8.0, що дозволило забезпечити високу точність отриманих результатів і з скоротити час аналізу. Графічне поєднання даних польових досліджень і результатів моделювання здійснювалося за допомогою пакета програм MS Excel.

Для прикладу реалізації моделі було взято елемент свинець. Мобільність Рb у відсотках легкокорозчинних фракцій відносно висока у верхніх горизонтах ґрунту. Вертикальний розподіл лабільного Рb вказує на більш високу рухомість цього ВМ у порівнянні з іншими, зокрема Cd.

За результатами польових досліджень стану сірих типів ґрунтів поблизу відвалу фосфогіпсу встановлено значний запас свинцю у верхньому шарі ґрунту (0–12 см), глибше спостерігається рівномірний розподіл рухомих форм цього елемента (рис. 3.12). Динаміка часових змін профілів залягання Рb в верхньому шарі відображає порівняно незначні їх зміни в часі, що не перевищують значень ГДК.

Відповідно до експериментальних і розрахункових даних побудований графік еволюції глибини залягання «центру мас» вертикального розподілу свинцю в ґрунті. Усереднивши значення центру мас прямою лінією, отримано значення коефіцієнта напрямного перенесення $w = 0,19$ см/рік, що відповідає розрахунковим значенням $ЧЗ$ за свинцем ($ЧЗ_{Рb}$).

З рисунку 3.12 видно, що «центр мас» забруднення поступово зміщується в глиб ґрунту. «Розкид» отриманих положень «центру мас» пояснюється впливом на вертикальну міграцію метеорологічного, геохімічного факторів і біотичної складової ґрунту.

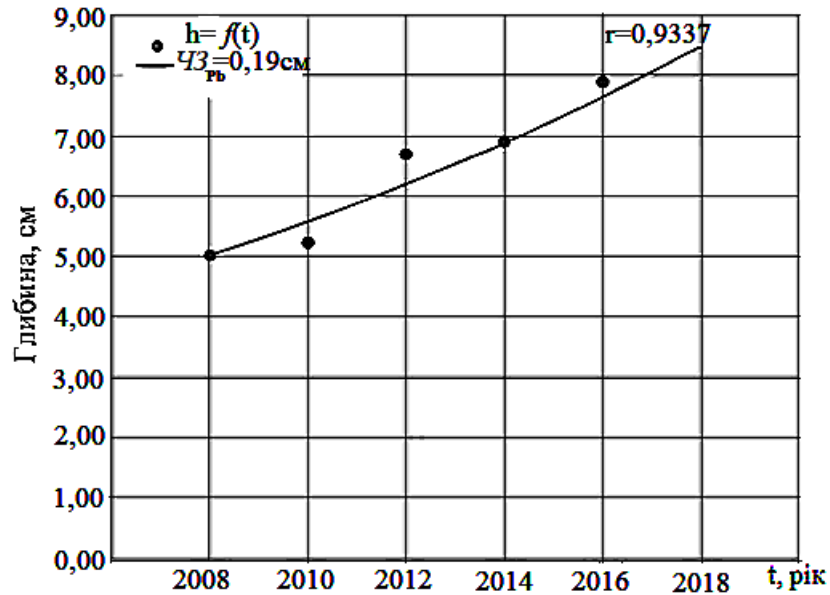


Рисунок 3.12 – Порівняльний аналіз експериментальних даних і результатів математичного моделювання вертикального розподілу щільності забруднення свинцю в сірому типі ґрунту ($r = 0,9337$)

Вірогідність міграції свинцю у глибини (2018 рік) [243] відображено на рисунку 3.12.

Отримані результати свідчать про досить повільний зсув концентрації ВМ вглиб ґрунтового профілю, що може бути викликано впливом ряду факторів на їх вертикальну міграцію, зокрема, впливом власне буферних властивостей ґрунтового комплексу та якісних характеристик сполук металів, що надходять з масиву відвала в малорозчинній формі.

Висновки до розділу 3

1. Розроблені положення еколого-синергетичного підходу до оцінки ситуації на територіях техногенного навантаження на НС від відвалів фосфогіпсу. Це дозволяє розв'язувати завдання екобезпеки в умовах впливу техногенезу на природні системи, зокрема ґрунт, проводити аналіз екосистемних процесів при їх нелінійності. У таких системах спостерігається

узгоджена поведінка підсистем, тобто зменшується ентропія і відбувається так звана самоорганізація.

2. Запропоновано формалізовану форму з наданням стану екосистем на різних рівнях її організації з точки зору функціонування (позитивний розвиток або деградація), стану самоорганізації (включаючи автокаталіз і саморегуляцію), фізичного стану (опис біофізико-хімічних параметрів розвитку процесів становлення і руйнування) і власне деградаційних процесів, та їх механізму як поєднання техногенних факторів, що впливають, і кінетики як послідовність подій (стадій) розвитку екосистемних процесів. Відповідно виділено класи станів екосистем. Кожен клас описує безперервну динаміку екосистемних станів. Переходи між класами описують дискретну складову, яка відображає стрибкоподібний перехід стану з одного класу в інший через точку біфуркації, коли кардинально можуть змінюватися як значення параметрів стану екосистеми, так і їх множина.

3. Досліджено синергічний ефект сумісного впливу різних факторів у системі «НС – масив відвалів» для визначення основних факторів впливу відвалів фосфогіпсу на стан природних компонентів довкілля; розглянуто екосистемні зміни та напрямки деградації природно-антропогенних ландшафтів поблизу відвалів.

4. Здійснено моделювання глибини зволоження сірих лісових ґрунтів при фільтрації через ґрунтовий профіль води, що містить дрібнодисперсні частинки фосфогіпсу, що дало змогу дослідити динаміку фронту зволоження під час інфільтрації водного розчину як моделі стоку забруднених вод із масиву фосфогіпсового відвалу. Результатами експериментального моделювання вказують на значні зміни хімічних показників ґрунтових вод, які отримують при пропусканні води з частками фосфогіпсу за модельним ґрунтовим профілем, що дозволяє легко відстежувати вхідні дані. Основні зміни в ґрунтовій системі можна охарактеризувати як зміну рН (від приблизно 4,7–5,8), збільшення розчинених іонів, особливо сульфатів і фосфатів, але також іонів металів, і збільшення розчиненого діоксиду кремнію. Підвищені

концентрації багатьох лігандів призводять до значних змін передбаченого рівноважного сполукоутворення. Найбільша концентрація біогенних елементів (кальцій, сірка, калій) у ґрунтових розчинах отримана із гумусового та елювіального горизонтів модельного ґрунтового профілю.

5. Визначено основні фактори впливу на процес міграції в довкіллі ВМ з масиву фосфогіпсових відвалів. Здійснено математичний опис показника надходження запасів палюючих (ЧЗ_{Me}) з масиву в товщу ґрунту. Отримана модель дозволяє досліджувати динамічні характеристики, за допомогою яких можна виявити основні залежності, що визначають глибину міграції ВМ з масиву фосфогіпсових відвалів від таких факторів: час вимивання компонентів з фосфогіпсу, частка розчинних форм ВМ із загального їх обсягу, глибина залягання ґрунтових вод, швидкість руху ґрунтових вод, щільність і пористість водоносного горизонту, максимальна питома швидкість росту груп мікроорганізмів – індикаторів глибини мінералізації органічного субстрату в ґрунті, температурний режим ґрунтів, розподіл опадів у цій місцевості і т.д.

6. Визначено, що в сірих ґрунтах поблизу відвалу фосфогіпсу концентрується свинець у верхньому шарі ґрунту (0–12 см), глибше спостерігається достатньо рівномірний розподіл рухомих форм цього елемента. За результатами польових досліджень і моделювання динаміка тимчасових змін профілів залягання Рb в верхньому шарі відображає незначні їх зміни в часі, що не перевищують значень ГДК.

7. Здійснено моделювання надходження ВМ у процесі вертикальної міграції в ґрунтовому профілі та отримано значення коефіцієнта направлено перенесення ВМ ($w = 0,19$ см/рік). Між величинами, що отримано експериментальним шляхом та результатами розв'язання математичної моделі спостерігається тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,9337$).

РОЗДІЛ 4

ЕКОЛОГО-СИНЕРГЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ

4.1 Постановка проблеми

З метою вивчення механізмів перетворень відходів при тривалому існуванні відвалів доцільно звернутися до теоретичних описів трансформаційних процесів у системі «фосфогіпсовий масив – компоненти НС» із залученням інструментарію синергетики для надання на єдиній платформі уявлення про фізичні, хімічні та біохімічні явища, що задіяні під час реалізації технологічних рішень утилізації фосфогіпсу.

Відповідно до специфіки та просторово-часових особливостей утилізації фосфогіпсу для визначення зміни станів екосистеми щодо переходу її в екологічно безпечний за умов перетворень компонентного складу фосфогіпсу запропоновано еколого-синергетичний підхід. Простір трансформаційних змін є природно-антропогенною відкритою системою, яка постійно взаємодіє з іншими факторами зовнішнього середовища. Дослідження біотичної компоненти, що здатна до автокаталізу, в такій системі дозволяє визначити напрямки її переходу через точку біфуркації у новий стан та детермінувати чинники екологічної небезпеки шляхом нівелювання їх у процесі перетворення фосфогіпсу з переведенням природно-антропогенної системи у більш стійкий стан чи відновлення до стану природної системи.

Прийняття технологічних рішень утилізації фосфогіпсу для отримання мінеральної сировини для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів дозволить знизити техногенне навантаження на НС від об'єктів накопичення цих відходів, забезпечити ефективне очищення компонентів довкілля при використанні дигідратного фосфогіпсу

та продуктів його оброблення, включаючи їх в технологічних системах захисту НС. У процесі утилізації відвального фосфогіпсу отримують мінеральний носій для іммобілізації мікроорганізмів в технологіях захисту водних екосистем, в системах біохімічного очищення газових сумішей, в технологіях відновлення забруднених ґрунтів. Основні технологічні рішення запатентовано патентом України на винахід (Додаток С).

4.2 Розроблення еколого-синергетичної концепції утилізації фосфогіпсу

З метою природно-ефективного рішення завдань утилізації відходів виробництва запропоновано використання положень еколого-синергетичного підходу, а як приклад надано інтегровану систему утилізації фосфогіпсу з відповідним використанням екологічно безпечних технологічних рішень (рис. 4.1).

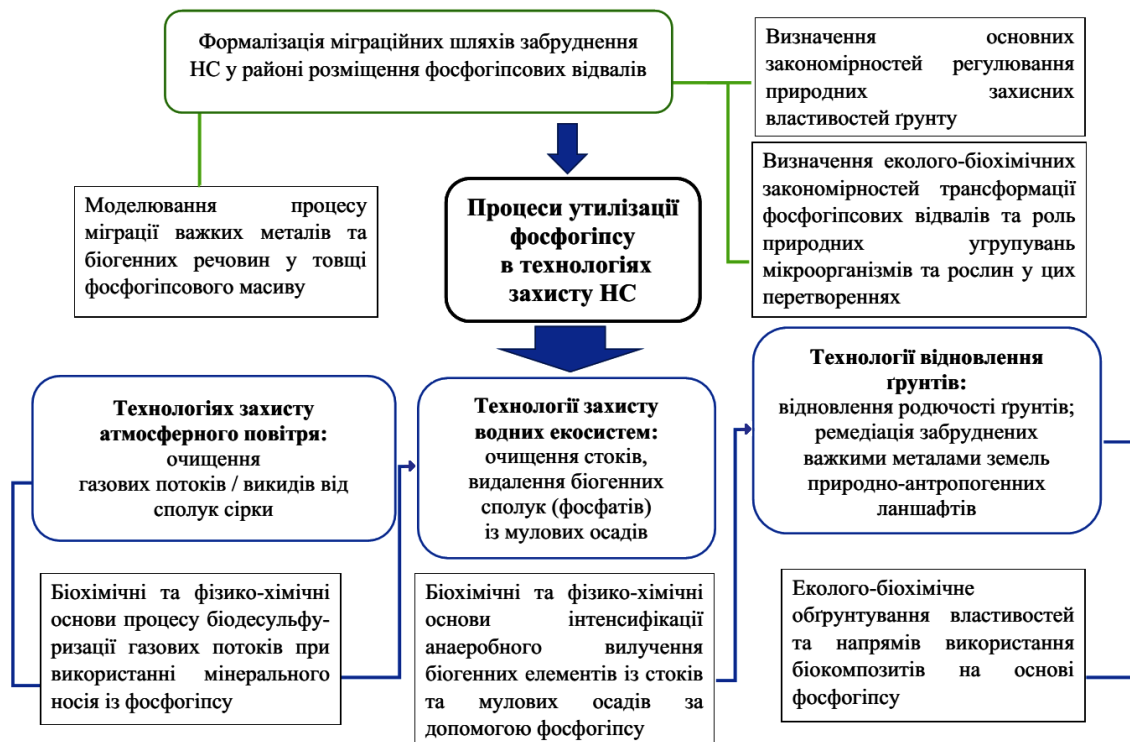


Рисунок 4.1 – Схематичне відображення послідовності взаємодій процесів конверсії фосфогіпсу в технологічних рішеннях захисту навколишнього середовища [200]

У відповідності до розробленої схеми запроваджується комплексне рішення поставлених завдань досліджень, що позначено лініями сполучення між блоками досліджень за окремими технологічними рішеннями щодо захисту водних екосистем, атмосферного повітря та технологіями відновлення ґрунтів, що має безпосередню. Цей взаємозв'язок виявляється у суміжних сферах використання мінеральних носіїв із фосфогіпсу. Так, модифіковані гранули фосфогіпсу доцільно використовувати для систем газоочищення і для систем біологічного очищення стоків та МО міських очисних споруд. Такі процеси супроводжуються утворенням вторинних продуктів обробки:

- біосірка із систем біодесульфуризації газових потоків;
- органо-мінеральний продукт відділення твердої фракції від рідкої у технологіях захисту водних екосистем в умовах дисиміляційної сульфатредукції.

Ці продукти містять окремі компоненти фосфогіпсу та нові мінеральні і органічні сполуки, що формуються в процесі біохімічної трансформації у комплексній структурі та здатні зв'язувати токсичні речовини. Такі продукти доцільно утилізувати у технологіях відновлення ґрунтів.

Послідовність експериментальних досліджень полягає в такому:

- розроблення методики і схеми проведення досліджень з найменшими витратами і з необхідною точністю визначення оптимальних умов дослідних робіт;
- реалізація серії експериментів, з попередньо заданими значеннями технологічних та режимних параметрів (факторів) у кожному досліді;
- обробка результатів вимірів, їх аналіз і прийняття рішень.

Послідовність проведення теоретичних досліджень полягає у такому:

- на основі кінетики процесів утилізації фосфогіпсу, що досліджуються здійснити математичну формалізацію біохімічних процесів з урахування критеріїв оптимізації;

– визначити величини констант встановлених процесів перетворень компонентів фосфогіпсу з урахування впливу біотичної складової екосистемних компонентів;

– надати модельну інтерпретацію впливу фосфогіпсу як вторинного ресурсу на компоненти екосистеми як результат дії синергетичних механізмів самоорганізації системи «відвал – екосистема».

Результатом розв’язання поставлених завдань у теоретичному і практичному сенсі є встановлення закономірностей дій еколого-синергетичних механізмів взаємодії біохімічних систем з речовинами відвального фосфогіпсу для визначення основи щодо прийняття рішень з розробки ефективних технологій захисту НС.

4.2.1 Узагальнююча модель досліджень еколого-синергетичних процесів утилізації фосфогіпсу

Для оцінки ефективності використання фосфогіпсу як мінерального субстрату різними групами мікроорганізмів в технологіях захисту навколишнього середовища запропонована схема взаємодії продуктів процесів конверсії фосфогіпсу в різних технологічних рішеннях з елементами природних середовищ з урахуванням еколого-синергетичних механізмів (рис. 4.2).

Відповідно до умов проведення дослідних робіт (рис. 4.2) відбір проб для первинної інокуляції здійснюється із природних (грунт) та природно-техногенних екосистем (система біологічного очищення міських очисних споруд). З метою ефективного залучення компонентного складу фосфогіпсу у процеси біоконверсії враховуються синергетичні закономірності розвитку природних асоціацій необхідних еколого-трофічних груп біоти. Важливим є визначення детермінант переходів через точку біфуркації природно-техногенної системи, що містить фосфогіпс. Для цього визначено чинники,

що впливають на ефективність процесів утилізації фосфогіпсу та продуктів на його основі в технологіях захисту НС.

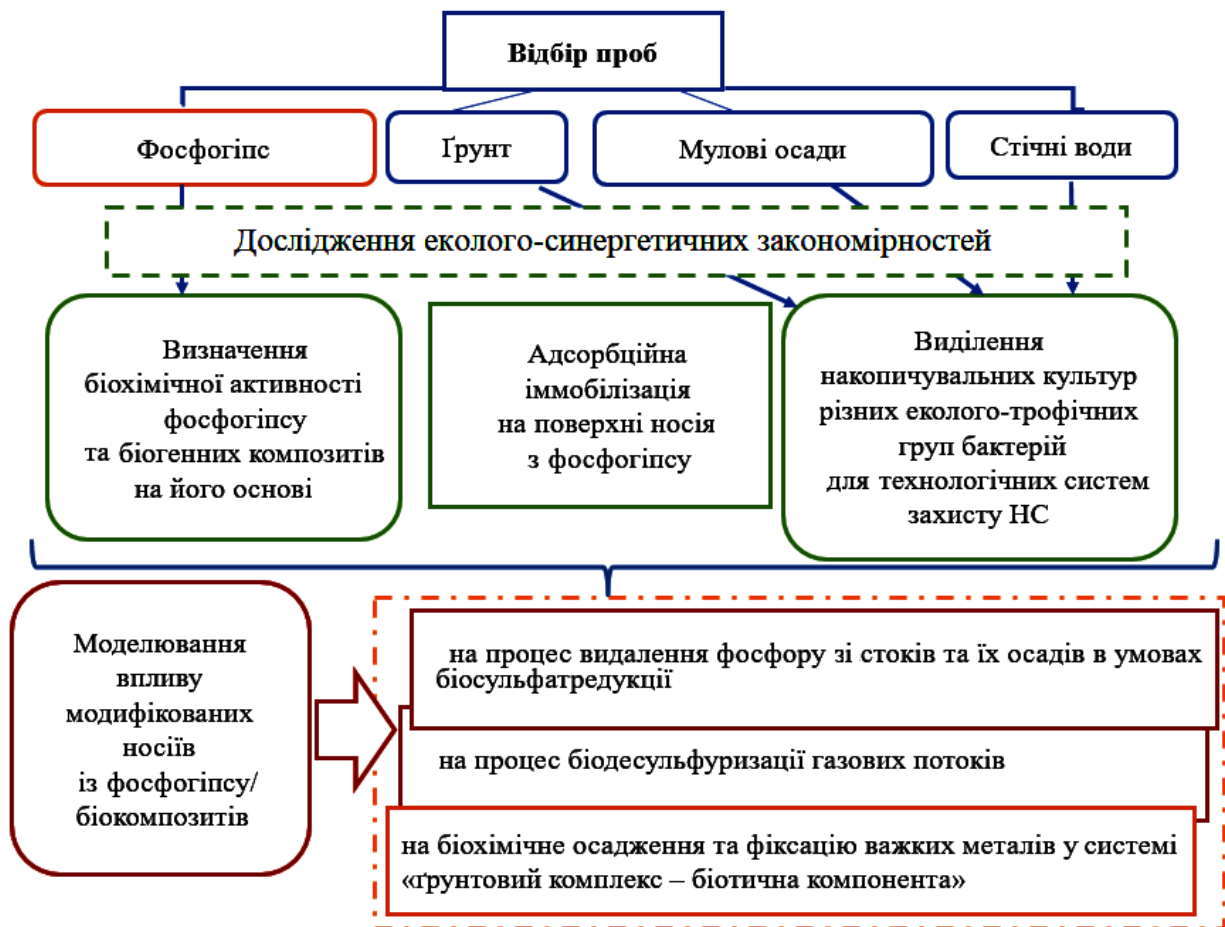


Рисунок 4.2 – Схема дослідження процесів самоорганізації природно-техногенних систем на основі еколого-синергетичних механізмів нівелювання негативних впливів [200]

Біогенні композити, що пропонуються на основі фосфогіпсу, розділені на такі групи за наявністю біотичної компоненти в їх структурі та напрямом утворення і використання у технологіях захисту НС [230] – [232]:

1. органо-мінеральні композити на основі дигідратного фосфогіпсу та МО, які є продуктом процесів сумісної анаеробної їх стабілізації в технологічних системах дефосфатації стоків і не містять у собі іммобілізованих мікроорганізмів, при впровадженні безпосередньо в ґрунтовий комплекс взаємодіють з біотичною його компонентою для

стимулювання природних процесів гуміфікації та мінералізації, що впливає на буферні властивості ґрунтів;

2. гранули фосфогіпсу, що модифіковані добавками (вапном та біоактивною сіллю мангану), які доцільно використовувати як мінеральний носій для мікроорганізмів у різних біотехнологічних рішеннях захисту НС, не містять мікробної культури;

3. власне біомінеральні системи, що складаються із мінеральної основи – дигідратного фосфогіпсу із наповненням з інших техногенних відходів, до складу яких входить іммобілізована асоціація необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів на пряму використання: фосформобілізуючі бактерії – для стимулювання відновлення ґрунтів, мікроорганізмів деструкторів складних вуглеводнів і фенольних сполук; сульфуроокислюючі бактерії – для підтримки процесів газоочищення в системах біодесульфуризації тощо.

4. біосірка – продукт обробки фосфогіпсу в системах біохімічного очищення газових потоків, містить в собі елементарну сірку, органічну сірку як включення у бактеріальну біомасу та залишковий гіпс, сполуки карбонату і фосфату кальцію; доцільно використовувати в системах денітрифікації стоків [233] і в складі мінеральних добрив [234].

Сукупність цілеспрямованого використання фосфогіпсу в технологіях захисту НС становить основу концепції еколого-синергетичного підходу до процесів утилізації відходів виробництва, зокрема фосфоровмісних сполук (рис. 4.3).

Виробництво першого різновиду композитного матеріалу безпосередньо пов'язано з реалізацією технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем.



Рисунок 4.3 – Схема взаємоузгодження напрямів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту НС за концепцією еколого-синергетичного підходу

Модифіковані гранули фосфогіпсу (2-й та 3-й різновид композитного матеріалу) повинні мати відповідні біохімічні та фізико-хімічні характеристики для ефективного та екологічно безпечного застосування:

- вміст біогенних елементів, що дозволяють стимулювати розвиток бактеріального матриксу, який використовується в системі очищення;
- здатність до утворення сорбційної поверхні, на якій легко розвиваються необхідних еколого-трофічних груп бактерій;
- оптимальний розмір для створення на їх поверхні аеробних умов для можливості розвитку необхідних груп бактерій;
- збільшення поверхні дотику між рідкою та газоподібною фазами та бактеріальним матриксом;
- стійкість при експлуатації в ацидофільному технологічному режимі.

Отже, використання модифікованих гранул фосфогіпсу сприяє стабільній роботі біотехнологічних систем і дозволяє звести до мінімуму введення додаткових доз поживних речовин до системи, що дозволить підвищити ефективність роботи біохімічних технологій захисту НС.

У таблиці 4.1 надано інформацію стосовно ефективності процесів утилізації фосфогіпсу та продуктів згідно з на його основі в технологіях захисту НС.

Таблиця 4.1 – Чинники, що визначають ефективність процесів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту НС

№	Показник	Утилізація фосфогіпсу та продуктів на його основі (модифікованих гранул, біокомпозитів)		
		в системах біохімічного газоочищення [176], [183], [195] – [198], [200], [235] – [246]	в системах біохімічного очищення стічних вод та мулових осадів [191], [200],[247] – [254]	у очищенні ґрунтів забруднених ВМ [191], [194], [200], [255] – [257]
1	2	3	4	5
1	Відношення до кисню повітря мікробіологічної системи	аеробіоз	анаеробіоз	Зміна аеробних процесів на анаеробні в ґрунтовому комплексі
2	Доза внесення фосфогіпсу та продуктів на його основі	доза завантаження модифікованих гранул, г/10 ⁻³ м	доза фосфогіпсу, г/10 ⁻³ м ³	доза біокомпозиту, що містить фосфогіпс, у розрахунку на 1 га землі
3	Хімічний склад середовищ, що піддаються обробці	хімічний склад газового потоку, що піддається очищенню, %	хімічний склад стоків та мулових осадів, г/10 ⁻³ м ³	форма знаходження біогенних елементів у мінеральній структурі біокомпозитів; вміст ВМ у ґрунті
4	Вологість	вологість модифікованих гранул фосфогіпсу, %	вологість мулових осадів, %	вологість ґрунту

Продовження таблиці 4.1

1	2	3	4	5
5	Величина рН, од.	відповідає ацидофільним умовам ведення процесу	відповідає нейтрофільним умовам ведення процесу	змінюється у відповідності до кислотно-лужних умов ґрунтового комплексу
6	Температурний режим, К	знаходиться у діапазоні мезофільних значень	знаходиться у діапазоні мезофільних значень	знаходиться у діапазоні мезофільних значень
7	Тривалість контакту	газової суміші з мінеральним носієм з фосфогіпсу, год	гідравлічний час утримання стоків та мулових осадів у біореакторі, год.	час контакту ґрунтового комплексу з біогенним композитом, міс.; час надходження та сезонність внесення
8	Розвиток необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів	динаміка розвитку сіркоокиснювальних бактерій, КУО/г	динаміка розвитку сульфатредукторів, денітрифікаторів, фосформобілізуючих бактерій, КУО/дм ³	біохімічна активність біогенного композиту, КУО/г.
9	Екологічна безпечність	екологічна безпечність продуктів утилізації фосфогіпсу (біосірки)	екологічна безпечність продуктів утилізації фосфогіпсу (біокомпозитів)	інтегровані показники оцінки процесів агрегації, біосадження, селективної фіксації важких металів та сорбції органічної речовини ґрунту

Відповідно до завдань дисертаційного дослідження здійснено об'єднання існуючих методик у комплекс методичного забезпечення з урахуванням положень еколого-синергетичного підходу. Так, у додатку Л наведено методику визначення приросту бактеріального матриксу на носії із фосфогіпсу у комплексі з методикою проведення еколого-мікробіологічних

досліджень, також було розроблено спеціальні поживні середовища, що містять дигідратний фосфогіпс, та відповідні рекомендації їх застосування.

Метод повного факторного експерименту використовувався для оцінки впливу відхилень основних режимно-технологічних параметрів (факторів) на процес відновлення фосфору із стоків та МО з осадженням ВМ, основних фізико-хімічних параметрів (факторів) на процес формування модифікованих гранул фосфогіпсу з оптимальними біохімічними та фізико-хімічними властивостями для стимулювання розвитку сіркоокиснювальних мікроорганізмів у системі біодесульфуризації газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря та ефективність очищення газових потоків в технологіях захисту атмосферного повітря.

Обчислення параметрів продуктів відповідних процесів здійснено за методом нелінійної оцінки програми Statistica 6.0. Для дисперсійного та регресійного аналізу даних, обчислення коефіцієнтів кореляцій і графічної ілюстрації експериментального матеріалу використовували програму MS Excel. Оцінка якості регресійних моделей в цілому та прийнятих параметрів проведена за критерієм Фішера.

Для оцінки впливу біогенних композитів на основі фосфогіпсу на процес стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу та відновлення порушених природно-антропогенних ландшафтів використано метод екстраполяції.

4.2.2 Еколого-синергетичний аналіз технологічних рішень утилізації фосфогіпсу для зниження техногенного навантаження на довкілля

Відповідно до предмету досліджень запропонована модель впливу фосфогіпсу як вторинного ресурсу на довкілля при його застосуванні в традиційних сферах економіки (рис. 4.4) і встановлені чинники екологічної небезпеки такого використання [235].

За умов прийняття фосфогіпсу як сировинного матеріалу досліджені шляхи впливу його на довкілля відповідно до можливостей міграції токсичних компонентів при його використанні як меліоранту в сільському господарстві та вплив виробничого циклу обробки фосфогіпсу із вилученням корисних елементів та отриманням кінцевих продуктів (рис. 4.4)



Рисунок 4.4 – Блок-схема аналізу чинників екологічної небезпеки використання фосфогіпсу в традиційних технологіях

Необхідно відмітити, що фосфогіпс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) характеризується високою концентрацією кальцію, сірки, кремнію, фосфору, в мікрокількостях присутні залізо, фтор, барій, марганець, хром, які є елементами мінерального живлення бактерій. Ці корисні компоненти фосфогіпсу використано при

розробці біохімічного способу його використання у технологіях захисту НС, та підтверджено низкою досліджень на лабораторній базі Сумського державного університету, авторські права захищено патентами України [219], [237], [238].

На основі положень екологічної безпеки розроблена еколого-синергетична модель впливу фосфогіпсу як вторинного ресурсу при його використанні в технологіях захисту НС (рис. 4.5) за умови присутності різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів [235].



Рисунок 4.5 – Блок-схема напрямів використання фосфогіпсу як вторинного ресурсу у технологіях захисту навколишнього середовища з урахуванням еколого-синергетичних механізмів

Аналогічним чином прийнято рішення щодо розвитку напрямів використання матеріалів на основі фосфогіпсу і відповідно розроблені

технологічні рішення стосовно застосування цих матеріалів у таких технологіях захисту навколишнього середовища:

- процес біодесульфуризації газових потоків в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні мінерального носія із фосфогіпсу [235], [240] – [246];

- біохімічний процес інтенсифікації анаеробного вилучення біогенних елементів із стоків і МО за допомогою дигідратного фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем [194], [235], [247] – [254];

- використання модифікованих біокомпозитів на основі фосфогіпсу в технологічних рішеннях відновлення ґрунтів [191], [235], [236], [255] – [257].

Отже, у процесі біохімічних трансформацій токсичних сполук в умовах розвитку біотичної компоненти на носії із фосфогіпсу отримують системний довготривалий екологічний ефект, що полягає у вилученні корисних біогенних компонентів з відвалів та їх подальшою утилізацією в сільському господарстві (наприклад, біосірки і сполук фосфору); підтримка умов фіксації токсичних речовин з метою обмеження шляхів їх надходження в наземні екосистеми (зокрема осадження ВМ у комплексі малорозчинні/нерозчинні сполуки).

4.3 Встановлення екологічно безпечних властивостей модифікованих композитів на основі фосфогіпсу для підтримки процесів захисту навколишнього середовища

З метою формування модифікованих гранул або композитних матеріалів на основі фосфогіпсу з оптимальними біохімічними та фізико-хімічними властивостями для стимулювання розвитку необхідних екологічно-трофічних груп мікроорганізмів у технологічних системах захисту НС проведено серії експериментів в умовах варіювання значень фізико-хімічних параметрів процесу окатування.

З метою отримання оптимального значення функції біохімічної активності (BIO_x) використано загальний статистичний аналіз даних відповідно до функції математичного очікування виду

$$M(Y) = f(\bar{X}) = f(X_1; X_2; \dots; X_n), \quad (4.1)$$

де n – число факторів до пошуку таких значень факторів $\bar{X}^* = f(X_1^*; X_2^*; \dots; X_n^*)$, при яких цільова функція досягає екстремуму.

Отже, математичне очікування цільової функції надається регресійним рівнянням виду

$$M(Y) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1^2 + a_4X_2^2 + a_5X_1X_2 + \dots, \quad (4.2)$$

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

Таким чином, на основі даних експериментів визначають екстремуми функції біохімічної активності (BIO_x) в області змінних фізико-хімічних параметрів процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу $X(f)$ згідно формули (4.2) для їх застосування у системах біохімічного газоочищення процесі планування експерименту дослідження проводили на двох рівнях варіювання: максимальному (+1) і мініимальному (-1). Кодоване позначення змінних наведено у таблиці 4.2.

Математичну обробка результатів експериментів проводили за допомогою пакета програми Microsoft Office Excel та Statistica 12.0

Результати статистичної обробки даних за різними факторами (X_1 – X_4) впливу на процес отримання модифікованих гранул з оптимальними властивостями (розміром, вмістом добавок тощо) для підвищення рівня BIO_x , відповідають приросту матриксу тіобактерій на поверхні гранул (Додаток Т.)

При формування окатишів на основі органо-мінерального продукту обробки МО разом із фосфогіпсом біоактивна сіль і вапно не додавались,

досліджені склад і властивості модифікованих гранул (результати у розділі б), напрям утилізації цього біогенного композиту визначається умовами використання його у технологіях відновлення ґрунтів.

Таблиця 4.2 – Перехід від натуральних змінних до кодованих

Фактори		Інтервал варіювання, Δ	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
Натуральне позначення	Кодоване позначення				
Час окатування, хв.	X_1	5	5	15	25
Вологість, %	X_2	6	26	32	38
Доза вапна, % від об'єму фосфогіпсу	X_3	1	3	5	7
Доза біоактивної солі (манган сульфату), % від обсягу фосфогіпсу	X_4	1	2	3	4

4.4 Дослідження залежності між розміром гранул і формуванням бактеріального матриксу

Відповідно до завдання дослідження і напрямку використання фосфогіпсових гранул раціоналізація їх розміру повинна здійснюватися на основі визначення глибини проникнення бактеріального матриксу.

Для процесу очищення від сполук сірки газових потоків використовують аеробні групи сіркоокиснювальних бактерій, до яких окрім облігатних аеробів–відносять види бактерій, які є метаболічно активні при низькій концентрації кисню, факультативні аероби, що не гинуть при його відсутності. Мінеральні компоненти фосфогіпсу (кальцій, фосфор, сірка,

калій, магній і т.д.) використовуються як аеробними, так і анаеробними мікроорганізмами різних еколого-трофічних груп.

Відповідності до характеру розвитку тіобактерій для стимулювання їх домінування серед інших видів мікроорганізмів важливим є визначення оптимального розміру гранул і обмеження діаметру гранул.

При використанні мікроорганізмами акцепторів електронів редоксипотенціал (Eh) знижується, створюються умови спочатку для розвитку аеробів, а в міру зниження Eh підтримується життєдіяльність денітрифікаторів, сульфатредукторів і метаногенів. У фосфогіпсових гранулах досить великого розміру (діаметром > 5 мм) при глибині проникнення бактеріального матриксу більше ніж 1,5–2,5 мм дифузія кисню ускладнена, аеробне дихання змінюється на анаеробне в напрямку від поверхні в глибину гранули з біоплівкою. Виникає стратифікація концентрацій кисню, нітратів, сульфатів і продуктів їх відновлення уздовж профілю гранули з біоплівкою.

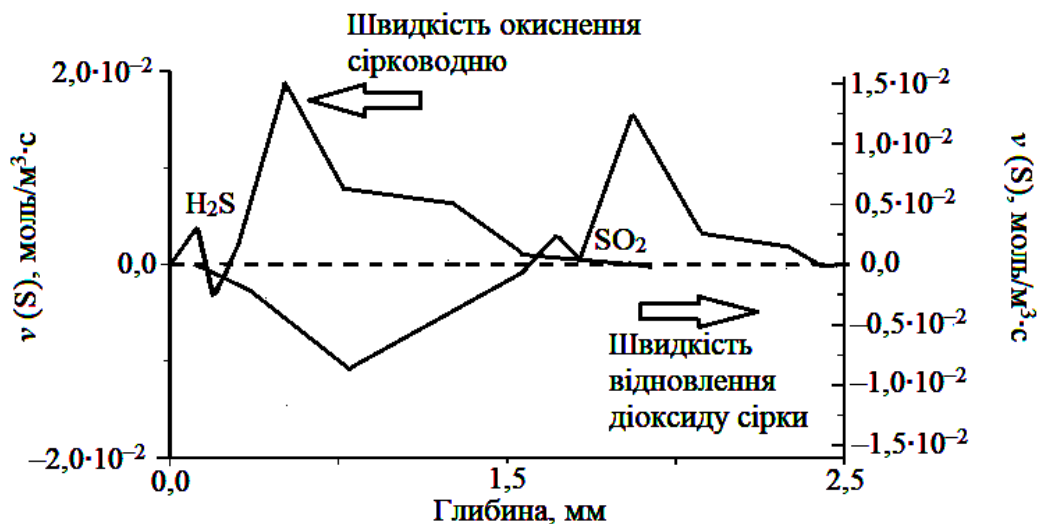


Рисунок 4.6 – Профілі швидкості окиснення H₂S і відновлення SO₂ за різною глибиною проникнення біоплівки у фосфогіпсову гранулу

Відповідно до умов реалізації системи газоочищення в біофільтрах чи очищення водного середовища від сполук сірки в біоскрubberах необхідно

враховувати залежність процесів конверсії акцепторів електронів в біоплівці від розміру гранул. Як бачимо із рисунку 4.6 при збільшенні глибини проникнення біоплівки в середину гранул спостерігається виникнення анаеробної зони розвитку сульфатредукторів, які відновлюють SO_2 , SO_4^{2-} до сірководню.

У гранулах розміром від 3 до 5 мм основні процеси конверсії відбуваються в аеробних умовах тіобактеріями з окисненням сполук сірки, зокрема сірководню та оксидів сірки, до біосірки. При збільшенні діаметру гранул зростає глибина проникнення бактеріального матриксу внаслідок трансформації компонентів фосфогіпсових гранул як мінерального субстрату. Так, при діаметрі 4 мм, відповідно радіусі 2 мм – глибина проникнення становить – 0,95–1,25 мм, при діаметрі 5 мм – 1,00–1,54 мм, а при 6 мм – 1,56–2,00 мм [239].

Таким чином, до оптимальних за розміром відносять гранули, навколо яких домінують аеробні групи сіркоокиснювальних мікроорганізмів (рис. 4.7).

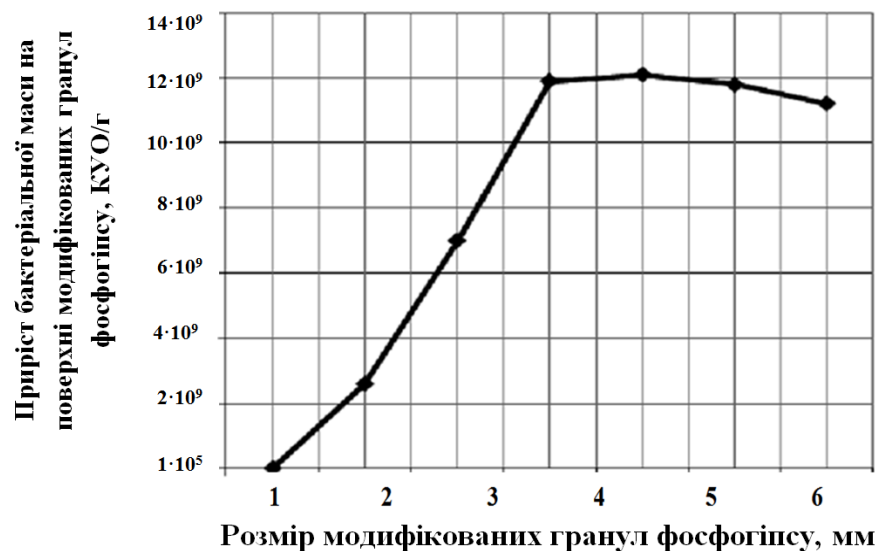


Рисунок 4.7 – Залежність приросту бактеріальної маси тіобактерій від розміру модифікованих гранул фосфогіпсу

За одержаними результатами (рис. 4.7) вплив розміру гранул фосфогіпсу ($d_{\text{ф}}$), що вводиться на стадії формування гранул, на біохімічну

активність (BIO_x), яка відповідає приросту матриксу тіобактерій (КУО/г) на поверхні гранул, апроксимується рівнянням регресії:

$$BIO_x = -6,0 \cdot 10^8 d_{\phi}^2 + 7,0 \cdot 10^9 d_{\phi} - 7,0 \cdot 10^9 (R^2 = 0,9608). \quad (4.3)$$

У процесі утворення біоплівки на гранулах глибина проникнення бактеріального матриксу всередину гранул не перевищує 1,5–2,5 мм (рис. 4.8 і 4.9). У таких умовах відбувається біотрансформація компонентів фосфогіпсу. Зона анаеробного росту не повинна перевищувати 2,5 мм.

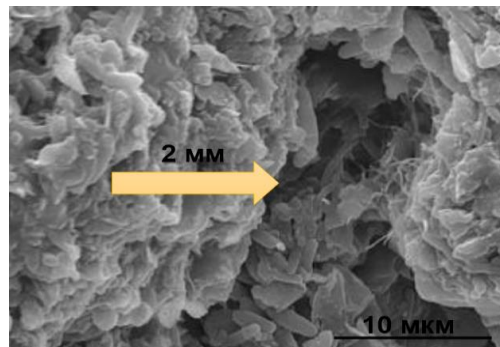


Рисунок 4.8 – Мікрофотографія структури модифікованих гранул фосфогіпсу після іммобілізації накопичувальної культури тіобактерій, збільш. 10 мкм: стрілкою вказано глибина проникнення бактеріального матриксу

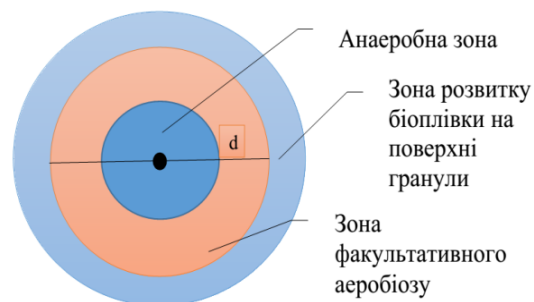


Рисунок 4.9 – Схематичне зображення структури модифікованої гранули фосфогіпсу

Виходячи з викладеного вище матеріалу, оптимальний розмір гранул визначається емпіричним шляхом за допомогою скануючої електронної мікроскопії фосфогіпсових гранул різного розміру з іммобілізованими на їх поверхні тіобактеріями.

Оптимальний їх діаметр становитиме 4–5 мм при таких визначених фізико-хімічних параметрах: рН = 4,5 – 5,0, час контакту 1,5 год., вологість поживного середовища 60 %, мезофільний температурний режим.

4.5 Вплив часу окатування і вологості фосфогіпсу на процес формування модифікованих гранул

При збільшенні часу в інтервалі 10–25 хвилин у процесі окатування спостерігається зростання середнього розміру сферичних гранул. У результаті злипання при окатуванні вихідного дигідрата сульфату кальцію фосфогіпсу з утворенням гранул відбувається укрупнення частинок, що спостерігається у разі налипання часток за рахунок адгезійних сил. Оптимальний варіант із діаметром гранул 4–5 мм отримують при окатуванні напівпродукту при підтримці вологості 32 % (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Розподіл фракцій гранул залежно від вологості

Фракція $d_{\text{сер}}, \text{ мм}$	Масова частка фракції при різній вологості		
	$w= 38 \%$	$w=32 \%$	$w=26 \%$
<1,0	–	–	–
1–2	0,09	<0,01	<0,01
2–3	0,2	0,2	0,1
3–4	0,5	0,3	0,2
5–6	0,3	0,4	0,4
6–7	–	0,1	0,3

Для знаходженні оптимального поєднання таких факторів, як час окатування фосфогіпсу і значення його вологості, запропонована діаграма тривимірної поверхні (рис. 4.10).

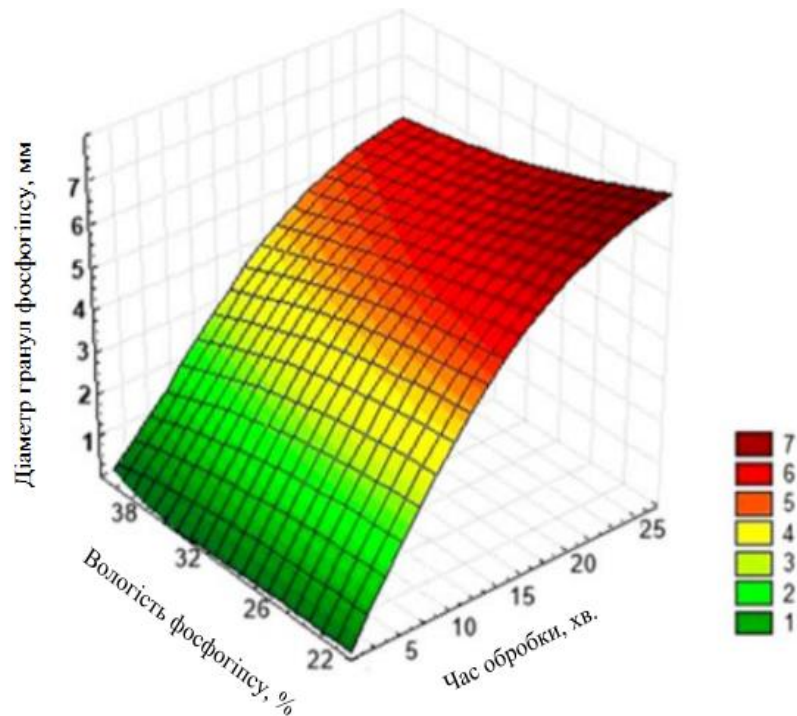


Рисунок 4.10 – Діаграма залежності процесу формування оптимального розміру модифікованих гранул фосфогіпсу

Відповідно до результатів аналізу умов формування модифікованих гранул фосфогіпсу встановлено, що занадто значне зволоження (38 % і більше) призводить до збільшення відсотку утворення коржоподібних грудок, які прилипають до стінок тарілки, при вологості менше 22 % гранули сферичної форми розміром більше 1 мм практично не утворюються.

Вплив часу гранулювання (фактор X_1) і вологості фосфогіпсу в процесі оброблення (X_2) на формування розміру гранул (Y_1) апроксимується рівнянням регресії [198]:

$$M(Y_1) = 215,34 - 190,27 X_1 + 65,21 X_2 - 20,46 X_1^2. \quad (4.4)$$

Якість даної моделі визначена такими показниками: коефіцієнт детермінації – 0,9987, стандартна помилка оцінки – 0,2120.

4.6 Дослідження біохімічної активності модифікованих гранул фосфогіпсу при додаванні вапна

Вплив якісного складу модифікованих гранул фосфогіпсу на можливості розвитку мікрофлори у продукті утилізації досліджена в умовах змін дозування вапна. На рисунку 4.7 наведена залежність між приростом бактеріальної маси та дозою добавки вапна при окатуванні фосфогіпсу. Інгибування розвитку мікроорганізмів встановлено при дозі вапна в межах від 3 % до 5 % від обсягу фосфогіпсу [239].

За результатами обробки експериментальних даних (рис. 4.11) вплив дози вапна (X_3), що вводиться на стадії формування гранул, на біохімічну активність (BIO_x), яка відповідає приросту бактеріального матриксу (КУО/г) на поверхні гранул, апроксимується рівнянням регресії:

$$BIO_x = -7,0 \cdot 10^8 \cdot X_3^2 + 4,0 \cdot 10^9 \cdot X_3 + 4,0 \cdot 10^9 \quad (R^2 = 0,8234). \quad (4.5)$$

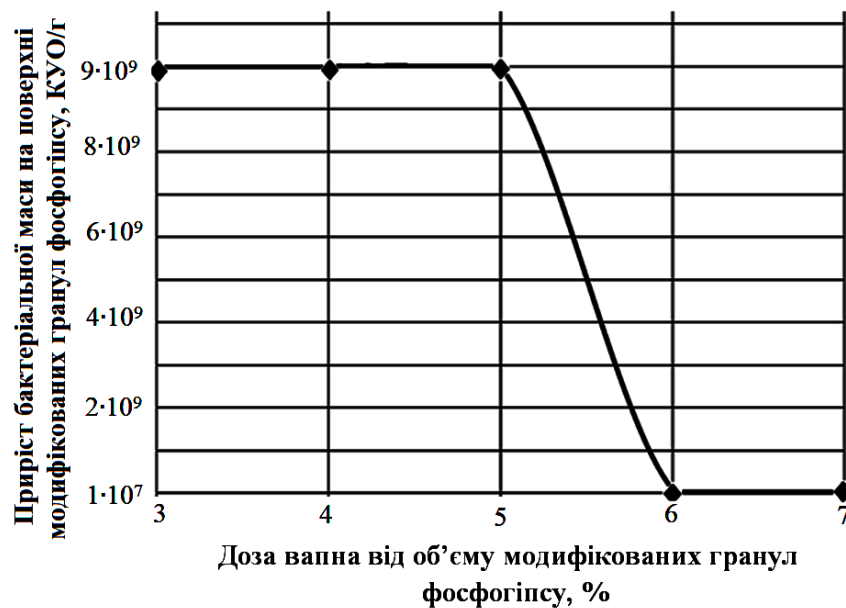


Рисунок 4.11 – Залежність приросту бактеріальної маси від дози добавки вапна при формуванні модифікованих гранул фосфогіпсу

Збільшення вмісту добавки вапна до 6 % і більше призводило до зменшення рівня розвитку сіркоокисних бактерій на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу на 10^2 КУО/г від оптимального значення (рис. 4.11). Це пов'язано з утворенням карбонатної плівки на поверхні гранул внаслідок процесу карбонізації гідроксиду кальцію за рівнянням:

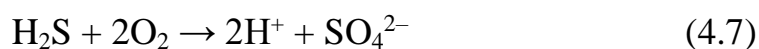


Механізм взаємодії вапна і фосфогіпсу полягає в підвищенні гідрофобних властивостей гранул. У процесі окатування відбувається ущільнення агрегатів фосфогіпсу під дією внутрішньо агрегатного кристалізаційного тиску та утворення з напівводного і одноводного гіпсу, що містяться в фосфогіпсі, кристалів дигідратного гіпсу, якими заростають пори модифікованих гранул фосфогіпсу, і частково цементуються вже наявні в фосфогіпсі агрегати дигідрату сульфату кальцію.

Низький вміст добавки вапна на рівні 3–4 % не дозволяє реалізувати фізико-хімічних процеси формування модифікованих гранул фосфогіпсу з необхідними властивостями щодо розвитку мікроорганізмів [239]. При збільшенні масової частки добавки вапна спричиняло підвищення водневого показника суміші. Так, при підвищенні дози вапна до 7 % показник рН дорівнював 11 од.

Для зменшення часу адаптації мікроорганізмів і стимулювання просторово-часової домінантності саме ацидофільних груп, що здійснюють процес газоочищення, раціональні рівні значень добавки вапна прийняті не більше 5 %, початкове значення рН гранул відповідало приблизно 9 од. Надалі це початкове значення рН гранул з фосфогіпсу корегувалося у системі біодесульфурізації відповідно до ступеня реалізації синергетичних механізмів розвитку складних мікроекосистем при виділенні продуктів власного матаболізму мікроорганізмів. Наприклад, при повному окисленні сірководню відбувалось утворення слабкого розчину сульфатної кислоти у

кількості не більше ніж 0,5–1,2 % від метаболітів сіркоокиснювальних мікроорганізмів за реакцією:



Відповідно значення рН гранул з фосфогіпсу з розвинутим на їх поверхні бактеріальним матриксом при експлуатації у біофільтрі становили у діапазоні від 4,0–5,5 од., що обґрунтовувалось поступовим домінування ацидофільних еколого-трофічних груп.

Отже, оптимальний для розвитку бактеріального матриксу варіант модифікованих гранул з фосфогіпсу із діаметром 4–5 мм реалізується в таких умовах обробки фосфогіпсу: вологість 32 %, кількість доданого гідратного вапна 5 % від маси фосфогіпсу, час окатування 15 хвилин. Готові гранули використовувались у системі при їх початковій вологості не менше 30 %. Для ефективного транспортування на значні відстані при наявності зміни температурного режиму гранули підсушували до значень вологості 10–15 %. За таких умов відбувався топохімічний перехід від дигідратної форми до напівгідратного фосфогіпсу.

Обидва варіанти використання модифікованих гранул з фосфогіпсу (дигідратних та напівгідратних) не показали суттєвих змін в ефективності газоочищення, що детермінувалось розвитком на їх поверхні біоплівки, яка формувалась при утворенні водяної плівки на гранулах при використанні системи зрошення. Біохімічні трансформації дигідратного та напівгідратного фосфогіпсу відбувались згідно з реалізацією процесів автокаталізу мікроекосистеми, що науково-обґрунтовано у роботі.

4.7 Визначення впливу солі біоактивного металу на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу та їх загальна остаточна характеристика

При дослідженні процесів модифікації гранул фосфогіпсу проведено низку експериментальних робіт щодо підвищення біоактивності їх для нарощування біомаси з урахуванням прояву синергетичного ефекту на підставі самоорганізації складного комплексу «фізико-хімічна система гранул – біохімічна система мікроорганізмів». Відповідно до завдань газоочищення увага приділена зміцненню модифікованих гранул фосфогіпсу манганом, який взятий у вигляді манган сірчаноокислий. Ця речовина дисоціює у розчині на катіон мангану Mn^{2+} і (комплексний аніон) SO_4^{2-} . Катіон мангану поглинається бактеріальним матриксом у результаті метаболічних процесів, додатково проявляються фізичні процеси як пасивна адсорбція магнію на поверхні протогранул фосфогіпсу. Манган утворює ряд простих і комплексних іонів, кілька оксидів різного складу, що зміцнює властивості бактеріального матриксу і, таким чином, сприяє поглинанню іона SO_4^{2-} , мінеральної форми сірки.

На рисунку 4.12 наведена залежність між приростом бактеріальної маси та дозою добавки $MnSO_4$ при окатуванні фосфогіпсу. Відбувається стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів починаючи із 2 % $MnSO_4$ від обсягу фосфогіпсу. Зі збільшенням дози добавки біоактивної солі досягається стабільний розвиток тіобактерій на рівні 10^{10} з максимальним ростом до 10^{11} КУО/г.

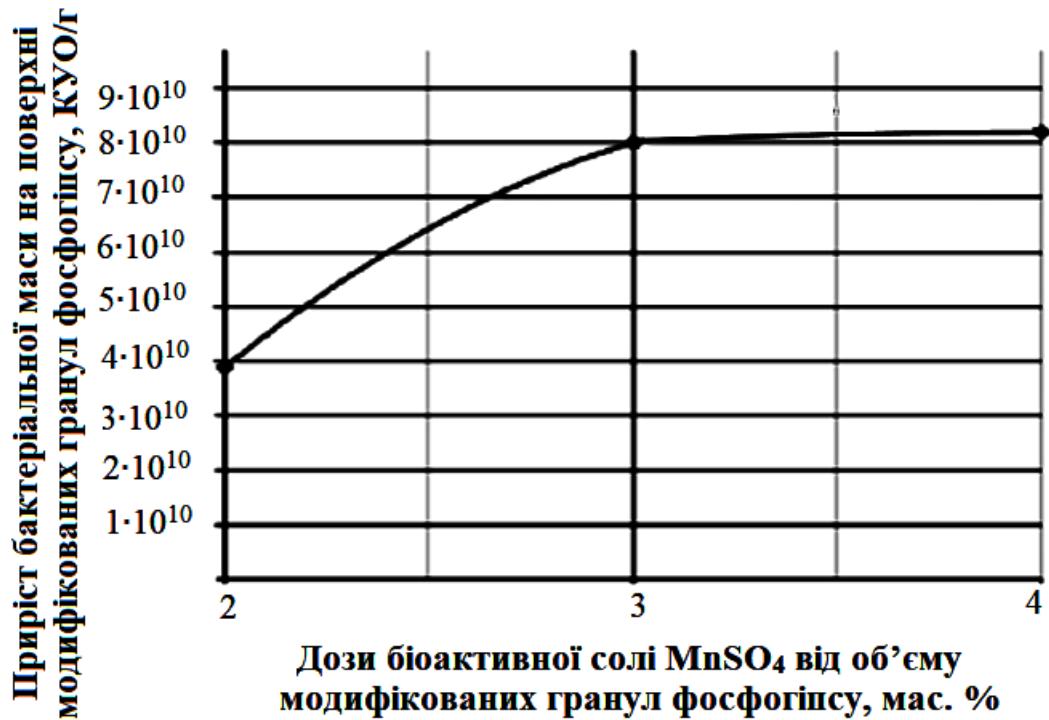


Рисунок 4.12 – Залежність приросту бактеріальної маси від дози добавки MnSO₄

За одержаними результатами (рис. 4.12) вплив дози біоактивної солі (X_4), що вводиться на стадії формування модифікованих гранул фосфогіпсу, на біохімічну активність (BIO_x), яка відповідає приросту бактеріального матриксу (КУО/г) на поверхні гранул, апроксимується рівнянням регресії:

$$BIO_x = 2,0 \cdot 10^{10} X_4^2 + 1,0 \cdot 10^{11} X_4 - 2,0 \cdot 10^{11} \quad (R^2 = 0,9987). \quad (4.8)$$

Вплив солі біоактивного металу (MnSO₄) на тривалість процесу зміцнення гранул фосфогіпсу наведена на рисунку 4.13.

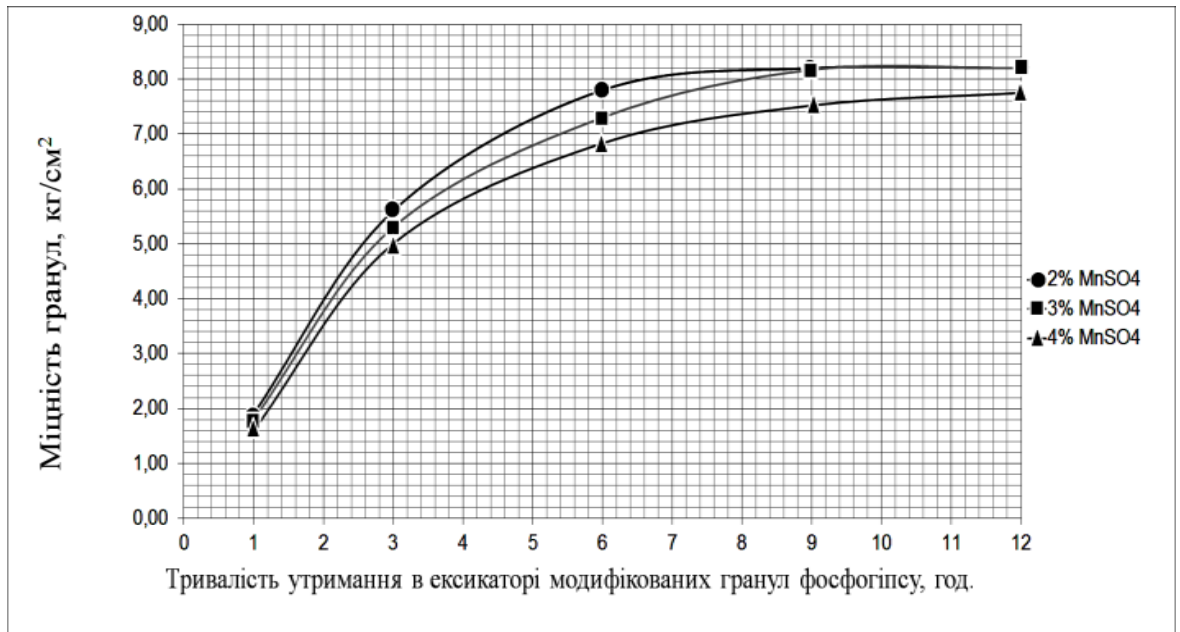


Рисунок 4.13 – Залежність процесу зміцнення модифікованих гранул фосфогіпсу від тривалості обробки при окатуванні для різних концентрацій $MnSO_4$,

За одержаними результатами (рис. 4.13) вплив на міцність гранул (M_r) тривалості утримання при різних концентраціях біоактивної солі (X_4), що вводиться на стадії формування гранул, апроксимується рівнянням регресії:

– при 2 % $MnSO_4$

$$M_r = -0,096 \cdot X_4^2 + 1,7657 \cdot X_4 + 0,5947 (R^2 = 0,9733); \quad (4.9)$$

– при 3 % $MnSO_4$

$$M_r = -0,0858 \cdot X_4^2 + 1,6524 \cdot X_4 + 0,5579 (R^2 = 0,9813); \quad (4.10)$$

– при 4 % $MnSO_4$

$$M_r = -0,079 \cdot X_4^2 + 1,5347 \cdot X_4 + 0,5051 (R^2 = 0,9734). \quad (4.11)$$

Таким чином, за проведеними експериментальними дослідями щодо зміцнення функціональності модифікованих гранул фосфогіпсу визначено, що оптимальним є внесення у водний розчин 3 мас. % сульфату марганцю (II). Це дозволяє забезпечити додаткове надходження поживних речовин для бактеріальної культури та незначно вплине на тривалість зміцнення гранул. При збільшенні масової частки цієї солі відбувалось зниження швидкості зміцнення модифікованих гранул фосфогіпсу в ексикаторі [239].

На рисунку 4.14 наведено завантаження – підживлення гранул фосфогіпсу діаметром 4–5 мм вологістю 10 %.

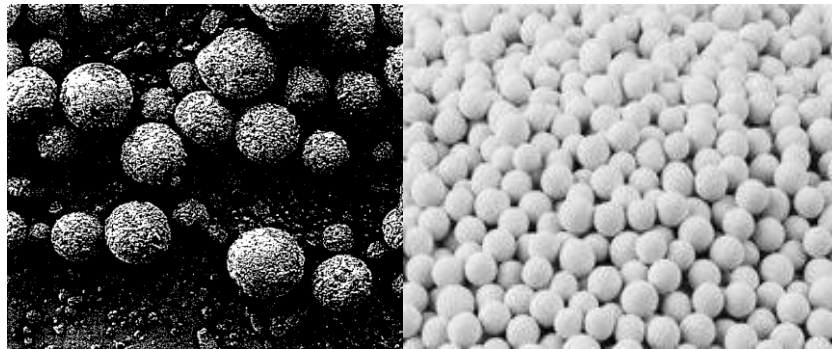


Рисунок 4.14 – Модифіковані гранули фосфогіпсу – загальний вигляд (зб. 5х)

У результаті ряду експериментів встановлено оптимальний вміст (у %) компонентів у модифікованих гранулах фосфогіпсу (в перерахунку на окиси металів) (табл. 4.4).

У модифікованих гранулах фосфогіпсу масова частка основної речовини ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в перерахунку на сухий дигідратний гіпс перевищує 80 %, а водорозчинних фтористих сполук в перерахунку на фтор – не більше ніж 0,3 %. Фізичні властивості гранул модифікованого фосфогіпсу описані в таблиці 4.5 [177].

Таблиця 4.4 – Основні хімічні складові модифікованих гранул фосфогіпсу (зразки висушені при 333 К)

Компонент гранул	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	CuO + ZnO
Масова частка, % мас.	36,0–46,0	38,0–50,0	1,1–2,5	3,0–3,5	5,5–10,0	3,8–4,5	0,5–1,5	0,04–0,05

Таблиця 4.5 – Фізичні властивості модифікованих гранул фосфогіпсу

Параметри	Значення
Питома площа поверхні (м ² /г)	215–325
Питомий об'єм пор (см ³ /г)	0,20–0,35
Насипна щільність у сухому стані (кг/м ³)	635–789
Насипна щільність при вологості 10–15 % (кг/м ³)	1360–1470
Значення рН робоча з біоплівкою (5% водний розчин)	4,0–5,0
Середній діаметр часток (мм)	4–5

Фосфогіпс є джерелом кальцію, фосфору, сірки, мікроелементів, що дозволяє використовувати його для хімічної меліорації ґрунтів, наприклад внесення фосфогіпсу у солонці покращує структуру ґрунту завдяки високому вмісту катіонів Ca²⁺[195], [258].

4.8 Еколого-синергетичні закономірності іммобілізація мікроорганізмів на модифікованих гранулах фосфогіпсу

Використання модифікованих гранул фосфогіпсу є джерелом потрібних макро- і мікроелементів для мікроорганізмів; стимулює розвиток потрібних еколого-трофічних груп; створює сприятливі умови для формування біоплівки; збільшує поверхню контакту бактерій з газо-водняним

поток; стійкий до підвищеної кислотності середовища ($\text{pH} = 4,0$); виконує протекторну функцію [195].

На рисунку 4.15 наведена структура модифікованих гранул фосфогіпсу (діаметр гранул 4–5 мм, вологість 10 %) з іммобілізованою біомасою тіобацил.

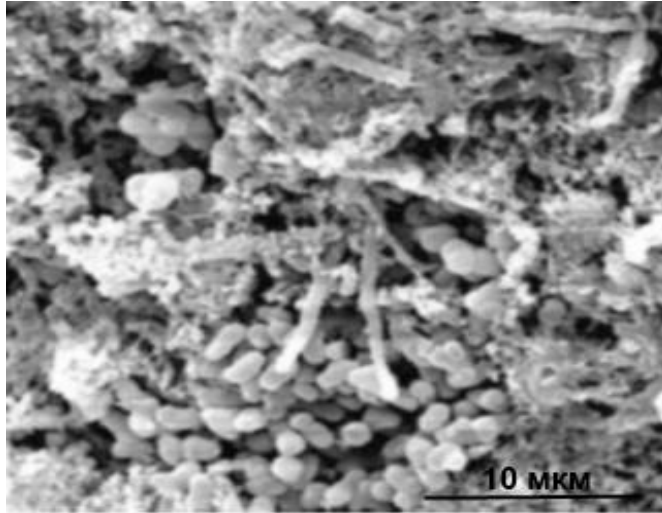


Рисунок 4.15 — Структура модифікованої гранули фосфогіпсу з розвиненим бактеріальним матриксом

Іммобілізація мікроорганізмів на мінеральному носії нівелює процеси, пов'язані з негативною дією сірководню. Сірководень при високій концентрації пригнічує процес первинного розвитку потрібних екологічно-трофічних груп мікроорганізмів, впливає на ступінь видалення H_2S з біореактора, на біохімічні реакції, що відбуваються під впливом *Thiobacillus sp.* та інтенсифікує утворення сульфатної кислоти. Саме модифіковані гранули фосфогіпсу сприяють формуванню стійкої асоціації мікроорганізмів, що дозволяє запобігти виникненню екологічно небезпечній ситуації.

Фосфогіпс із модифікованою поверхнею характеризується невисокою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції усередину модифікованих гранул фосфогіпсу продуктів життєдіяльності мікроорганізмів (біосірки). На поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу

створюється стійка біоплівка, у якій домінують сульфідокиснювальні мікроорганізми *Thiobacillus sp.*

Бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори (дорівнені з розмірами клітин) углиб гранул, клітини піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів і «зростаються» з ними, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок» [195], [259], [260]. Отже, формується довільно мікроекосистема, що є результатом дії еколого-синергетичних механізмів стабілізації системи «гранула фосфогіпсу – біоплівка».

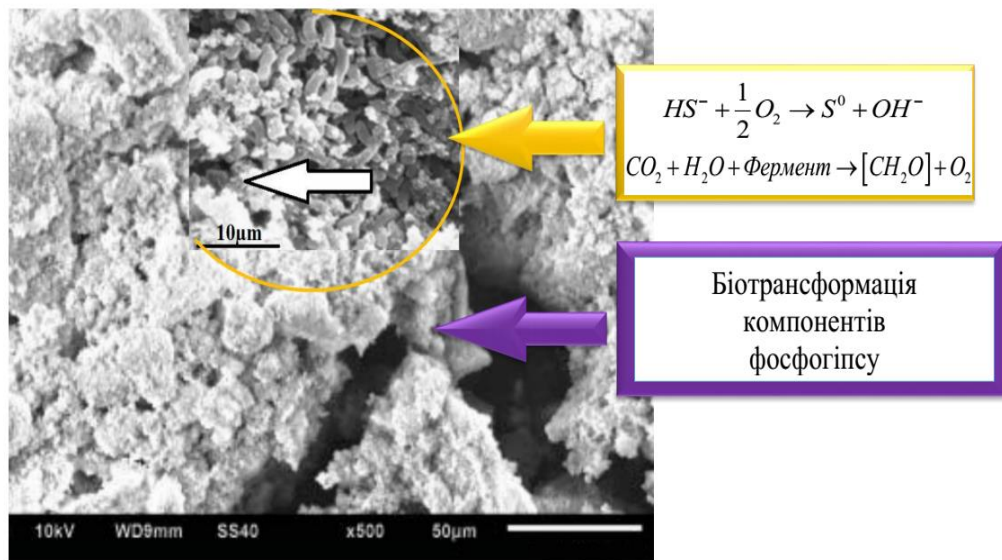
Утворення внутрішнього біоактивного прошарку в матриці фосфогіпсу при його взаємодії з клітиною пов'язано зі зміщенням рівноваги в бік пропорційного розчинення частини $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в комплексі клітина – фермент – субстрат, що в свою чергу викликане поглинанням одного з іонів кальцію і з утворенням іонних пар (CaSO_4^0).

При іммобілізації мікроорганізмів надлишковий позитивний заряд матриці компенсується за рахунок приєднання негативно заряджених мікробних клітин, які частково використовують мінеральні компоненти фосфогіпсового завантаження як субстрат. Відповідно, відбувається транспорт поживних речовин всередину клітини сульфідокиснювальних бактерій, що сприяє більш стабільній роботі системи з рівномірним розподілом тіобацил на поверхні завантаження з фосфогіпсу з формуванням біоплівки, а також, що є надзвичайно важливим, формується внутрішній прошарок бактеріального матриксу.

Вивчення ділянок середовища показало утворення метаболіту при розвитку сіркоокиснювальних бактерій на завантаженні з фосфогіпсу. На рисунку 4.16 надано зображення роботи системи «модифіковані гранули – сірководень» як результат накладання растрових мікрофотографій з різним збільшенням гранул фосфогіпсу для виділення зон біотрансформації компонентів фосфогіпсу та скупчення бактерій роду тіобацил з відкладеннями їх метаболіту – елементарної сірки в процесі окислення сірководню.

Біоплівка, розвиваючись на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу, починає рости у вигляді окремих клітинних агрегатів, сорбуючих на собі розчинені сполуки з газової фази й трансформуючи їх у власні метаболіти.

Вплив на бактеріальні клітини нормальних і зрушуючих напруг з боку фільтраційного газового потоку спостерігається до утворення єдиного бактеріального матрикса біоплівки. Сірка пересувається до поверхні гранул і піддається видаленню.



Стрілками різного кольору: білого – показано скупчення утвореної біосірки (зб. 10 мкм); жовтого – біоактивний прошарок в зоні тріщини модифікованих гранул фосфогіпсу (зб. 10 мкм); фіолетовий – зона тріщини біотрансформованої гранули (зб. 50 мкм)

Рисунок 4.16 – Растрова мікроскопія біотрансформацій гранул фосфогіпсу в процесі окислення сірководню тіобактеріями

Дифрактометричне дослідження структури та растровий аналіз зразків біосірки встановив, що вона складається з ортомолекул S_8^0 на 60 %, органічних включень сірки (S_{org}) та компонентів трансформованих гранул ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2). Склад утвореного продукту наведено в таблиці 4.6.

Фтор у кінцевому продукті перебуває в вигляді нерозчинного у воді CaF_2 , що відповідає за складом природному мінералу фтору – флюориту. Біогенний сульфур завдяки вмісту в ньому сірки лінійної структури ($\text{O}_3\text{S-SN-SO}_3$), має водорозчинні властивості на відміну від гідрофобного октасульфура.

У процесі роботи блоку десульфуризації на завантаженому біофільтрі відбувалося підвищення вологості гранул, яка на початку експерименту становила 10 %, на 30 добу – 15 % і на 50 добу – 17 %. Це свідчить про насичення їх вологою, не тільки від системи зрошення, але й вологою, що містилась в утвореному при збродженні мулових осадів біогазі.

Таблиця 4.6 – Вміст основних елементів в біосірці, %

Вміст основних елементів у мінеральному спектрі біосірки, %							
S		Ca			P		
55,65–68,21		16,45–34,7			1,8–4,1		
Органічні включення біосірки							
Бактеріальні клітини	$\text{C}_{4,40}\text{H}_{6,8}\text{O}_{1,31}\text{N}_{0,86}\text{P}_{0,11}\text{S}_{0,14}$						
	Елементний склад біомаси, %						
	C	H	O	N	P	S	Зола
	52,9	6,8	21,0	12,0	3,5	4,5	4,0
Розрахунок числа грам-атомів елементів в 100 г сухої біомаси	C/12	H/1	O/16	N/14	P/31	S/32	
	4,40	6,8	1,31	0,86	0,11	0,14	

Властивості та сфера використання біосірки наведена у додатку У.

На поверхні гранул завантаження утворювалась водна плівка, яка абсорбувала сірководень та аміак з подальшою їх трансформацією у

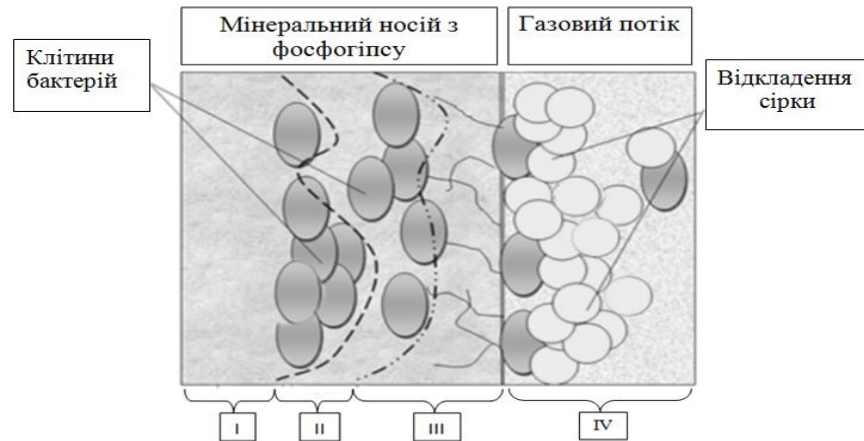
результаті взаємодії з асоціацією аеробних мікроорганізмів, яка змінила свій видовий склад у результаті дії синергетичних ефектів за рахунок процесів автоселекції у мікроекосистемі (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Асоціація мікроорганізмів, що іммобілізована на гранулах дигідратного фосфогіпсу фільтра блоку десульфуризації

Тривалість експерименту, діб	КУО/г (гранул)	
	Сірководокисні бактерії	Нітрифікуючі бактерії
10	10^6	10^5
20	10^7	10^4
30	10^8	10^3
40	10^9	10^2
50	10^{10}	0

Кількість бактерій досягає максимуму, що становить $3,5 \cdot 10^{10}$ КУО/г з максимальним видаленням до 95,34 % H_2S при підтримці величини рН = 5,0 та часу контакту 10 годин. У внутрішньому біоактивному шарі модифікованих гранул фосфогіпсу відбувається розшарування мікробних груп з розвитком зони факультативного аеробіозу й анаеробіозу (рис. 4.17).

Порівняльна характеристика активності гетерогенних біокаталізаторів (з різними матеріалами носіїв) на основі адсорбованих бактеріальних клітин надана у додатку Л, розділ Л.2. За результатами такого аналізу відзначено високу активність модифікованих гранул фосфогіпсу – 94 % максимальної активності суспензії клітин (за оксиредуктазою) з 8 циклами, в яких зберігається 50 % активності біокаталізатора, що вище за аналогічні показники інших видів біокаталізаторів, які мають синтетичну, мінеральну основи.



I – зона факультативного анаеробіозу; II – зона факультативного аеробіозу; III – зона проникнення бактеріальної культури вглиб мінерального носія з фосфогіпсу; IV – рідинна плівка на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу

Рисунок 4.17 – Формування внутрішнього біоактивного шару в структурі гранули з фосфогіпсу

Такі якісні характеристики бактеріального матрикса (рис. 4.17) ефективно використані при розробці конструкційного рішення установки біодесульфуризації при обмеженій подачі в систему повітря для аерації, тим самим здешевлено процес очищення й спрощено конструкцію біофільтра.

Використання мінерального завантаження на основі модифікованих гранул фосфогіпсу для іммобілізації тїобацил у просторі біофільтра має значні переваги перед іншими носіями, наприклад, перед носіями з активованого вугілля, торфу, тирси, полімерних синтетичних матеріалів, що пов'язано з якісними характеристиками мінерального носія [195], [259], [260].

Між зовнішнім середовищем і клітиною в результаті її іммобілізації на носії знаходиться шар матеріалу носія – модифіковані гранули фосфогіпсу, і здійснюється обмін речовин «клітина – середовище» через цей шар, де відбувається дифузійно-контрольоване транспортування поживних речовин і відведення метаболітів. У процесі самоорганізації складної структури

трансформованого носія та мікробіоти, таки чином, формуються емерджентні властивості утвореної системи.

Хемотропні тіобацили використовують CO_2 в якості джерела вуглецю і хімічну енергію з окиснення відновлених неорганічних сполук, таких як H_2S та SO_2 . Сірка, що утворюється на поверхні гранул, піддається видаленню, а наявність необхідних бактеріям мінеральних речовин в складі фосфогіпсу виключає необхідність підведення додаткових поживних речовин у водний розчин, що підтверджено отриманими результатами проведених досліджень [178], [195], [243].

Властивості носія (наприклад, його пористість, заряд, гідрофобність) і його хімічний склад значною мірою позначаються на роботі іммобілізованих на його поверхні тіобактерій і впливають на рівень реалізації потенційних можливостей метаболічної активності мікроорганізмів. Бактеріальний матрикс міцно зв'язується з матрицею носія, що сприяє мінімізації виносу активної маси бактерій з біофільтра в процесі промивки завантаження і видалення з її поверхні біосірки.

Таким чином, за отриманими результатами формування властивостей і функціональних можливостей мінерального носія з фосфогіпсу визначені синергічні ефекти біохімічних взаємодій його та біоплівки сіркоокиснювальних бактерій (рис. 4.18).

Ацидофільні групи тіобактерій використовували для конверсії фосфогіпсу у процесі біодесуфурізації газів. Асоціація необхідних екологічно-трофічних груп мікроорганізмів була сформована під час процесу десульфурації, що відзначено у результатах проведених досліджень [234], [243].

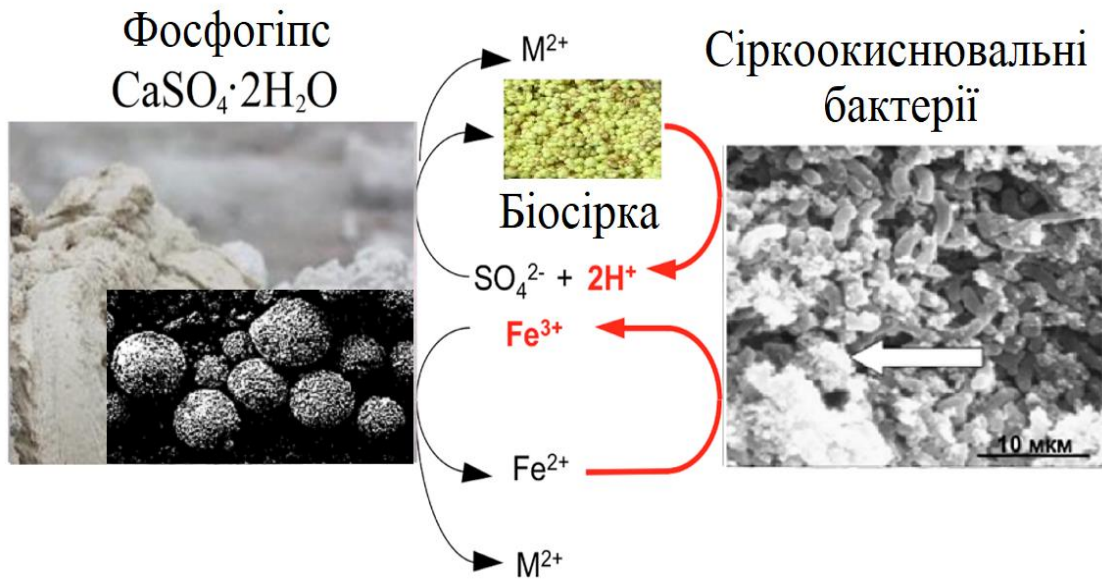


Рисунок 4.18 – Інтегрована схема біохімічних взаємодій мінерального носія з фосфогіпсу та біоплівки сіркоокиснювальних бактерій

Представники роду *Acidithiobacillus*, зокрема *A. ferrooxidans*, відіграють важливу роль в процесах біомінералізації залізовмісних і сірковмісних компонентів шляхом конверсії. Завдяки виділенню сульфатної кислоти в процесі окислення сульфідів відбувається хімічна взаємодія з мінералами, що веде до виділення іонів металів у розчин.

Перевага методу адсорбційної іммобілізації бактерій на поверхні фосфогіпсу полягає в тому, що вона дозволяє зв'язувати бактерії в матриці підтримуючого середовища, перетворюючи її в єдину систему з прояви емерджентних властивостей, що не характерні окремо для бактеріальної культури та фосфогіпсового носія. Це створює стабільну біомінеральну структуру з ефективним перетворенням сульфідів та інших сірчаних сполук в біосірку, що в подальшому може застосовуватись як джерело доступних для рослин форм сірки.

4.9 Розроблення способу отримання біогенного композиту з іммобілізованими мікроорганізмами на основі техногенних відходів

Розробка композиту для отримання універсального носія іммобілізованих клітин мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп на має за мету використання мінерального носія на основі техногенних відходів не тільки для очищення в природному середовищі, але й в біотехнологічних системах різного виду, в місцях накопичення промислових мінеральних відходів для зменшення техногенного навантаження на довкілля (Додаток С).

Основна мета іммобілізації *Thiobacillus sp.* у процесі окислення сульфідів полягає в тому, щоб уникнути контакту між клітинами і сіркою, що утворюється при окисленні сульфідів. У методі адсорбції клітини фізично прикріплені на поверхні іммобілізованої матриці, яка дозволяє клітинам легко відділятися навіть при незначному перемішуванні шляхом аерації, що спричиняє відокремлення додаткової кількості клітин від матриці і перетворення сірки в сульфати. Доказом перебігу таких процесів є значне утворення сульфатів і витік клітин у разі адсорбційних методів. Тому першочерговим завданням удосконалення методів іммобілізація є збереження клітин у процесі очищення забруднених середовищ без втрати їх життєздатності та відділення як кінцевого продукту біосірки.

4.9.1 Розроблення способу іммобілізації мікроорганізмів у масі носія на основі техногенних відходів

Спосіб включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у гелеутворюючому реагенті, в якості якого використовують 3–5 %-й розчин альгінату натрію з подальшим гранулюванням. Додатково до гелеутворюючого реагенту додають фосфогіпс, що є відходом хімічної промисловості; гранулювання здійснюють в обертовому тарільчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з мінеральним

порошком, який виготовлений на основі золи виносу теплової електростанції (ТЕС) і має підвищену водостійкість. При швидкості обертання тарілки 70–80 об/хв. та часі гранулювання – 10–30 хвилин отримують гранули із модифікованою поверхнею діаметром 3–4 мм, при вихідному співвідношенні компонентів, масових часток [219]:

- суспензія мікроорганізмів певної еколого-трофічної групи 10–15 %;
- 3–5 % розчин альгінату натрію 3–5 %;
- фосфогіпс 11–20 %;
- порошок, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС 7–10 %,

гранули якого сушать протягом двох годин при температурі 298–303 К. Концентрація суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи утримують на рівні 10^9 – 10^{11} КУО/г гранул.

Добавку фосфогіпсу попередньо промивають водою та сушать при температурі 333 К.

Процес гранулювання проводять при температурі 298 К.

Вологість суміші при змішуванні іммобілізованих мікроорганізмів з мінеральним порошком на основі золи виносу ТЕС підтримують на рівні 35 %.

У якості суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи використовують ацидофільну асоціацію видів тіобацил – *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*.

Включення мікроорганізмів з часткою, що становить 10–15 %, в альгінатний гель належить до м'яких методів іммобілізації – клітини залишаються живими і здійснюють поліферментні процеси. Частка альгінатного гелю становить 3–5 %, що обумовлено необхідністю дотримання режиму гомогенізації. Це створює умови дифузії мікро- і макроелементів із добавки фосфогіпсу та кисню у гель з тією ж швидкістю, як у водному середовищі, що сприяє підвищенню життєздатності клітин мікроорганізмів і в подальшому при впровадженні в біологічну систему

очищення дає змогу зменшити період їх адаптації до умов середовища та підвищити ступінь очищення забрудненого середовища.

У запропонованому винаході добавкою до гелеутворюючого реагента на стадії змішування використано фосфогіпс, концентрація якого залежить від кількості добавки – при менш ніж 11 мас.ч. не вдається рівномірно розподілити його в гелеутворюючому реагенті разом із суспензією мікроорганізмів та довести до повної гомогенізації напівпродукту, відповідно у подальшому не забезпечуються мінеральним субстратом мікроорганізми у розрахунку 10^9 – 10^{11} КУО на 1 г гранул. При вмісті добавки фосфогіпсу більше 20 мас. ч. не відбувається збільшення швидкості розвитку мікроорганізмів у процесі очищення забрудненого середовища. Вологість напівфабрикату зменшується, що негативно позначається на процесі грануляції носія для іммобілізації мікроорганізмів. Тому оптимальним є додавання фосфогіпсу у межах від 11 до 20 масових часток.

Фосфогіпс виділяється високою концентрацією кальцію і сірки, силіцію, у ньому міститься фосфор, калій, а в мікрокількостях присутні такі елементи як залізо, фтор, магній і т.д. Такий склад отриманого композиту забезпечує використання фосфогіпсу для повноцінного мінерального живлення різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів.

Фосфогіпсові відходи хімічної промисловості у вигляді біоактивних гранул протягом тривалого часу мабуть здатність надавати мікроорганізмам катіони кальцію (Ca^{2+}), які внаслідок дигідратної форми поступово споживаються мікроорганізмами.

Фосфогіпс відносять до малорозчинних мінеральних відходів хімічної промисловості IV класу небезпеки, що є малонебезпечними. Відходи даного класу небезпеки не містять високотоксичних речовин, які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів у біофільтрі, а навпаки стимулюють їх розвиток. Для підвищення споживчої цінності таких відходів їх попередньо промивають водою та висушують при 333 К, що дозволяє збільшити частку дигідрату сульфату кальцію в ньому. Ця добавка

виконує функції стабілізатора гелю, що забезпечує уповільнення процесу затвердіння гелю на період часу, достатній для механічного дроблення гелю в суміші з мікробної суспензією на гранули.

У процесі гранулювання напівпродукт гранулюють разом із порошком, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС і має підвищену водостійкість. При додаванні порошку менш ніж 7 мас.ч. не вдається забезпечити підвищених гідрофобних властивостей гранул, при вмісті порошку більше 10 мас.ч. не відбувається подальшого збільшення гідрофобності і морозостійкості гранул. Відповідно до зазначених властивостей поведінки добавки обирають її концентраційні величини з позицій доцільності для технологічного процесу і енерговитрат.

За хімічним складом основними компонентами золи ТЕС є оксиди кремнію, алюмінію і заліза. У ній міститься вуглець, так званого недожига вугілля, присутні від 0,2 % до 8,0 % оксиди магнію, калію, кальцію, сірки, фосфору. Завдяки такому складу золу використовують як мінеральний порошок для формування гранул, на яких можна іммобілізувати мікроорганізми різних еколого-трофічних груп не тільки на стадії формування напівпродукту, але й у подальшому при експлуатації цього мінерального завантаження в системах біологічного очищення.

Зокрема це стосується гранул із іммобілізованими сіркоокиснювальними бактеріями. У біофільтрі при очищенні газового потоку від сполук сірки на поверхні гранул утворюється біоплівка, що поєднується із внутрішнім біоактивним прошарком, сформованим на стадії змішування гелеутворюючого реагенту-суспензії мікроорганізмів-добавки фосфогіпсу (тобто формування напівфабрикату). Використання добавки до гранул золи виносу ТЕС приводить до підвищення міцності, гідрофобності, морозостійкості гранул, що збільшує їх експлуатаційні можливості розширює сферу їх використання та полегшує їх транспортування і зберігання.

Спосіб включення клітин у гранульований носій дає переваги завдяки таким властивостям, як простота приготування гранул, відносна дешевизна,

можливість включення клітин будь-якого розміру і заданої кількості, пружність фіксації клітин, пружність гранул на стирання і розрив (властивість, необхідна для реакторів з перемішуванням). Таким чином, цей продукт можна використовувати для очищення природного середовища, в біотехнологічних системах газоочищення.

Для гранул з найменшим титром клітин 10^6 КУО/г відзначено, що протягом всього процесу їх експлуатації біоокисненню піддалося лише 55 % забруднюючих речовин. Зі збільшенням концентрації іммобілізованих клітин до 10^7 КУО/г гранул ступінь біоокиснення до кінця експозиції становив 80 %. При подальшому збільшенні титру іммобілізованих клітин до 10^8 КУО/г і 10^9 КУО/г гранул величина біоокиснення в обох варіантах була приблизно однакова і дорівнювала 92–96 %.

Таким чином, концентрації в суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи забезпечується на рівні 10^8 – 10^9 КУО/г, що дозволяє зменшити період адаптації мікроорганізмів (до 2 діб) при внесенні в забруднене середовище, для його очищення (в газове, повітряне, водне чи ґрунтове середовище). Менші концентрації суспензії 10^6 – 10^7 КУО/г спричиняють збільшення періоду адаптації мікроорганізмів та зниження ефективності очищення. Збільшення концентрації до 10^{10} КУО/г не спричиняє зменшення періоду адаптації мікроорганізмів, але при цьому потребує збільшення початкових витрат при культивування мікробних популяцій для іммобілізації на носії (поживного середовища, енергії, часу тощо). Температурний режим 298–318 К відповідає розвитку мезофільних видів мікроорганізмів, що є оптимальним для проведення процесів біологічного очищення середовищ у природно-біологічних умовах або в біореакторі без додаткових енергетичних витрат на підігрів.

У запропонованому технологічному рішенні отриманий носій на стадії гранулювання обробляють порошком золи виносу ТЕС шляхом перемішування протягом 10–30 хвилин при 298 К, після чого гранули сушать протягом 6 годин при 298–303 К, тобто без застосування спеціальних

технічних систем висушування. Режими обробки та сушіння підібрані експериментально таким чином, щоб забезпечити рівномірний розподіл основних компонентів гранул і досягти хорошого закріплення суспензії мікроорганізмів та формування оптимальних розмірів і вологості гранул.

Внесення добавки на основі дигідратного фосфогіпсу на стадії змішування суспензії мікроорганізмів із гелеутворюючим реагентом у комбінації з порошком на основі золи виносу ТЕС, що вноситься на стадії гранулювання, дає можливість виготовити біоактивні гранули, що мають такі переваги: невисока вартість; є джерелом потрібних макро- і мікроелементів для мікроорганізмів, стимулює розвиток потрібних еколого-трофічних груп; створює сприятливі умови для формування біоплівки на поверхні гранул; розширює поверхню контакту бактерій з газо-водняним потоком; стійка до підвищеної кислотності середовища ($\text{pH}=4,0$); виконує протекторну функцію, пов'язуючи токсичні компоненти, наприклад ВМ (летючі металорганічні форми). Так, природні механізми сорбції, що характерні для живих клітин бактерій, забезпечують їх металами (мікро- і макроелементами) у необхідних концентраціях, які надходять із мінерального субстрату, що міститься в фосфогіпсі та золу виносу ТЕС. Клітини мікроорганізмів володіють спеціальними транспортними системами, які, використовуючи енергію гідролізу АТФ (аденозинтрифосфорна кислота), забезпечують транспорт іонів всередину клітини або їх виділення у позаклітинний простір. Всередині клітини метали вивільняються у вигляді іонів чи завдяки утворенню зв'язків з різними компонентами цитоплазми.

Імобілізовані на гранульованому мінеральному носії клітини використовують при проведенні безперервних та напівбезперервних процесів, що дає змогу використовувати реактори різного типу, наприклад, безперервні реактори з витісненням (колонки з подаванням розчину згори без перемішування), реактори з перемішуванням і продуванням повітря (періодичні та безперервні), пластинчасті реактори та ін. Так, використання в якості завантаження біофільтра гранул із фосфогіпсу у процесі видалення

сполук сірки із газів супроводжується розвитком сіркоокиснювальних мікроорганізмів, а отже підвищує їх метаболічну активність в процесі конверсії сульфїду в елементарну сірку.

Таким чином, технологічний процес отримання гранул, що містять іммобілізовані мікроорганізми, складається з трьох стадій:

- змішування та гомогенізація суспензії мікроорганізмів з гелеутворюючим реагентом та добавкою на основі фосфогіпсу (отримання напівфабрикату);

- гранулювання напівпродукту з порошком, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС в тарілчастому грануляторі для отримання гранул;

- витримка отриманих гранул в ємкості для підсушування гранул і затвердіння гелю в гранулах з іммобілізованими мікробними клітинами.

Фосфогіпсові відходи хімічної промисловості та зола виносу ТЕС мають дешеву сировинну базу та широку розповсюдженість. На сьогоднішній день найбільш поширеною концентрованою вторинною промисловою сировиною є багатотоннажні фосфогіпсові відходи. Але відсоток утилізації фосфогіпсу в Україні не перебільшує 10 %. Відповідно його відвали займають значні площі та безпосередньо контактують з навколишнім середовищем, що спричиняє значні масштаби забруднення. Аналогічна екологічна проблема існує при накопиченні золи виносу ТЕС в золовідвалах. Тому запропонований процес виробництва біокомпозиту сприяє зниженню техногенного навантаження на довкілля від цих відходів та впровадженню екологічно безпечної технології їх утилізації.

Спосіб одержання мінерального носія на основі фосфогіпсу захищено патентом на винахід «Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми» (Додаток С).

4.9.2 Вплив діаметру іммобілізованих гранул носія на окислення сульфїду

Результати дослідження показують, що максимальне сульфїдне окислення 98,7 % може бути досягнуто за допомогою гранул, що мають діаметр 4 мм. Гранули, що мають розмір 2–4 мм, показали кращу здатність до окислення сульфїдів в порівнянні з більш великим розміром, із діаметром 6 мм і більше. Сульфїдне окислення гранулами діаметром 1 мм, 2 мм, 4 мм і 6 мм склало 91 %, 96 %, 92 % і 81 % відповідно. На рисунку 4.19 показано, що в міру збільшення розміру гранул збільшується витік біомаси з іммобілізованого носія. Для гранул з великим розміром (6 мм) витік клітин був більший, ніж для всіх наступних з діаметром 2–4 мм [231], [261].

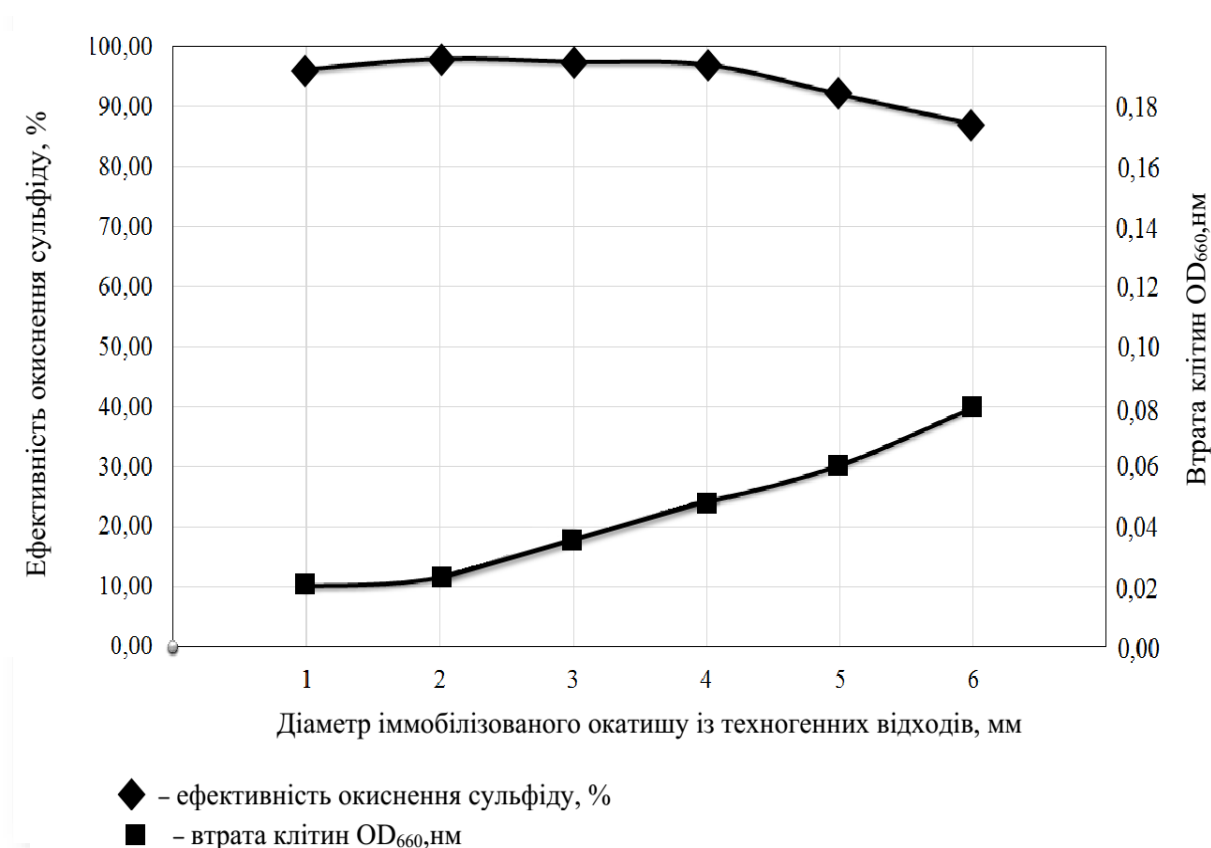


Рисунок 4.19 – Залежність між розміром гранул та сульфїдним окисненням

За результатами дослідження (рис. 4.19) були знайдені залежності, що апроксимовані рівняннями регресії [262]:

– ефективності окислення сульфїду (M_S) від діаметру гранул з техногенних відходів ($d_{\phi 2}$)

$$M_S = -0,9286 d_{\phi 2}^2 + 4,6571 d_{\phi 2} + 92,4 \quad (R^2 = 0,9872); \quad (4.12)$$

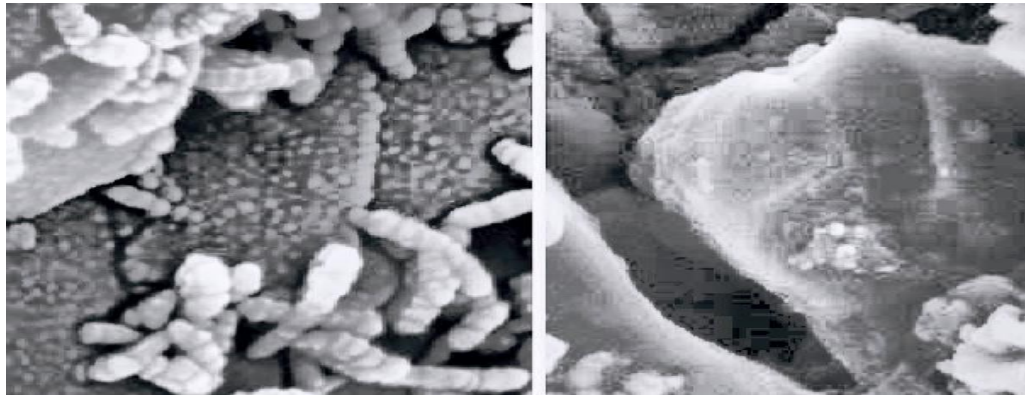
– величини втрати бактеріальних клітин (M_{OD}) від діаметра гранул з техногенних відходів ($d_{\phi 2}$)

$$M_{OD} = 0,5018 d_{\phi 2}^2 + 2,4732 d_{\phi 2} + 6,55 \quad (R^2 = 0,9831). \quad (4.13)$$

Необхідно зауважити, що показники залежності ефективності окислення сульфїду від розміру гранул з внутрішньої іммобілізованих мікроорганізмів відрізняються від показників фосфогіпсових гранул з сорбційною іммобілізацією на поверхні. Так, в цьому випадку (внутрішня іммобілізація) раціональним є вибір діаметра гранул в діапазоні від 3 мм до 4 мм. При сорбційній поверхневій іммобілізації – від 4 мм до 5 мм. Це пов'язано з різними механізмами закріплення біомаси на носіях із фосфогіпсу і зміною величини виносу продуктивної біомаси з шару носія. При цьому іммобілізований гранул розрізали в поперечному перерізі і фіксували 2 % глутаральдегідом і дегідрували в градієнтному етанолі (10–100 %). Зразок висушували і спостерігали за допомогою електронного мікроскопа (РЕМА).

У процесі окислення сульфїду відбувається втрата частини клітин з гранул, що пов'язано з виносом їх з системи з метаболітами. Втрати клітин із зразків гранул на основі матриці $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфогіпс) – альгінату не перевищують 0,08 OD_{660} і відповідно показують, що раціоналізовані умови підходять для використання гранул для сульфїдного окислення при тривалому періоді експлуатації.

Скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) використовувався для вивчення поверхневої природи іммобілізованих гранул (рис. 4.20) [262].



а)

б)

а) – видно скупчення клітин в прошарку між фосфогіпсом і альгініном носія; б) – «витік» бактеріальних клітин з шару носія

Рисунок 4.20 – Скануюча електронна мікроскопія іммобілізованих гранул для виявлення витоку клітин

Життєдіяльність хемолітоавтотрофних мікроорганізмів, що здійснюють окиснення аміаку та сполук сірки, призводить до розчинення карбонатів. Тому негативний ефект утворення карбонатної плівки може нівелюватися. Розчиненню компонентів фосфогіпсу сприяють органічні речовини мікробіологічного походження, зокрема екзополісахариди (основний компонент бактеріальних біоплівки), сидерофори та інші хелатоутворюючі сполуки, продуковані в процесі життєдіяльності мікроорганізмів.

4.9.3 Вплив часу затвердіння носія на основі техногенних відходів на окислення сульфідів

Окатиші іммобілізованих тіобактерій, приготовані на основі дигідратного фосфогіпсу, досліджували на зміну часу затвердіння : 1, 2, 4, 6 і 8 годин для стабілізації гранул і оцінки збільшення ступеня окислення

сульфідів (рис. 4.21) [232],[262]. За допомогою фотометричної абсорбції була визначена оптична щільність клітин.

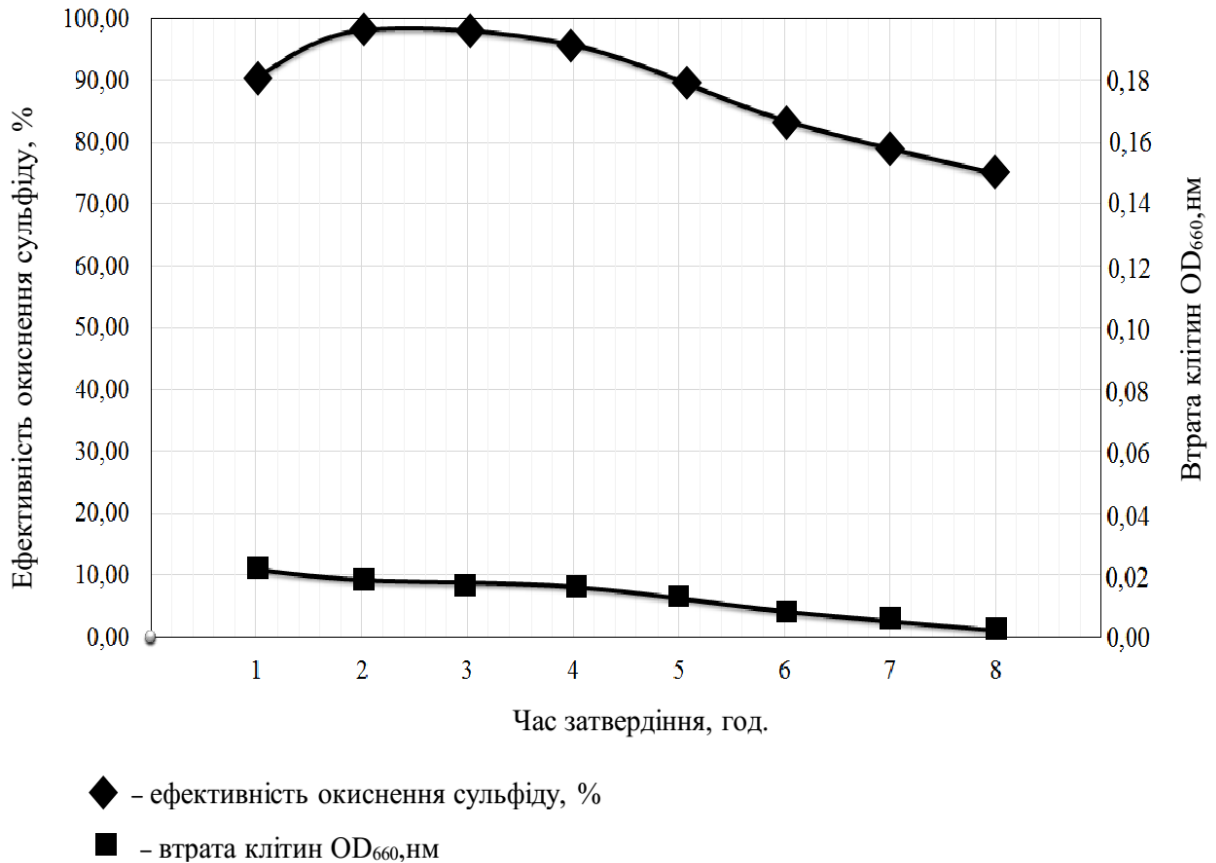


Рисунок 4.21 – Вплив часу затвердіння гранул на окиснення сульфїду

Після затвердіння протягом різних періодів часу гранули інокулювали в середовищі та інкубували при температурі 298–303 К.

За результатами дослідження (рис. 4.21) були знайдені залежності, що апроксимовані рівняннями регресії [262]:

– ефективності окислення сульфїду (M_S) від часу затвердіння (τ_3)

$$M_S = 1,125 \tau_3^3 - 16,507 \tau_3^2 + 69,682 \tau_3 + 7,98 \quad (R^2 = 0,9933); \quad (4.14)$$

– величини втрати бактеріальних клітин (M_{OD}) від часу затвердіння гранул з техногенних відходів (τ_3)

$$M_{OD} = -0,4071 \tau_3^2 + 0,7671 \tau_3 + 11,02 \quad (R^2 = 0,9882). \quad (4.15)$$

Виявлено, що раціональним є час затвердіння в діапазоні від 2 год до 4 год. Вже за 2 години досягається висока стабільність по відношенню до втрати клітин при окисленні з низьким вмістом оксидів сірки. Гранули, що отримані з 2-годинним часом затвердіння, приводили до максимального окислення сульфїду на 98 %, ніж ті, що отримані з іншим часом затвердіння. Витік клітин з окатишів зменшувався зі збільшенням часу затвердіння. За часу затвердіння 1 година і менше спостерігалась низька стабільність гранул, що призвело до раннього їх розпаду. Зі збільшенням часу затвердіння більше ніж 4 годин відбувалось збільшення вглибину гранул зони захоплення і засихання, що спричиняло повільний розвиток бактеріальної маси і ефективність окислення сульфїдів відповідно падала. Але винесення клітин було мінімальним (рис. 4.21). Так, сульфїдне окиснення гранулами, що отримані з часом затвердіння 1 год, 2 год, 4 год, 6 год і 8 год, становило 96,0 %, 98,7 %, 95,7 %, 83,4 % і 75,0 % відповідно для систем очищення біогазу з концентрацією сірководню 850 ppm [262].

Отже, для розроблення стабільних гранул на основі фосфогіпсу з внутрішнім прошарком іммобілізованої біомаси і підвищення ефективності сульфїдного окислення достатньо часу затвердіння 2 години.

Висновки до розділу 4

1. Розроблено еколого-синергетичний підхід щодо процесів утилізації фосфогіпсу в біосорбційних системах захисту компонентів довкілля з інтеграцією окремих технологічних рішень очищення компонентів гідросфери, атмосферного повітря та ремедіації забруднених ґрунтів. Цей взаємозв'язок виявляється у суміжних сферах використання мінеральних носіїв із фосфогіпсу та продуктів на його основі.

2. Розроблена інтегрована схема взаємодії процесів конверсії фосфогіпсу в різних технологічних рішеннях із елементами природних середовищ з урахуванням еколого-синергетичних механізмів для оцінювання ефективності використання фосфогіпсу як мінерального субстрату різними групами мікроорганізмів в технологіях захисту НС.

3. Сформовано групи біогенних композитів, що містять фосфогіпс або продукти його трансформації, зокрема:

- органо-мінеральні композити на основі дигідратного фосфогіпсу та мулових осадів, що отримано в процесі їх сумісної анаеробної стабілізації в умовах сульфатредукції;

- модифіковані добавками (вапном та біоактивною сіллю) гранули дигідратного фосфогіпсу, які можуть бути використані як мінеральний носій для мікроорганізмів в різних біотехнологічних рішеннях захисту НС;

- власне біонеорганічні системи, що мають мінеральну основу – дигідратний фосфогіпс із напиленням з інших техногенних відходів (золи виносу ТЕС) та містять асоціацію необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів залежно від напрямку використання.

4. На основі положень екологічної безпеки розроблені еколого-синергетичні моделі впливу фосфогіпса як вторинної сировини на довкілля у традиційних сферах його використання і в технологіях захисту НС за умови синергійної дії різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів-деструкторів забруднюючих речовин, що дозволяє визначити напрями мінімізації негативного впливу фосфогіпсу на екосистемні компоненти.

5. Науково-теоретично обґрунтовано, що використання модифікованих гранул фосфогіпсу сприяє стабільному функціонуванню біохімічних систем та нівелює необхідність введення додаткових поживних речовин та реагентів, що дозволить підвищити ефективність роботи біохімічних технологій захисту НС. Модифіковані гранули фосфогіпсу є джерелом потрібних макро- і мікроелементів та здійснюють синергетичний ефект на розвиток потрібних еколого-трофічних груп біологічних об'єктів.

6. Експериментально визначено вплив компонентів та властивостей модифікованих гранул фосфогіпсу на рівень біохімічної активності іммобілізованих тіобактерій та обґрунтовано доцільність їх використання для очищення газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря. Встановлено, що для досягнення необхідних еколого-біохімічних та фізико-хімічних властивостей під час формування модифікованих гранул фосфогіпсу необхідно забезпечувати такі рівні значень параметрів:

- підтримка вологості в межах 32 %, у результаті чого утворюються найбільш оптимальні варіанти гранул із діаметром 4–5 мм;
- додавання гідратного вапна в кількості 5 % від маси фосфогіпсу, що сприяє збільшенню гідрофобності гранул;
- час окатування становить 15 хвилин із подальшим підсушуванням готових гранул до вологості 10 % для підвищення їх міцності;
- додавання 3 мас. % біоактивної солі ($MnSO_4$) дозволяє забезпечити додаткове надходження необхідних для розвитку бактеріальної культури поживних речовин та незначно впливає на тривалість зміцнення гранул.

7. У процесі розвитку матриксу бактерій на модифікованих гранулах фосфогіпсу спостерігається ряд еколого-синергетичних ефектів під час біохімічних перетворень:

- самоорганізація та саморозвиток на поверхні гранул стійкої біоплівки необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів;
- автокаталітичні процеси проникнення бактеріального матриксу через тонкі пори углиб модифікованих гранул фосфогіпсу, де клітини піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів гранул та «зростаються» з ними, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок»;
- відбувається самодовільне розшарування мікробних груп із розвитком зони факультативного аеробіозу й анаеробіозу у внутрішньому біоактивному шарі гранул;
- розширюється поверхня контакту бактерій із газоводяним потоком, при цьому гранули із фосфогіпсу характеризується невисокою пористістю,

що сприяє зменшенню адсорбції усередину гранул продуктів життєдіяльності мікроорганізмів та мінімізує винесення активної маси сульфідокиснювальних бактерій із біофільтра під час промивання завантаження із відведенням метаболітів.

8. У процесі дослідження виділена активна асоціація сіркоокиснювальних бактерій, яка може використовуватися як інокулянт для процесів газоочищення сірковмісних газів в аеробному біофільтрі із гранульованим завантаженням із фосфогіпсу.

9. Розроблено спосіб іммобілізації мікроорганізмів у масі носія на основі техногенних відходів, що включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у гелеутворюючому реагенті з додаванням фосфогіпсу для отримання гранул із модифікованою поверхнею, при вихідному співвідношенні компонентів, масових часток:

- суспензія мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи 10–15;
- 3–5 % розчин альгінату натрію 3–5;
- фосфогіпс 11–20;
- порошок, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС 7–10, потім отримані гранули сушать протягом двох годин при температурі 298–303 К.

10. Визначено вплив часу зміцнення та діаметру іммобілізованих гранул на окиснення сульфідів. Встановлено, що сульфідне окиснення окатишами діаметром 1, 2, 4 і 6 мм склало 91 %, 96 %, 92 % і 81 % відповідно. У міру збільшення розміру гранул збільшується витік біомаси з іммобілізованого носія. Для окатишів з великим розміром (6 мм) витік клітин був більший, ніж для всіх наступних окатишів з діаметром 2–4 мм. Для формування стабільних гранул на основі фосфогіпсу з внутрішнім прошарком іммобілізованої біомаси і підвищення ефективності сульфідного окиснення час затвердіння повинен становити не менше ніж 2 години.

РОЗДІЛ 5

ЕКОЛОГО-СИНЕРГЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИКОРИСТАННІ ЗАВАНТАЖЕННЯ ІЗ ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ

5.1 Постановка проблеми

Завдання зниження техногенного навантаження на довкілля від відходів хімічної промисловості пов'язані з комплексним еколого-технологічним об'єктом дослідження, процесами його функціонування і взаємодії з довкіллям нелінійного виду. Одним з прикладів практичного застосування такого підходу щодо захисту НС є використання фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря, а саме в системах біохімічного очищення газових потоків від газоподібних сполук сірки, вуглекислого газу і азотовмісних сполук газових викидів.

Дослідження процесів газоочищення з іммобілізацією мікроорганізмів на мінеральному носії, що виготовлений на основі фосфогіпсу, пов'язані з виявленням і урахуванням самоорганізаційних механізмів, які є складовою частиною еколого-синергетичних закономірностей видалення сполук сірки із газів.

Іммобілізація мікроорганізмів на носії, який виконує протекторну функцію для захисту біооб'єктів від токсичних компонентів забрудненого середовища і продуктів власне їх метаболізму, сприяє формуванню стійкої мікробної асоціації та підвищенню ефективності процесу газоочищення. Використання завантаження на основі модифікованих гранул фосфогіпсу сприяє стабільній роботі біореактора в процесі очищення сірковмісних газів, нівелює необхідність введення до системи додаткових доз поживних речовин та дозволяє знизити рівень техногенного навантаження від місць складування фосфогіпсу [260].

У процесі утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря утворюється вторинний органо-мінеральний продукт у вигляді біосірки, який має такі цінні еколого-агрохімічні характеристики:

- достатній рівень розчинності, що дозволяє використовувати його як легкозасвоюваний компонент ґрунтових добрив;
- м'яка фунгіцидна дія, що позитивно для позакореневого удобрення рослин з одночасним захистом їх від грибкових уражень.

5.2 Дослідження процесу очищення газового потоку з використанням фосфогіпсу в технології захисту атмосферного повітря

Для досягнення максимальної ефективності очищення ($E\Phi O$) газових потоків у системах біодесульфуризації з використанням завантаження із фосфогіпсу встановлені такі оптимальні технологічні фізико-хімічні параметри ведення процесу:

- час контакту сірковмісних газових потоків із завантаженням з фосфогіпсу;
- величина рН середовища фільтрації газового потоку;
- витрати завантаження із фосфогіпсу та доза дозавантаження із фосфогіпсу;
- періодичність промивання системи та тривалість вимивання біосірки.

Завдання проведення експериментів полягає у визначенні екстремумів функції $E\Phi O$ в області змінних параметрів процесу газоочищення $X(f)$ у відповідності до загальної формули розрахунку функції екоефективності (4.2) у розділі 4.

У якості критерію оцінки якості перебігу процесів очищення прийнято максимальне значення функції $E\Phi O$, що відповідає практично всьому за обсягом видаленню сірководню з газового потоку. У серії експериментів проводилося варіювання значень фізико-хімічних параметрів процесу біохімічного очищення газових потоків (факторів X^*_1 , X^*_3 , X^{**}_3) з метою

оптимізації процесу очищення для більш ефективного видалення сполук сірки. Досліджено вплив факторів X_3^* , X_3^{**} та X_4^* на величину втрати завантаження із фосфогіпсу $M(Y_2)$ у процесі роботи біофільтру, що визначалась як відсоток від загального об'єму модифікованих гранул, внесених початково в простір біореактора. Це дозволило здійснити визначення оптимальної дози модифікованих гранул фосфогіпсу для підтримки високої ефективності процесу газоочищення. У результаті дослідних робіт встановлена залежність концентрації біосірки ($M(Y_3)$), яка видаляється з біофільтру при очищенні газових потоків, від часу промивки біофільтру (X_5^*) при різних значеннях рН системи (X_2^*).

Планування експерименту наукового дослідження передбачало двох рівневе варіювання – максимальні результати (+1) і мінімальні значення (-1). Кодоване позначення змінних наведено у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Перехід від натуральних змінних до кодованих

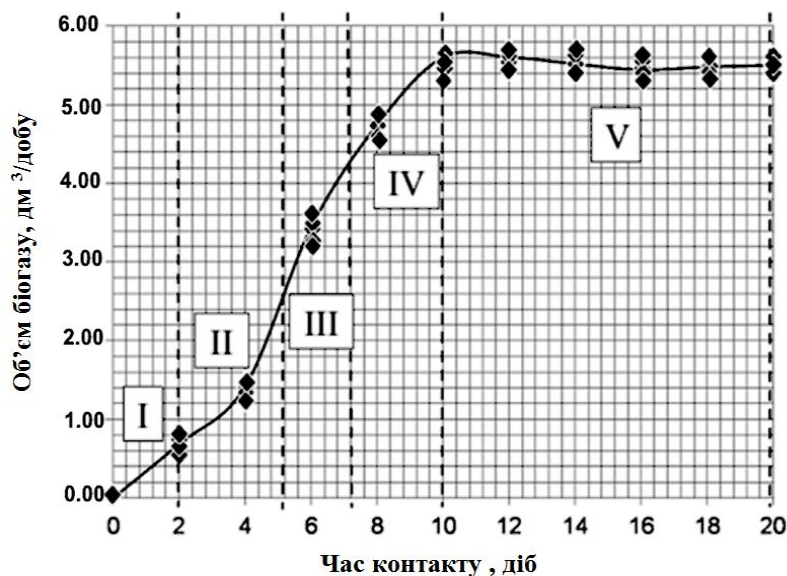
Фактори		Інтервал варіювання, Δ	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
Натуральне позначення	Кодоване позначення				
1	2	3	4	5	6
Час контакту, год.	X_1^*	0,5	0,5	1,5	2,5
	X_1^{**}	1	5	10	15
рН, од.	X_2^*	0,5	4,0	5,5	6,5
Концентрація сірководню у біогазі, ppm	X_3^*	150	25 0	550	850
Концентрація сірководню у газовій суміші, %	X_3^{**}	10	10	20	30
Періодичність вимивання біосірки із завантаження з фосфогіпсу, діб	X_4^*	10	25	45	65
Тривалість вимивання біосірки, год.	X_5^*	0,5	0,5	1	1,5

Математична обробка результатів експериментів проводилася за допомогою пакета програми Microsoft Office Excel та Statistica 12.0 (ліцензовані).

Результати визначення наведених вище параметрів (EFO , $M(Y_2)$, $M(Y_3)$) залежно від різних факторів (X^*_1 – X^*_5 , X^{**}_1 , X^{**}_3) наведені в додатках У та Ф.

5.2.1 Дослідження фізико-хімічних параметрів біодесульфуризації біогазу з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Для стабілізації виходу очищеного біогазу на достатньо високому рівні (5,6–5,4 дм³/добу) із біофільтра, завантаженого фосфогіпсом, проведені дослідження щодо встановлення оптимальних фізико-хімічних параметрів анаеробної ферментації мулових осадів на стадії стаціонарного розвитку метаногенної асоціації мікроорганізмів (рис. 5.1).



I – індукційний період; II – експоненціальна фаза; III – фаза лінійного розвитку; IV – фаза уповільненого зростання; V – стаціонарна фаза

Рисунок 5.1 – Кінетика утворення біогазу при анаеробній ферментації з фазовим розвитком метаногенної асоціації мікроорганізмів

Швидкість вхідного газового потоку при очищенні в аеробному блоці в середньому дорівнювала $0,23 \text{ дм}^3/\text{год}$, під час проходження через шар модифікованих гранул фосфогіпсу швидкість потоку зменшувалась до $0,172 \text{ дм}^3/\text{год}$.

У біофільтрі безперервно підтримувалось зрошення модифікованих гранул фосфогіпсу та газового потоку водою, що сприяло розчиненню сірководню та інших домішок і дифузії їх у водневу плівку, яка утворювалась на поверхні гранул, з подальшим біоокисненням у біоплівці. Метан виходив із системи в безперервному режимі [202], [263].

Питома продуктивність установки вимірювалась відношенням об'єму газового потоку, що проходив через неї за 1 годину, до загального об'єму установки.

Значення концентрації сірководню в біогазі корегувалося в діапазоні від 250 ppm до 850 ppm завдяки внесенню сірковмісної добавки для інтенсифікації розвитку сульфатредукторів, що виділяють біогенний сірководень. У той же час загальна частка метану під час анаеробної стабілізації МО разом із фосфогіпсом становила неменше ніж 55 % від об'єму газової фази.

Вплив таких змінних, як час контакту (X_1^*) і значення рН (X_2^*) на EFO біогазу від сірководню апроксимується рівняннями регресії, вигляд яких залежить від концентрацій сірководню в ppm [180]:

– вміст сірководню 250 ppm біогазу

$$EFO = -516,319 + 143,465X_1^* + 186,53X_2^* - 37,65X_1^{*2} - 2,28X_1^*X_2^* - 17,451X_2^{*2}; \quad (5.1)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить 0,9575, стандартна похибка оцінювання – 0,1910;

– вміст сірководню 400 ppm

$$E\Phi O = -517,36 + 144,664X_1^* + 185,178X_2^* - 37,8X_1^{*2} - 2,61X_1^*X_2^* - 17,293X_2^{*2}; \quad (5.2)$$

коефіцієнт детермінації становить 0,9681, стандартна похибка оцінювання – 0,1950;

– вміст сірководню 550 ppm

$$E\Phi O = -549,586 + 110,162X_1^* + 207,892X_2^* - 33,217X_1^{*2} - 1,548X_1^*X_2^* - 20,064X_2^{*2}; \quad (5.3)$$

коефіцієнт детермінації становить 0,9624, стандартна похибка оцінювання – 0,1978;

– вміст сірководню 700 ppm

$$E\Phi O = -510,382 + 136,189X_1^* + 179,333X_2^* - 31,3X_1^{*2} - 3,716X_1^*X_2^* - 16,262X_2^{*2}; \quad (5.4)$$

коефіцієнт детермінації становить 0,9635, стандартна похибка оцінювання – 0,1970;

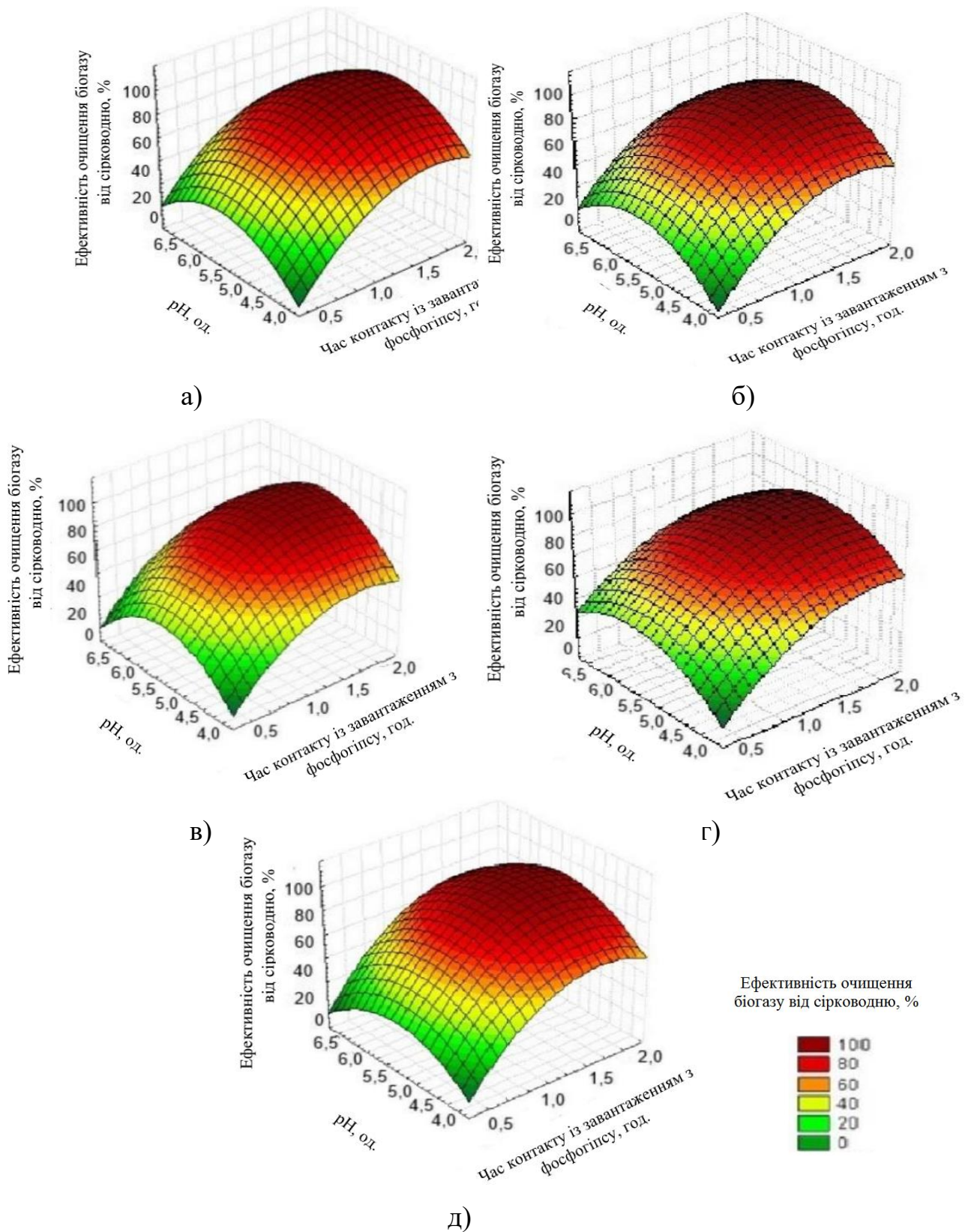
– вміст сірководню 850 ppm

$$E\Phi O = -423,038 + 126,762X_1^* + 153,804X_2^* - 40,15X_1^{*2} - 2,509X_1^*X_2^* - 14,925X_2^{*2}; \quad (5.5)$$

коефіцієнт детермінації становить 0,9515, стандартна похибка оцінювання – 0,2130.

При збільшенні часу контакту (X_1^*) газової суміші на біофільтрі зростає ефективність конверсії сірководню відповідно до регресійних рівнянь (5.3–5.5) (рис 5.2) і досягається більш високий ступінь очищення протягом 1,5 годин.

При очищенні відхідних газів до нормативно обґрунтованих концентрацій сірководню (ГН 2.1.6.1338-03) або інших сірчистих сполук, час контакту можна скоротити до 1,0 год залежно від початкової концентрації забруднюючої речовини.



а) – 250 ppm; б) – 400 ppm; в) – 550 ppm; г) – 700 ppm; д) – 850 ppm

Рисунок 5.2 – Залежність ефективності очищення біогазу від часу контакту (X^*_1) газо-рідинної фази й рН розчину (X^*_2) на біофільтрі при різних домішках сірководню

Найменша ефективність очищення біогазу спостерігається при значеннях рН = 6,5 і в середньому становить 68 % при вмісті сірководню 850 ppm від об'єму газового потоку.

У процесі біологічного газоочищення величина рН водного розчину змінюється до значень ближчих до нейтрального середовища, а саме від 4 до 6,5, що є сприятливим для розвитку ацидофільних груп мікроорганізмів. Для інтенсифікації процесу окиснення сульфїду до елементарної сірки, відповідно до зазначених особливостей, використовують іммобілізовану на модифікованих гранулах фосфогіпсу ацидофільну асоціацію видів тіобацил – *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*.

У встановленому діапазоні рН (4,0–6,5) ефективного очищення від H_2S при початковому вмісті 850 ppm відбуваються зміни у метаболізмі *Thiobacillus sp.*, динаміці нарощування біомаси бактеріями.

Величина ЕФО від H_2S збільшується при зростанні рН тільки в інтервалі значень рН від 4,5 до 5,5, надалі до величини рН = 6,5 вона становить лише 68,20 % за умов контакту 2 години (рис. 5.3), що і є найбільш досяжним значенням для ЕФО біогазу.

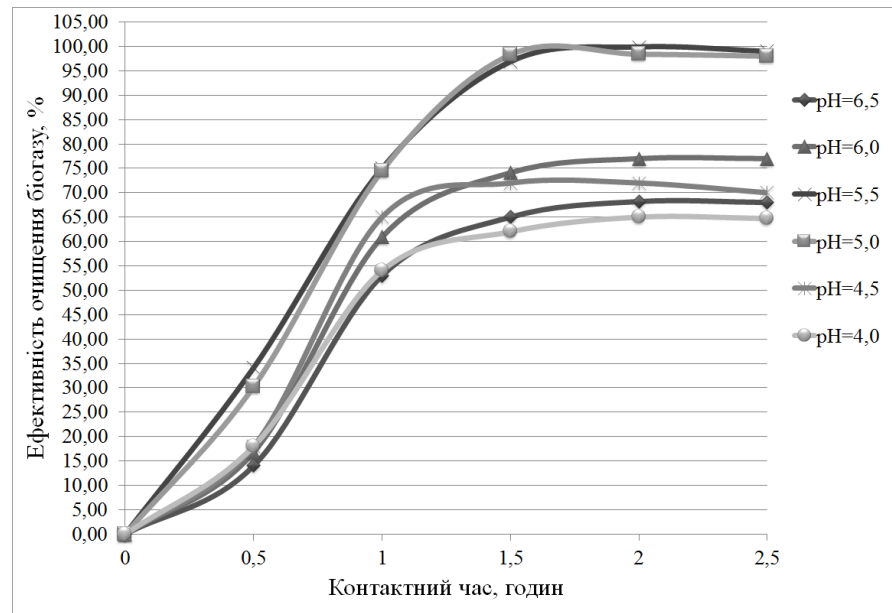
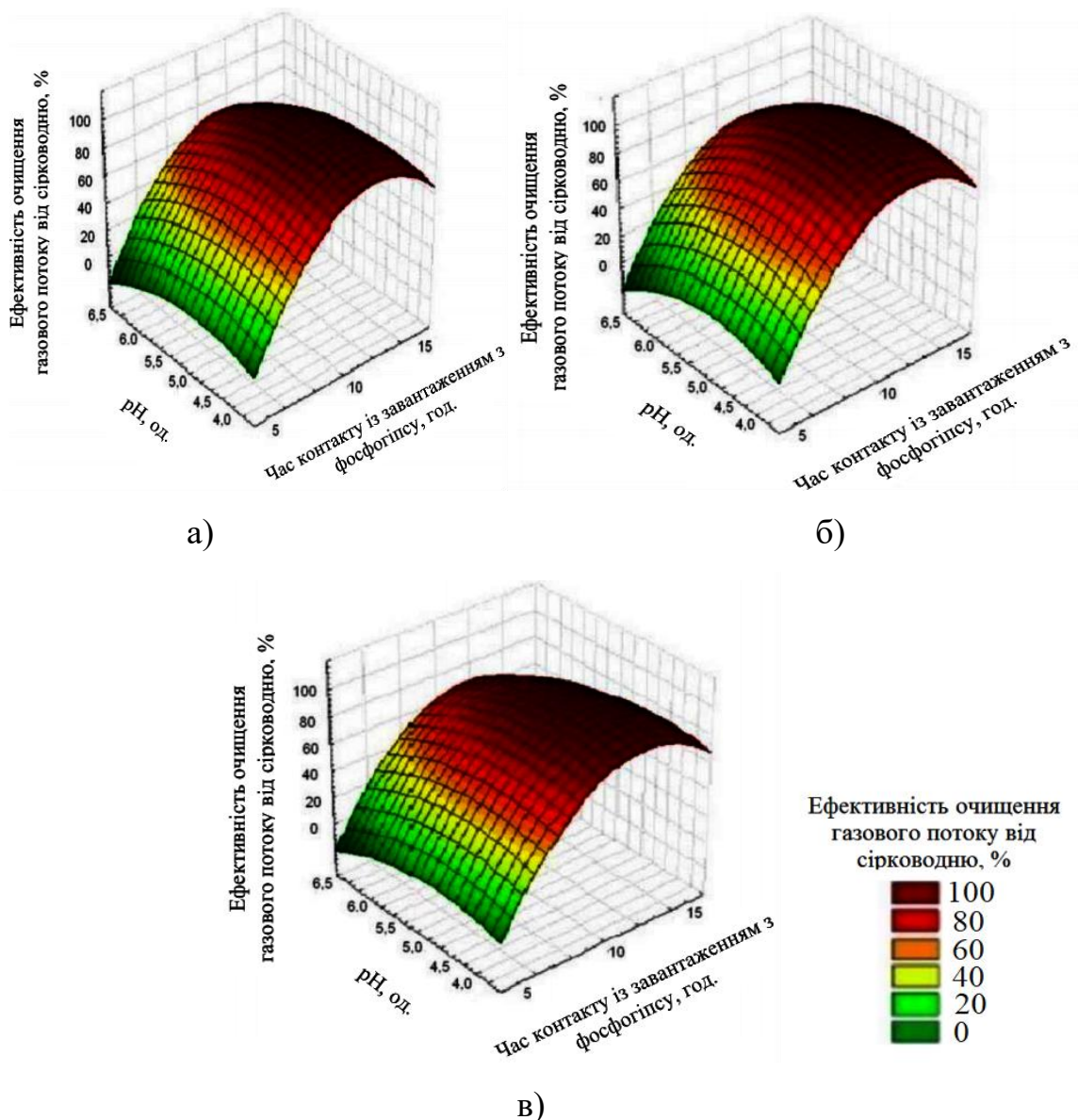


Рисунок 5.3 – Залежність ефективності очищення біогазу від сірководню при завантаженні фосфогіпсу від часу контакту

Максимальний ступінь видалення H_2S становить 99,9 % при $\text{pH} = 5,0$ і часі контакту 1,5 години, а ріст бактерій досягає $3,9 \cdot 10^{10}$ КУО/Г [6].

При визначенні оптимальних комбінацій таких факторів, як час контакту (X^*_1) і значення pH (X^*_2), графічно визначено залежності варіювання значень pH у діапазоні від 4,0 до 6,5 з інтервалом 0,5 од. при вмісті сірководню в газовій суміші 20 % відповідно до проведених серій експериментів (рис. 5.4).



а) – 10 % від заг. об'єму; б) – 20 % від заг. об'єму; в) – 30 % від заг. об'єму

Рисунок 5.4 – Залежність ефективності очищення газового потоку від часу контакту (X^*_1) газової суміші й pH розчину в біофільтрі (X^*_2) при різному вмісті сірководню у газовій суміші

Отже, оптимальним для розвитку ацидофільної асоціації видів тіобацил є значення рН у межах від 5,0 до 5,5 при часі контакту не менше 1 години, що і відповідає максимальному значенню EFO .

Вплив часу контакту (X^*_1) і значення рН (X^*_2) на EFO газового потоку від сірководню апроксимується рівняннями регресії для різних концентрацій сірководню в газовій суміші [198]:

– вміст сірководню 30 % від загального об'єму газової суміші

$$EFO = -360,45 + 36,05X^*_1 + 102,55X^*_2 - 1,46X^{*2}_1 - 0,251X^*_1X^*_2 - 10,38X^{*2}_2; \quad (5.6)$$

для якого коефіцієнт детермінації склав 0,9678, стандартна похибка оцінювання – 0,1780;

– вміст сірководню 20%

$$EFO = -310,83 + 36,95X^*_1 + 80,11X^*_2 - 1,52X^{*2}_1 - 0,231X^*_1X^*_2 - 8,15X^{*2}_2; \quad (5.7)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить 0,9641, стандартна похибка оцінювання – 0,1920;

– вміст сірководню 10%

$$EFO = -279,17 + 35,59X^*_1 + 69,47X^*_2 - 1,44X^{*2}_1 - 0,216X^*_1X^*_2 - 7,17X^{*2}_2. \quad (5.8)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить 0,9745, стандартна похибка оцінювання – 0,1890.

Зі збільшенням часу контакту (X^*_1) газової суміші в просторі біофільтра відзначено зростання ефективності конверсії сірководню, що відповідає умовам (5.6 – 5.8) з первісною лагфазою протягом 5 перших годин (рис. 5.4) і стабілізацією оптимальної ефективності очищення газового потоку від сірководню на 10 – 12 годин.

Низький рівень ефективності очищення газового потоку від сірководню відбувається при значеннях рН = 6,5 і в середньому становить 65 % за умови його вмісту 30 % від об'єму газового потоку.

Високий ступінь ефективного біоочищення (99,8 %) газоподібної суміші досягається при концентрації в ньому сірководню 10 % при рН = 5,0 і часу контакту газоподібної фази в біофільтрі 10 годин (рис. 5.4). Зі збільшенням вмісту H_2S до 30 % ефективність очищення газового потоку знижується до 97,6 % при інших однакових умовах.

Для оптимального розвитку ацидофільної асоціації видів сіркобактерій значення рН повинне перебувати в межах від 4,5 до 5,0 (рис. 5.5 і 5.6). Відповідно до отриманих експериментальних даних протягом перших п'яти годин бактерії адаптуються до умов середовища біофільтра (лагфаза), починають поступово поглинати сірководень, перетворюючи його на сірку (ефективність очищення газового потоку від H_2S до 30 %) (див. рис. 5.6).

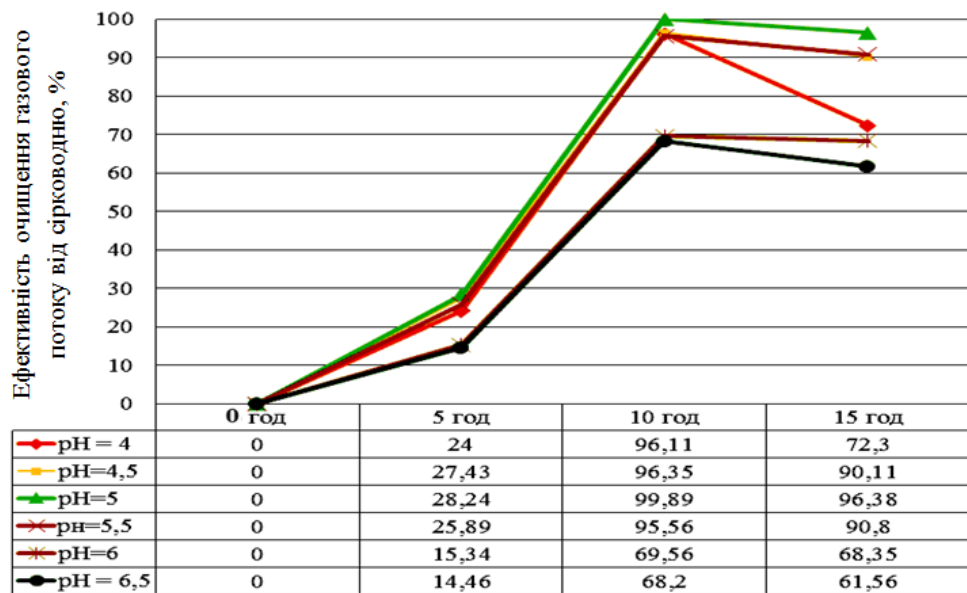
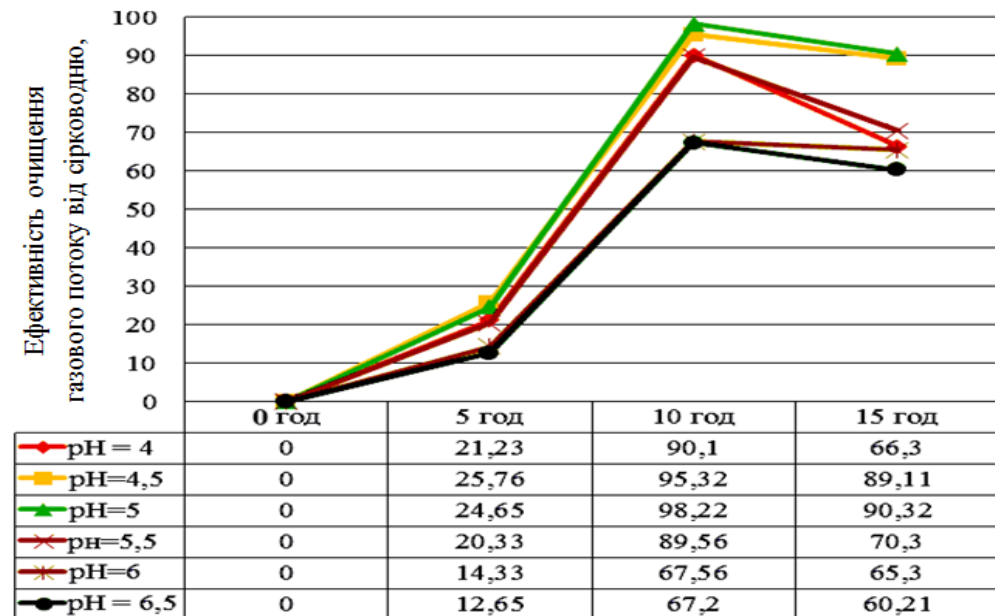


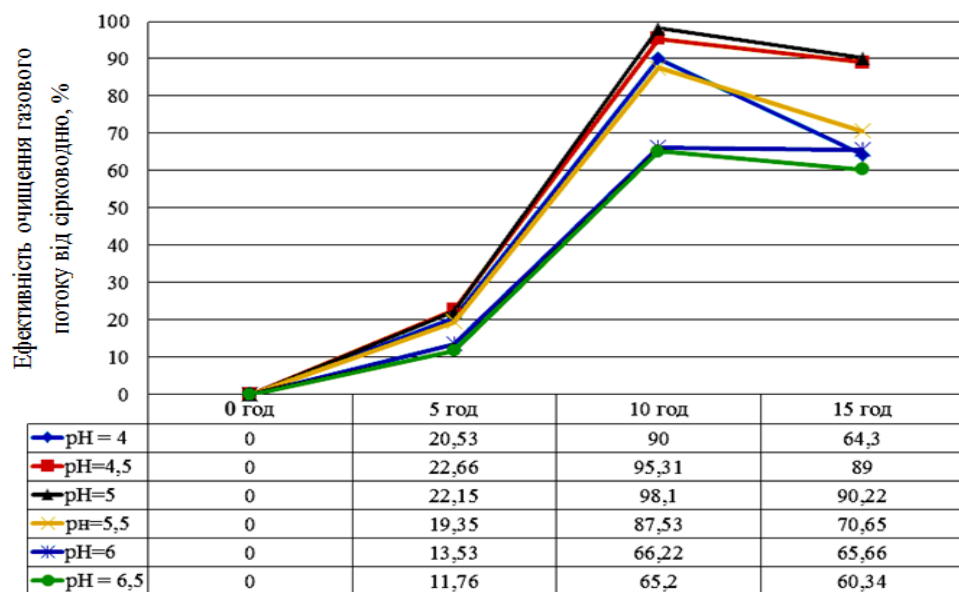
Рисунок 5.5 – Залежність ефективності очищення газового потоку в біофільтрі від часу контакту при різних значеннях рН ($C_{H_2S} = 10\%$ об.)

Наступні 5 годин відбувається нарощування біомаси на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу з утворенням стійкої біоплівки, яка

збільшується завдяки зростанню споживання бактеріями речовин і енергії, що сприяє максимально ефективному очищенню газового потоку (97,0–99,8 %) [198].



а)



б)

а) – концентрація сполук сірки 10 % від об'єму газової суміші;

б) – концентрація сполук сірки 20 % від об'єму газової суміші

Рисунок 5.6 – Залежність ефективності очищення від сірководню газового потоку в біофільтрі від часу контакту при різних значеннях рН

Зниження ефективності очищення газового потоку до 93–87 % після перебування в біофільтрі газової суміші 10 годин пояснюється нагромадженням метаболітів у вигляді сірки на поверхні самих бактеріальних клітин і мінеральному субстраті (модифікованих гранулах фосфогіпсу), що спричиняє зниження показників газоочищення.

5.2.2 Дослідження показників залежності об'єму завантаження фосфогіпсу від динаміки утворення біосірки та виведення її із системи

За отриманими результатами практичних досліджень на біофільтрі встановлено, що при біотрансформації частина мінерального носія із дигідратного фосфогіпсу використовується в метаболізмі тіобактерій. У процесі біоокиснення сполук сірки відбувається накопичення біосірки на поверхні завантаженого фосфогіпсу, яку потім видаляють із системи з промивною водою. Відповідним чином ці два процеси контролюють режим і обсяги завантаження фосфогіпсу в біофільтр [241].

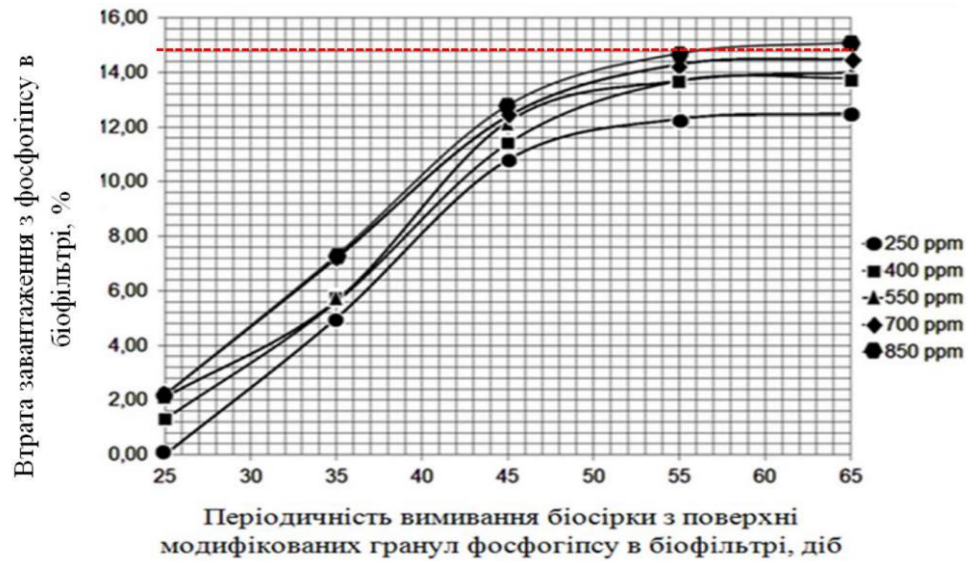
Скорочення обсягів завантаження фосфогіпсу в біофільтр спричиняє зменшення кількості життєдіяльних клітин бактеріального матриксу, і в наслідок цього знижується *ЕФО* газової суміші. Експериментальні дослідження динаміки роботи біофільтру (рис. 5.7) дозволили визначитися з величиною дози дозавантаження нової партії модифікованих гранул фосфогіпсу, що відповідає такому співвідношенню:

$$D_{ГФ} = \frac{V_i}{V_0} \cdot 100\%, \quad (5.9)$$

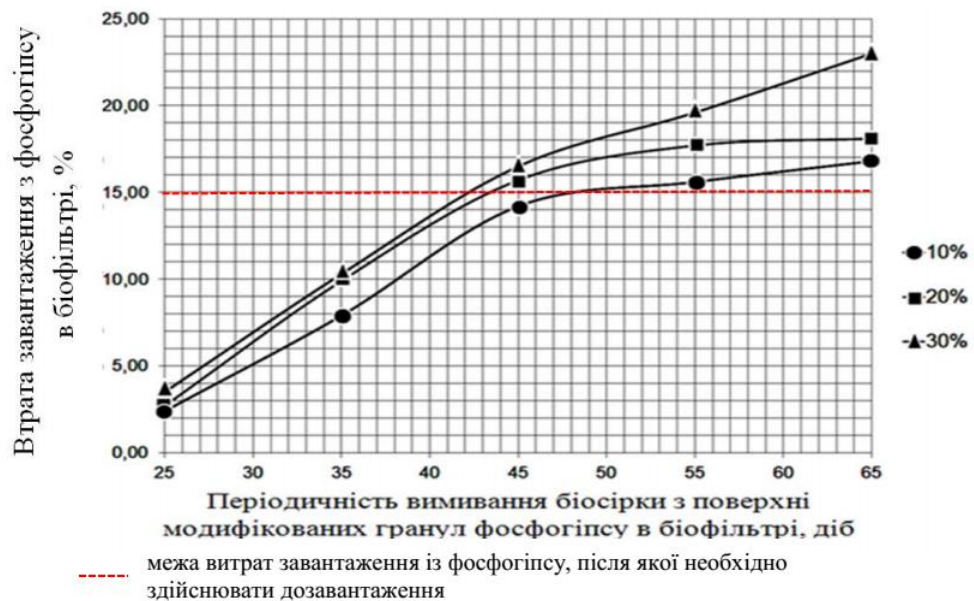
де $D_{ГФ}$ – доза дозавантаження нової партії модифікованих гранул фосфогіпсу, %;

V_i – об'єм модифікованих гранул фосфогіпсу на i -й момент часу, г/дм³ біофільтра;

V_0 – об'єм початкового завантаження фосфогіпсу, г/дм³ біофільтра (у розрахунку 70 % від об'єму біофільтра).



а)



б)

а) – біогаз із концентрацією сірководню від 250 ppm до 850 ppm;

б) – газова суміш визначеного складу із високою концентрацією сірководню

Рисунок 5.7 – Залежність величини втрати завантаження фосфогіпсу від періодичності вимивання біосірки

Отже, за результатами дослідів на біофільтрі втрати гранул фосфогіпсу на 55 добу стабілізувалися на рівні 12–15 % від загального об'єму його завантаження та остаточно зупинялися на 60 добу та 65 добу і становили відповідно 13–16 % (рис. 5.7, а). При очищенні газової суміші з високим вмістом сполук сірки (рис. 5.7, б) у процесі вимивання біосірки втрати завантаження фосфогіпсу дорівнювали від 12 % до 16 % вже на 45 добу. За умови збільшення кількості періодів вимивання біосірки із системи посилювалась тенденція щодо зменшення об'єму фосфогіпсового завантаження для очищення біогазу.

Для підтримання високих показників газоочищення (більше ніж 90 %) системні втрати гранул фосфогіпсу не перевищували 15 % після 65 доби роботи системи.

Втрати завантаження із фосфогіпсу ($M(Y_2)$) при збільшенні часу роботи установки з проходженням відповідно більшої кількості вимивань біосірки, а отже часу між періодами її вимиванням з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу (X_4^*) відповідає поліноміальній функції та апроксимується рівнянням регресії:

$$M(Y_2) = -1,19 \cdot X_4^{*2} + 27 \cdot X_4^* - 110,84 \quad (R^2 = 0,9838). \quad (5.10)$$

При знаходженні оптимального поєднання таких факторів, як час між періодами вимиванням біосірки з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу (X_4^*) та різні концентрації сірководню в газовому потоці (X_3^* , X_3^{**}), виходили із динаміки зниження початкового об'єму завантаження (рис. 5.8 та 5.9).

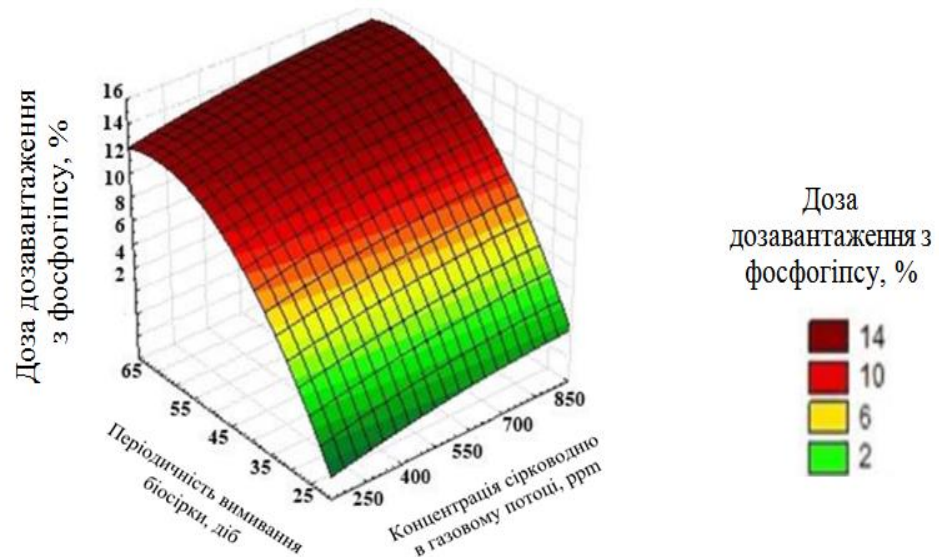


Рисунок 5.8 – Динаміка зміни об'єму завантаження фосфогіпсу в стандартні системи біодесульфуризації відповідно до часу між періодами вимивання біосірки та концентрації сірководню в біогазі

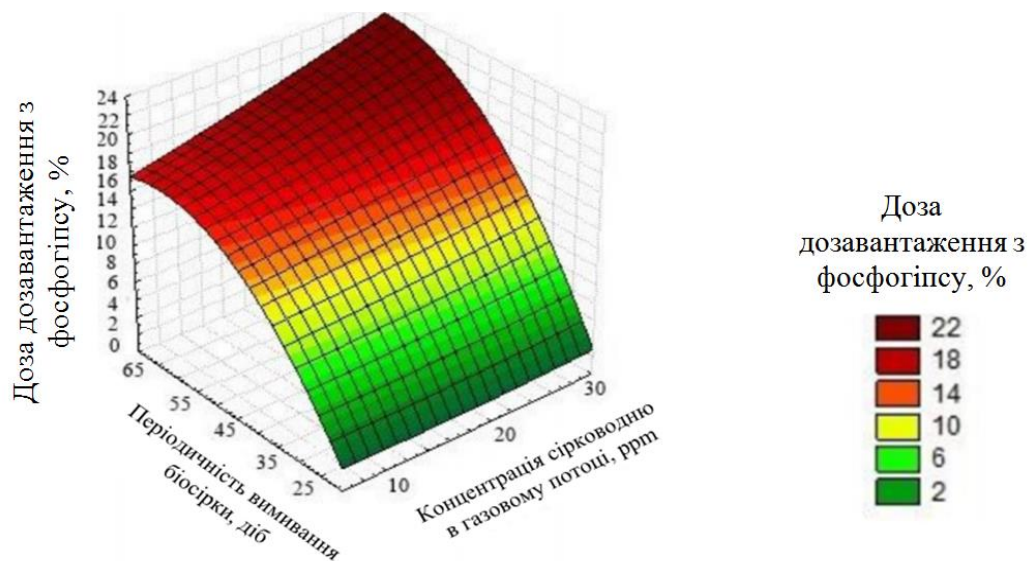


Рисунок 5.9 – Динаміка зміни об'єму завантаження із фосфогіпсу для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації відповідно до часу між періодами вимивання біосірки та концентрації сірководню в газовому потоці

На остаточне визначення дози завантаження модифікованих гранул фосфогіпсу впливає стабільність процесу на робочій поверхні біофільтру, що залежить від рівня розвитку бактеріального матриксу та площі завантаження.

За одержаними результатами дослідження (рис. 5.8 та 5.9), впливу факторів X_3^* , X_3^{**} , X_4^* на величину втрати завантаження фосфогіпсу в біофільтрі апроксимується такими рівняннями регресії [246]:

– для стандартних систем біодесульфуризації

$$M(Y_2) = -19,162 + 2,091 \cdot X_3^* + 0,08 \cdot X_4^* - 0,361 \cdot X_3^{*2}, \quad (5.11)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить $R^2=0,9586$, стандартна похибка оцінювання – 0,4103;

– для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації

$$M(Y_2) = -20,6686 - 0,1695 \cdot X_3^{**} + 1,1676 \cdot X_4^* + 0,016 \cdot X_3^{**2} + 0,059 \cdot X_3^{**} \cdot X_4^* - 0,097 \cdot X_4^{*2}, \quad (5.12)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить $R^2=0,9672$; стандартна похибка оцінювання – 0,3811.

Остаточо відзначено, що при зростанні концентрації сірководню у біогазі необхідно збільшувати дозу дозавантаження модифікованих гранул фосфогіпсу.

Так, при $H_2S=250$ ppm втрати завантаженого фосфогіпсу на 25 добу дорівнювали 0,1 %, що свідчить про невисокі темпи метаболічної активності сіркоокиснюючих бактерій з максимумом на 65 добу (13,80 %) (рис. 5.8).

При вмісті $H_2S=850$ ppm відсоток втрати завантаження модифікованих гранул фосфогіпсу від загального об'єму на 25 добу становили 2,2 % з подальшим збільшенням втрат до 14,7 % на 55 добу і максимумом змін на 65 добу (15,10 %).

При дослідженні процесу біохімічного очищення газових потоків із високим вмістом сірководню (від 10 % до 30 %) спостерігалось подальше зменшення об'єму завантаження з фосфогіпсу біофільтру при однаковій періодичності вимивання біосірки із системи.

Так, при вмісті в газовій суміші 10 % об. сірководню втрати завантаженого фосфогіпсу становили 14,20 % від загального об'єму завантаження на 45 добу, при вмісті H_2S 20–15,70 %, а при вмісті H_2S 30 – 16,50 % за однаковий відрізок часу спостерігалось зменшення об'єму модифікованих гранул фосфогіпсу до 23 % від їх початкового об'єму в біофільтрі (рис. 5.7).

За результатами досліджень газових потоків з високим вмістом сірководню відзначено відсутність тенденції до зниження ефективності біохімічного очищення газових потоків при початковій величині зменшення завантаження з фосфогіпсу на 1 %.

При втратах модифікованих гранул фосфогіпсу на 9 % від загального об'єму завантаження спостерігалось незначне зниження ефективності процесу газоочищення, що становило 1,2–2,0 %. У цілому система стабільно працює до граничного значення втрат 12 % від початкового об'єму завантажених модифікованих гранул фосфогіпсу. Подальше зменшення об'єму модифікованих гранул фосфогіпсу в межах 13,5–15 % призводило до падіння ефективності газоочищення до 10 % для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації [246]. Такий ефект є наслідком зниження концентрації біогенних сполук, які утворюються внаслідок біотрансформації фосфогіпсу і необхідні для розвитку тіобактерій, і зменшення об'ємної частки модифікованих гранул фосфогіпсу в біофільтрі. Величина *ЕФО* біогазу затримувалась на значенні в середньому 94,5 % (рис. 5.10 і Додаток Ф).

5.2.3 Дослідження впливу величини втрати об'єму завантаження фосфогіпсу на ефективність газоочищення

За відзначеними закономірностями перебігу процесу окиснення відмічено, що ефективність очищення біогазу від сірководню постійна при величині втрати завантаження фосфогіпсу 12,0–12,5 %. Тенденція до

зменшення «осередків» біоокиснення спостерігалась у разі зменшення об'єму завантаженого фосфогіпсу на 13,5–15,0 % з розвинутим бактеріальним матриксом на поверхні фосфогіпсових гранул. За таких умов зменшувалась ефективність газоочищення у межах від 1,3 % до 5,4 % (рис. 5.10) і становила в середньому 94,5 % (Додаток Ф).

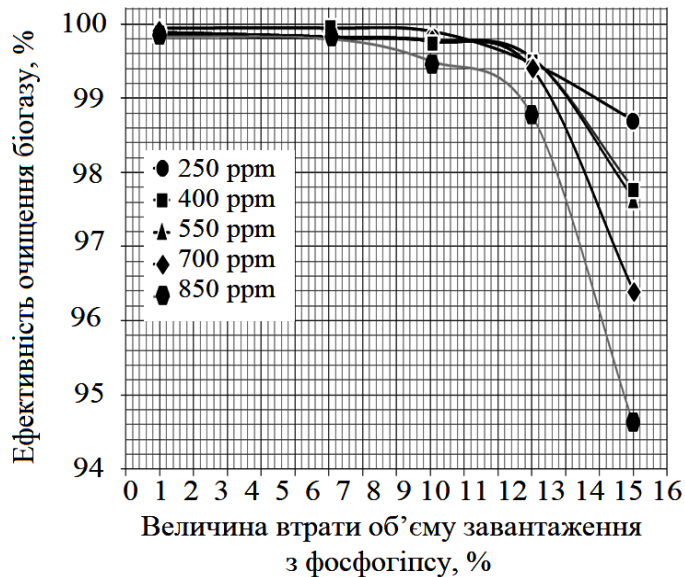


Рисунок 5.10 – Залежність ефективності очищення біогазу з концентрацією сірководню від 250 ppm до 850 ppm від величини втрати фосфогіпсу в % від загального об'єму завантаження в біофільтрі

При дослідженні газових потоків із високим вмістом сірководню не відбувалося зниження ефективності біохімічного очищення при початковій величині втрати завантаженого фосфогіпсу – 1,0 % (рис. 5.11).

Високе значення ефективності процесу газоочищення у межах 99,5–98,6 % відзначено при зменшенні об'єму завантаженого фосфогіпсу на 9 %, а система біодесульфуризації стабільно працює до граничного значення 12 % втрати від об'єму загального завантаження фосфогіпсу.

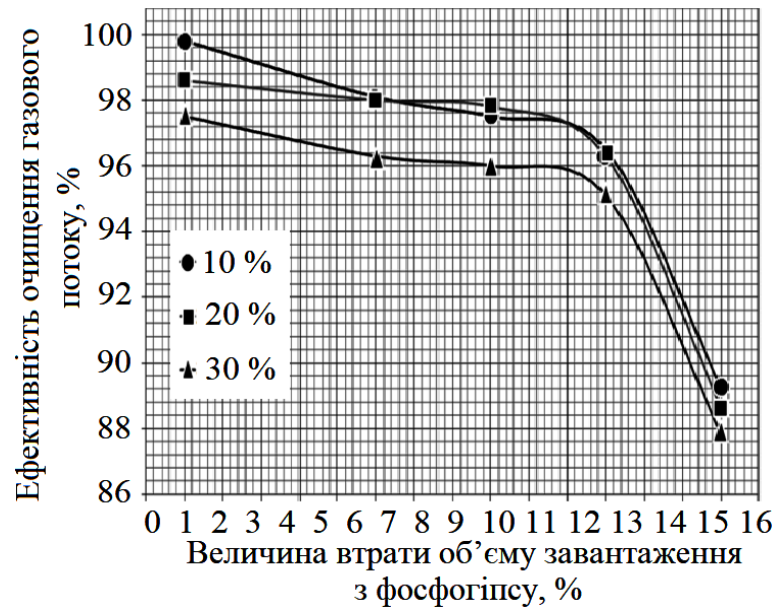


Рисунок 5.11 – Залежність $E\Phi O$ газової суміші із концентрацією сірководню не менше ніж 10 % об. від величини втрати завантаженого фосфогіпсу в % від загального об'єму завантаження в біофільтрі

Подальше зменшення об'єму модифікованих гранул фосфогіпсу в межах 13,5–15 % призводило до зниження $E\Phi O$ до рівня 88 % для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації. Такий ефект є наслідком зниження концентрації біогенних речовин, продукованих біотрансформацією мінерального субстрату фосфогіпсу, та зменшення його об'ємної частки в біофільтрі [246].

Таким чином, за одержаними результатами (рис. 5.10, 5.11) вплив втрати завантаження з фосфогіпсу ($D_{ГФ}$) при різних концентраціях сірководню в газовому потоці (X_3^* та X_3^{**}) на величину $E\Phi O$ апроксимується такими рівняннями регресії:

– при очищенні біогазу

$$E\Phi O = 97,8388 + 5,094 \cdot D_{ГФ} + 2137,9 \cdot D_{ГФ}^2, \quad (5.13)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить 0,9645, стандартна похибка оцінювання – 0,4212;

– при очищенні інших газових потоків із вмістом сполук сірки в діапазоні від 10 % до 30 %

$$EFO = 101,1497 - 10,875 \cdot D_{ГФ} - 1,27 \cdot X_3^{**} - 0,461 \cdot D_{ГФ}^2, \quad (5.14)$$

для якого коефіцієнт детермінації становить 0,9578, стандартна похибка оцінювання – 0,3910.

Отже, для ефективного перебігу процесів очищення необхідно підтримувати на певному рівні дієздатності механізми біотрансформації фосфогіпсу. Так, фосфогіпс з модифікованою поверхнею характеризується низькою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції всередину гранул продуктів життєдіяльності мікроорганізмів (біосірки). На поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу утворюється стійка біоплівка з сульфідокиснювальних бактерій *Thiobacillus sp.*. Бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори (порівняно з розмірами клітин) вглиб гранул, де ініціюють ферментну трансформацію мінеральних компонентів і «зростаються» з ними, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок». Таким чином утворюється метаболіт, що сприяє появі на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу біосірки, яка легко піддається видаленню. Така організація біологічного очищення виключає необхідність підведення додаткових поживних речовин у водний розчин.

Отже, за отриманими результатами досліджень (рис. 5.8 – 5.11), доза дозавантаження з фосфогіпсу повинна становити неменше 14 % від початкового об'єму завантаження фосфогіпсу в біофільтрі з періодичністю дозавантаження 45–55 діб, що має пряму кореляцію із концентрацією сполук сірки в газовому потоці, який піддається очищенню. Відповідно до виду вхідного потоку на очищення встановлюють режим дозавантаження фосфогіпсу – при очищенні біогазу доза модифікованих гранул фосфогіпсу подається на 55 добу, газових потоків з високим вмістом сполук сірки – на 45 добу роботи біофільтра.

5.2.4 Дослідження зв'язку між технологією видалення біосірки з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу та ступенем екобезпеки утилізації відходів

Екологічний ефект від способу використання утилізованого фосфогіпсу в технологіях очищення сірковмісних газів сприяє зменшенню техногенного навантаження на довкілля з боку місць накопичення та складування відходів хімічної промисловості.

Так, для підвищення ефективності процесу газоочищення важливим є використання оптимальних режимів процесу промивання біофільтра для видалення елементарної сірки з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу.

Періодичність видалення з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу сірки відповідає тривалості часу контакту розчинних домішок до їх повної конверсії. При проходженні об'єму газу через мінеральне завантаження розчинений сірководень затримується в біофільтрі на час (X^*_1) до повної конверсії. Цей відрізок часу і є періодом нагромадження сірки на модифікованих гранулах фосфогіпсу, що перешкоджає подальшому ефективному процесу біотрансформації, тобто надалі необхідно передбачити раціональне видалення сірки з біофільтра.

Для вилучення елементарної сірки здійснювали промивання біофільтра проточною водопровідною водою, яка подавалася зі зрошувальної системи у верхній частині біофільтра протягом певного часу (X^*_5). Організація видалення сірки проводилося без зупинки подачі газового потоку на очищення. За таких умов процесу очищення в біофільтрі максимальний вихід елементарної сірки при очищенні біогазу становив $99,3 \text{ г/дм}^3$ водного розчину (рис. 5.12).



Рисунок 5.12 – Залежність величини зміни концентрації біосірки ($M(Y_3)$) після її видалення від часу промивання біофільтра (X_5^*) при різних значеннях рН у системі

При зростанні вмісту сірководню у біогазі збільшувались відкладення біосірки на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу і час промивки становив 1,5 год. (рис. 5.12). У такому випадку зростали втрати компонентів фосфогіпсу із системи при вимиванні разом із біосіркою (Додаток X).

Залежність величини зміни концентрації видаленої з біофільтра сірки ($M(Y_3)$) від часу промивки біофільтра (X_5^*) при різних значеннях рН у системі при очищенні біогазу апроксимується такими рівняннями регресії:

– при рН=4,5

$$M(Y_3) = 26,8 \cdot X_5^{*2} - 114,6 \cdot X_5^* + 141,4 (R^2 = 0,9874); \quad (5.15)$$

– при рН=5,0

$$M(Y_3) = 26,4 \cdot X_5^{*2} - 108 \cdot X_5^* + 145,8 (R^2 = 0,9935). \quad (5.16)$$

Періодичність вимивання біосірки із поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу визначали за спостереженням функції метаболічної активності тіобактерій у часу.

Залежність концентрації сірки у водному розчині від тривалості промивання наведені на рисунку 5.13 при очищенні газової суміші з вмістом H_2S більше 10 % і максимальним виходом біосірки 150 г / дм^3 [198].

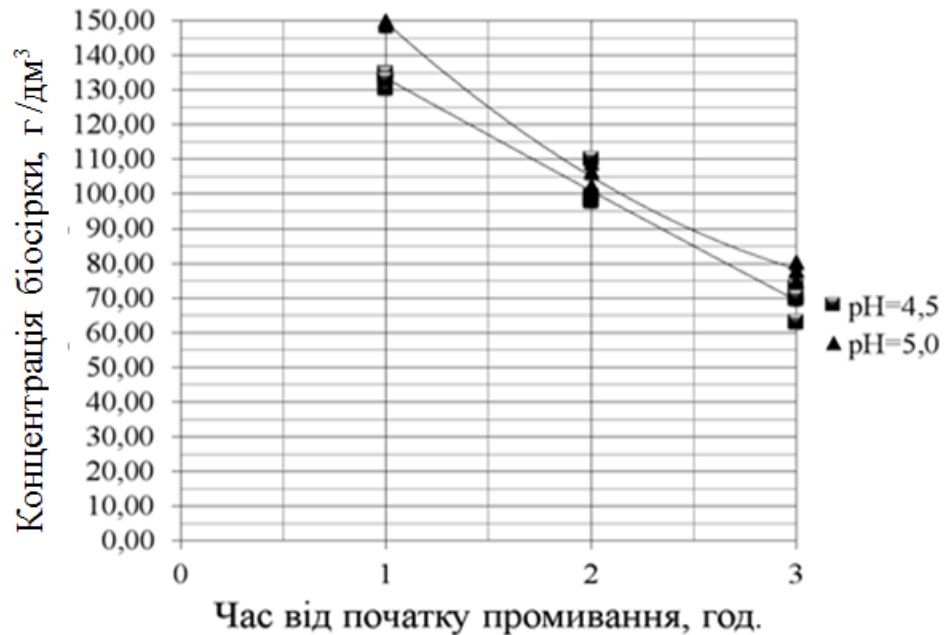


Рисунок 5.13 – Залежність величини зміни концентрації видаленої сірки $M(Y_3)$, при очищенні газової суміші певного складу від часу промивання біофільтра (X_5^*) при різних значеннях рН у системі

Залежність величини зміни концентрації видаленої з біофільтра сірки $M(Y_3)$ від часу промивки біофільтра (X_5^*) при різних значеннях рН у системі при очищенні газових сумішей з високим вмістом сірководню апроксимується такими рівняннями регресії:

– при рН=4,5

$$M(Y_3) = 0,454 \cdot X_5^{*2} - 33,85 \cdot X_5^* + 166,8 \quad (R^2 = 0,9834); \quad (5.17)$$

– при pH=5,0

$$M(Y_3) = 8,957 \cdot X_5^{*2} - 71,417 \cdot X_5^* + 212,03 \quad (R^2 = 0,9948). \quad (5.18)$$

Спостереження за процесом видалення сірки показали, що в першу годину промивання видалялася основна її частина, максимальний вихід елементарної сірки досягав 149 г/дм³ водяного розчину; подальше промивання супроводжувалось зменшенням кількості вимитої сірки за масою до значення 99 г/дм³ через 2 години і 70 г/дм³ через 3 години, тобто відмічена нелінійна закономірність вимивання сірки.

5.3 Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку на модифікованих гранулах фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря

При розробці математичної моделі кінетики конверсії сірководню сіркоокиснюючими мікроорганізмами, закріплених в гранулах фосфогіпсу, прийняті такі умови: увесь робочий об'єм біофільтра однорідно заповнений завантаженим із фосфогіпсу; концентрація мінерального субстрату (фосфогіпсу) і біоплівки в кожній точці біофільтра однакові; концентрація субстрату і загальне число клітин знаходяться у лінійній залежності, зміна концентрації сірководню відбувається експоненційно при проходженні максимуму за кількістю життєздатних клітин N відповідно до функції $\mu_m = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} = \text{const}$ і залежить від біохімічних властивостей завантаженого фосфогіпсу ($\xi_{Г\phi}$).

5.3.1 Визначення математичної моделі розвитку мікроекосистем на поверхні завантажених гранул фосфогіпсу

Для встановлення умов щодо ефективного розвитку мікроекосистем з метою забезпечення інтенсифікації процесу біодесульфуризації газового потоку при використанні завантаженого фосфогіпсу застосовано модель Моно, яка є основою для визначення швидкості зростання мікроорганізмів, що має нелінійний характер відносно величини розвитку біомаси, субстрату та метаболітів у системі.

При аналізі можливостей ефективного застосування фосфогіпсу як мінерального носія для іммобілізації мікроорганізмів використано оцінку біохімічної ємності завантаження із фосфогіпсу з урахуванням сорбційних процесів на його поверхні та рівномірного розподілу сірководню газового потоку. Зміни концентрації сірководню у часі та динаміка біохімічної ємності завантаженого фосфогіпсу визначаються за системою звичайних диференціальних рівнянь [264]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{d\tau} = C - \frac{\xi_{\text{ГФ}}}{Y_{\text{X/S}}} \cdot \left(e^{(\mu_m - \lambda)\tau} - 1 \right), \\ \frac{d\xi_{\text{ГФ}}}{d\tau} = \frac{F_{\text{Г}} \cdot \tau}{V_{\text{ГФ}}} \cdot \frac{1}{\mu_m} \cdot \alpha_{\text{Б}}, \end{array} \right. \quad (5.19)$$

де C – концентрація H_2S в газовому потоці, г/дм³;

$\xi_{\text{ГФ}}$ – біохімічна ємність завантажених гранул фосфогіпсу, г H_2S /дм³;

$Y_{\text{X/S}}$ – економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобактерій за субстратом – сірководнем;

μ_m – питома швидкість росту тіобактерій, год⁻¹;

λ – константа швидкості інактивації, частота відмов, що призводять до втрати здібностей клітин тіобактерій до розмноження, год⁻¹;

τ – час контакту, хв.;

F_{Γ} – вхідні витрати газового потоку, що містить сірководень, $\text{дм}^3/\text{хв.}$;

$V_{\Gamma\Phi}$ – питомий об'єм шару модифікованих гранул фосфогіпсу в біофільтрі або біоскрубері, дм^3 ;

$\alpha_{\text{Б}}$ – окисна здатність біоплівки, $\text{г}/\text{дм}^3 \cdot \text{год.}$

У процесі метаболічної діяльності сіркоокиснювальних бактерій відбувається споживання як мінерального субстрату фосфогіпсу. Таким чином, при розрахунку величини зниження концентрації сірководню у газовому потоці у рівняння (5.19) враховується біохімічна ємність фосфогіпсового завантаження.

У виразі (5.20) величина біохімічної ємності надається як фізико – хімічний параметр, що впливає на інтенсивність сорбції на поверхні гранул, і як біохімічна активність, яка характеризується питомою швидкістю росту бактерій і окиснювальною здатністю біоплівки, встановлюваною експериментально. Окисна здатність біоплівки $\alpha_{\text{Б}}$ змінюється зі зміною концентрації сірководню в газовому потоці (рис. 5.14).

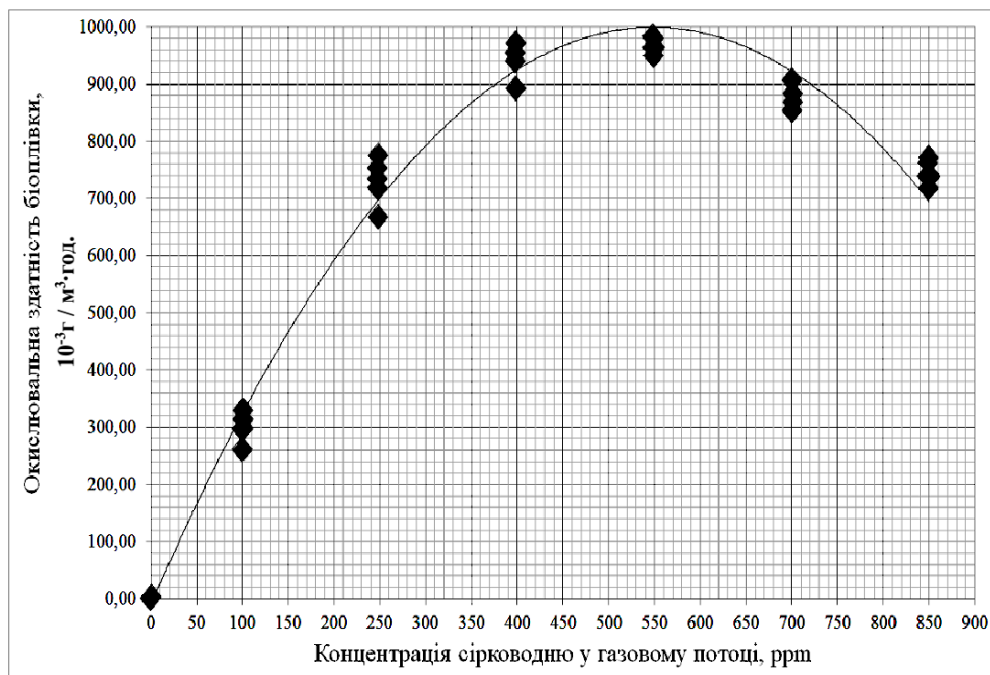


Рисунок 5.14 – Експериментальними крива окисної здатності біоплівки

Експериментальні дані щодо зміни величини окисної здатності біоплівки (α_B) апроксимуються рівнянням регресійної залежності її від концентрації сірководню (C) у біогазі:

$$\alpha_B = -0,0034C^2 + 3,6775C - 9,2637 \quad (R^2 = 0,9737). \quad (5.21)$$

Значення констант, які увійшли до запропонованої математичної моделі розвитку мікроорганізмів (5.19)–(5.21), надані у додатку Ц.

Вихідні дані визначали у відповідності до біохімічних умов проведення процесу очищення газового потоку (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Вихідні дані для проведення математичного моделювання

Початкові умови	Значення	Одиниці виміру
τ	1,5	год
F_{Γ}	0,23	дм ³ /хв
$V_{\Gamma\Phi}$	1,8	дм ³

Значення C змінювали у діапазоні, ppm: 250, 400, 550, 700, 850. Для керування обчислювальним процесом і роботи з даними відповідно до визначеної вище моделі розвитку біоплівки на завантажених гранулах фосфогіпсу розроблена розрахункова програма за допомогою мови програмування C⁺⁺ в інтегрованому середовищі Borland C⁺⁺, що підходить для вирішення поставленого завдання.

Для розрахунку коефіцієнта кореляції між експериментально визначеними значеннями концентрації сірководню і значеннями, отриманими при моделюванні, використано пакет програм MS Excel із вбудованою функцією КОРРЕЛ. Отримана крива (рис. 5.15), таким чином, відповідає

теоретичній динаміці зниження сірководню і має збіг із дослідними даними з малим відхиленням.

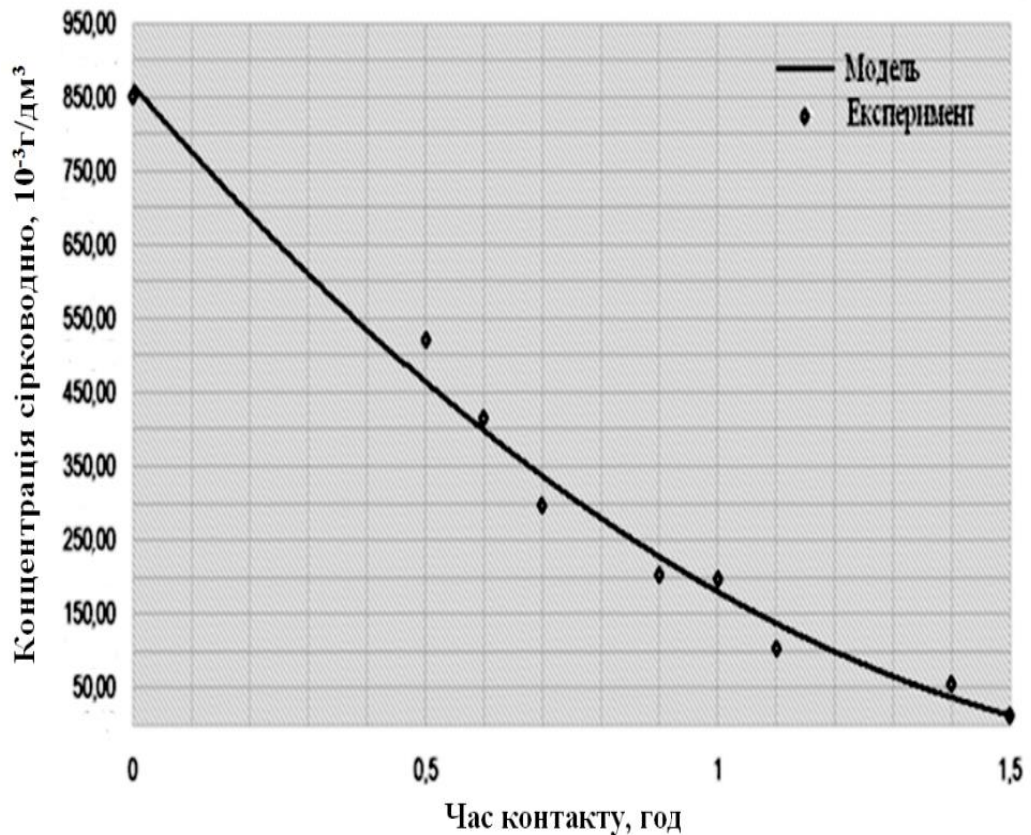


Рисунок 5.15 – Зміна концентрації сірководню в часі: аналіз експериментальних даних і результатів математичного моделювання ($r = 0,923$)

Найбільше зменшення концентрації сірководню припадало на другий півперіод від 0,5 год до 1,0 год, що відповідало стабілізації розвитку бактеріальної плівки на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу після закінчення адаптаційного періоду. Отже, для реалізації процесу утилізації фосфогіпсу у технологічних системах захисту атмосферного повітря важливим є врахування рівня біоактивності при іммобілізації сіроокиснювальних бактерій на поверхні завантаження з фосфогіпсу й ступеня біотрансформації дигідратного фосфогіпсу у процесі окиснення домішок газового потоку для досягнення максимально високого екологічного ефекту.

5.3.2 Розроблення моделі визначення окисної здатності біоплівки на мінеральному носії із фосфогіпсу для процесу газоочищення

Використання тіобактеріями компонентів фосфогіпсу як субстрату стимулює формування стійкої біоплівки, яка є спільнотою різних екологічно-трофічних груп мікроорганізмів. Об'єм біоплівки збільшується при зростанні кількості сірководню, що надходить на очищення, або зменшенні швидкості фільтрації через шар завантаження газового потоку. Швидкість газового потоку не повинна перевищувати окисної здатності біоплівки, яка утворюється як на поверхні мінерального носія, так і у результаті проникнення в його внутрішній шар.

Для оптимізації окисної здатності біоплівки та оцінки динаміки зростання мікроорганізмів була взята за основу класична модель кінетики. У роботі запропоновано враховувати режимні параметри системи і фізико-механічні властивості завантаженого фосфогіпсу. Основна увага спрямована на активну поверхню біофільтра ($S_{п.п.}$), яка враховує тільки поверхню біофільтра, що містить бактеріальну плівку, тобто питому площу поверхні біоплівки, розвинену на мінеральному носії із фосфогіпсу [199]:

$$OЗБ = \left(\frac{S_{п.п.} \cdot V_{ф.з.} \cdot G \cdot D}{\tau_{ф.} \cdot v_{ф.}} \right) \cdot \left[\frac{\mu_{m_1} \cdot X_1 \cdot \Delta C_{H_2S}}{Y_{X_1/S_1} \cdot (K_S + C_{0_{H_2S}}) \cdot K_{pH}} + \frac{\mu_{m_2} \cdot X_2}{Y_{X_2/S_2}} \right] \cdot \alpha_{ф.} \quad (5.22)$$

де $OЗБ$ – окисна здатність біоплівки, г/м³·год;

$S_{п.п.}$ – питома площа поверхні біоплівки, м²/м³;

$V_{ф.з.}$ – об'єм фільтруючого завантаження з фосфогіпсу, м³;

G – коефіцієнт розміру окатишів завантаження, який знаходимо як $100/R$,

R – характерний розмір гранул, 10⁻³м;

$\tau_{ф.}$ – час утримання газорідинної фази в біофільтрі, год;

$v_{ф.}$ – швидкість фільтрації газового потоку, м²/год;

D – діаметр біофільтра, м;

μ_{m_1} та μ_{m_2} – питома швидкість росту тіобактерій та нітрифікуючих бактерій відповідно, год⁻¹;

$\Delta C_{O_{H_2S}}$ – навантаження за сульфідом, г/м³;

X_1 та X_2 – концентрація біомаси тіобактерій та нітрифікуючих бактерій відповідно, г/10⁻³м³;

Y_{X_1/S_1} та Y_{X_2/S_2} – економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобактерій і нітрифікуючих бактерій за субстратом – сірководнем і аміаком відповідно;

$C_{O_{H_2S}}$ – початкова концентрація сірководню в газовому потоці, г/м³;

K_S – константа насичення за субстратом, г/м³;

K_{pH} – константа, що враховує кислотно-лужний баланс середовища;

α_ϕ – поправковий коефіцієнт.

Специфіка процесу фільтрації газового потоку через гранульований мінеральний шар завантаженого фосфогіпсу врахована через перший множник рівняння (5.22). Він визначає швидкість, з якою розчинений сірководень проходить через носій із фосфогіпсу і контактує з біоплівкою з урахуванням режимних параметрів введення газового потоку в систему і впливу на нього основних характеристик біофільтра. Введений поправочний коефіцієнт α_ϕ враховує інтенсифікацію розвитку тіобактерій при їх іммобілізації на фосфогіпсових окатишах, і пропонується визначати як:

$$\alpha_\phi = \frac{1}{\mu_D \cdot t_{PG}}, \quad (5.23)$$

де μ_D – питома швидкість відмирання біомаси тіобактерій, год⁻¹;

t_{PG} – час заростання біоплівкою фосфогіпсових окатишів, год.

Другий множник (див. формулу (5.22)) описує вплив розвитку мікробної асоціації на мінеральній основі завантаженого фосфогіпсу на процес конверсії сірководню. За основу взята стаціонарна фаза розвитку

бактерій з урахуванням базових параметрів кінетики їх зростання, коли концентрація біомаси залишається на постійному рівні, тобто швидкість приросту біомаси повністю компенсується швидкістю гибелі і лізису клітин.

Так, відношення $\frac{\mu_{m_1} \cdot X_1}{Y_{X_1/S_1}}$ – витрата субстрату (сірководню) у процесі

нарощування біомаси тіобактеріями. Для обліку динаміки зміни концентрації сірководню при насиченні за субстратом (сірководнем) біомаси тіобактерій

вводиться відношення $\frac{\Delta C_{H_2S}}{(K_S + C_{0_{H_2S}})}$.

Вихідні дані для розрахунку цільової функції надаються у відповідності до умов біохімічних процесів очищення газового потоку (табл. 5.3).

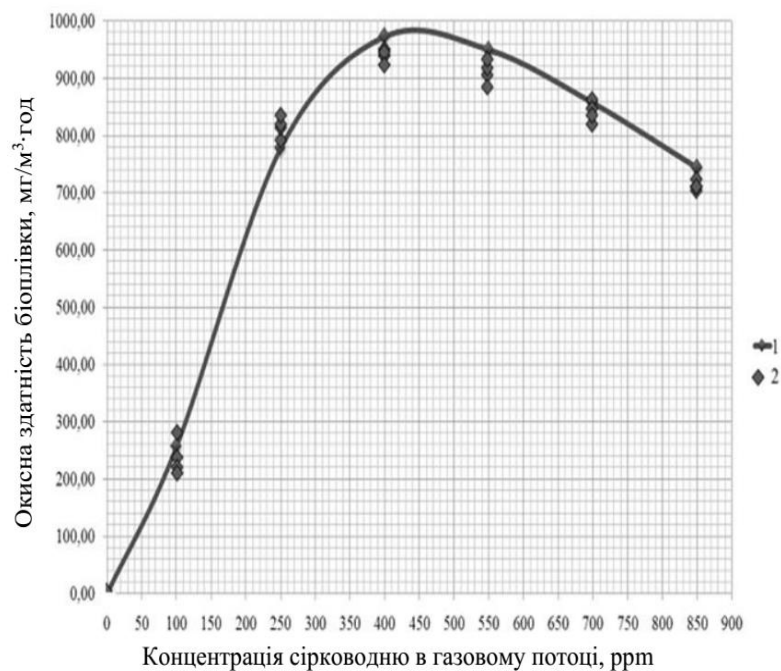
Таблиця 5.3 – Вихідні дані для розробки математичної моделі

Початкові умови	Значення	Одиниці виміру
X_1	$112,7 \cdot 10^{-3}$	$г/10^{-3}м^3$
$S_{п.п.}$	200	$м^2/м^3$
$V_{ф.з.}$	5	$10^{-3}м^3$
G	0,04	$10^{-3}м$
τ_{ϕ}	1,5	год
D	0,15	м
α_{ϕ}	2,52	–

Значення $C_{0_{H_2S}}$ змінювали в діапазоні, ppm: 100, 250, 400, 550, 700, 850.

Комп'ютерна обробка експериментальних даних для визначення окисної здатності біоплівки відповідно до рівняння (5.22) проводилась за допомогою розрахункової програми на мові програмування C++ в інтегрованому середовищі Borland C++.

У процесі біодесульфуризації відбувається окислення сірководню до елементарної сірки, що відповідає зниженню концентрації сірководню до певного рівня, що відповідає певним чином змінам динаміки окисної здатності біоплівки при різних первинних концентраціях сірководню. Так, у серії експериментів початкова концентрація H_2S 850 ppm зменшується до рівня 54,31–69,52 ppm протягом 1 год при окисній здатності біоплівки $743,58 \text{ мг/м}^3 \cdot \text{год}$ (рис. 5.16).



1 – модель; 2 – експериментальне значення

Рисунок 5.16 – Залежність окисної здатності біоплівки від концентрації сірководню в газовій суміші ($r=0,922$)

Отримана крива динаміки зменшення концентрації сірководню в часі за розрахунковими обчислюваннями співпадає з експериментальними даними (рис. 5.16). Найбільше зниження концентрації сірководню припадає на другий напівперіод від 0,5 год до 1,0 год, що відповідає даним щодо стабілізації розвитку бактеріальної плівки після закінчення адаптаційного періоду (див. п.п. 5.3.1).

5.4 Методика розрахунку робочих параметрів біофільтру, завантаженого гранулами із фосфогіпсу

На відміну від існуючих стандартних методик розрахунку сорбційних фільтрів [265] та біофільтрів [266] у даному випадку для них необхідно врахувати біохімічні властивості мінерального завантаження.

Так, площа фільтра відповідно до особливостей функціонування біохімічної системи газоочищення в процесі експлуатації завантаження із модифікованих гранул фосфогіпсу розраховується за формулою [267]

$$F = \frac{q_{\Gamma}}{v_{\Gamma}}, \quad (5.24)$$

де F – площа фільтра, м²

q_{Γ} – витрати потоку, що очищається, м³/год;

v_{Γ} – швидкість фільтрування потоку через фільтраційний шар завантаження, м/год.

При розрахунках v_{Γ} необхідно враховувати властивості матеріалу завантаження. За отриманими експериментальними даними та теоретичними дослідженнями визначено ряд закономірностей біотрансформацій на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу.

Швидкість фільтрації газового потоку через шар модифікованих гранул фосфогіпсу з урахуванням процесу біотрансформації компонентів газової суміші у водній плівці на його поверхні й у самих модифікованих гранулах фосфогіпсу розраховується за виразом [267]:

$$v_{\Gamma} = \left(\frac{\left(\frac{C_0}{100} \right) \cdot m_{\Gamma} \cdot \tau}{\rho_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma\Phi} \cdot A \cdot l} \right) \cdot \alpha_{\text{Б}} \cdot \sigma_{\Gamma\Phi}, \quad (5.25)$$

де C_0 – концентрація на вході H_2S , % від загального об'єму;

m_{Γ} – масова витрата газового потоку кг/хв;

τ – тривалість контакту потоку, що очищається, хв;

ρ_{Γ} – щільність газового потоку, кг/м³;

$\rho_{\Gamma\Phi}$ – об'ємна щільність завантаження з фосфогіпсу, кг/м³;

A – площа поперечного перерізу шару завантаження з фосфогіпсу, м²;

l – довжина шару завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі, м;

$\alpha_{\text{Б}}$ – окисна здатність біоплівки, г/см³·год (кг/м³·год);

$\sigma_{\Gamma\Phi}$ – ширина зони біоокислення на поверхні модифіковані гранул фосфогіпсу, м.

Висота завантаження біофільтра визначається за формулою, м

$$H_{\text{бф}} = \frac{D_{\text{max}} \cdot q_{\Gamma} \left(\frac{\tau}{60} \right)}{F \cdot \xi_{\Gamma\Phi}} = \left(\frac{D_{\text{max}} \cdot v_{\Gamma}}{\xi_{\Gamma\Phi}} \right) \cdot \left(\frac{\tau}{60} \right), \quad (5.26)$$

де D_{max} – максимальна доза модифікованих гранул фосфогіпсу, г/дм³, що визначена експериментально;

q_{Γ} – витрати потоку, що очищається, м³/год;

τ – тривалість контакту потоку, що очищається, хв.;

$\xi_{\Gamma\Phi}$ – біохімічна ємність фосфогіпсу, г/дм³.

Об'єм завантаження із фосфогіпсу, м³,

$$W_{\text{бф}} = F \cdot H_{\text{бф}}. \quad (5.27)$$

Період роботи завантаження біофільтрів до його заміни визначається тривалістю робочого періоду біофільтрів.

Робочий період експлуатації фільтрів залежить від кількісних і якісних показників вихідного газового потоку, який подається на очищення, а також біосорбційної ємності модифікованих гранул фосфогіпсу й біоактивності біоплівки на його поверхні.

5.5 Розроблення технологічних схем очищення газових потоків від сполук сірки з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Побудова технологічної схеми руху матеріальних потоків має за мету підвищення рівня екологічної безпеки виробничого процесу, що повинно відповідати таким еколого-економічним вимогам, які висуваються до технологічних схем:

- простота виконання та автоматизації устаткування;
- доцільність розміщення устаткування відповідно до напрямку матеріальних потоків;
- вибір оптимального режиму роботи технологічного устаткування – періодичного або безперервного;
- виділення кінцевого продукту обробки;
- видалення газової фази із системи та її утилізація;
- можливість створення систем рециклінгу речовинних потоків;
- утилізація побічних продуктів виробництва.

На підставі обробки та аналізу експериментальних і теоретичних даних запропонована принципова блок-схема процесу утилізації фосфогіпсу в системах десульфуризації з урахуванням його використання в технологіях захисту атмосферного повітря (рис. 5.17) [254].

Використання модифікованих гранул фосфогіпсу у системі біохімічної десульфуризації спрямоване на досягнення екологічного ефекту, що містить такі складові:

- видалення токсичних сполук із газових потоків;
- зниження емісії парникових газів;

- біохімічна сорбція токсикантів з виведенням їх із природного кругообігу в екосистемі;
- зниження техногенного навантаження від місць складування фосфогіпсу.



Рисунок 5.17 – Загальна блок-схема комплексного екологічно безпечного процесу утилізації фосфогіпсу з отриманням продукту переробки біосірки [234]

Запропоноване технологічне рішення дозволяє отримати в процесі метаболічної активності тіобактерій екологічно безпечний органо-мінеральний продукт, який має широкий спектр застосування в сільському господарстві (Додаток У) та проведенні рециклінгу стоків промивних вод, що відділяються на стадії осадження та сушення біосірки, з повторним використанням у системі зрошення біофільтру [234], [268]–[270].

Дослідно-промислові випробування показали, що розроблені установки мають високу ефективність, стабільність робочих показників в умовах тривалої експлуатації (акт впровадження від 18 листопада 2016 р.).

5.5.1 Установка біофільтру для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Для здійснення процесів захисту повітря від викидів за допомогою біофільтрів із завантаженням утилізованого фосфогіпсу запропонована технологічна схема для очищення газових потоків від сірководню (рис. 5.18) [238], [245].

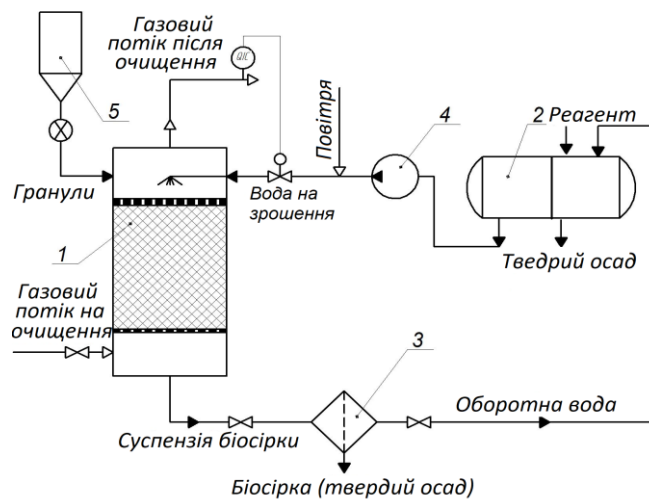


Рисунок 5.18 – Установка біофільтру для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Відповідно до розробленого технологічного рішення очищення забрудненого сполуками сірки газового потоку, він вводиться через днище в аеробний біофільтр, виготовлений у вигляді колони 1 з завантаженням із фосфогіпсу (див. рис. 5.18). У процесі метаболічної активності тіобактерій, що іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії з фосфогіпсу, відбувається трансформація сполук сірки (зокрема гідроген сульфід) в біосірку.

Необхідне зволоження завантаженого фосфогіпсу відбувається за допомогою системи зрошення, яка складається з накопичувальної ємності 2 та перфорованих трубок. Воду для зрошення попередньо аерують і перекачують насосом 4 до колони 1 біофільтру.

Відновлення елементарної сірки відбувається в процесі промивання оборотною водою колони 1 в напрямку, протилежному подачі газового потоку. У наслідок цього через отвір у нижній частині колони виділяють сірку у вигляді суспензії жовтого кольору.

У блоці 3 біосірка виділяється з цієї суспензії, висушується і підлягає утилізації. Видалений водний розчин (оборотна вода) перекачується в накопичувальну ємність системи зрошування 2. Внаслідок процесу біоокиснення тіобактеріями мінеральних елементів із фосфогіпсу відбувається перехід у рідку фазу іонів металів (Fe, Cu, Zn тощо), які осаджуються в нерозчинну фракцію реагентним способом у накопичувальній ємності 2 і виділяються із системи окремо від біосірки. В якості реагентів для видалення із оборотної води іонів металів використовують гідроксиди кальцію і натрію, карбонат натрію, сульфід натрію тощо.

Очищений газоводний потік проходить через штуцер, що розміщений у верхній частині колони 1, відводиться із системи. Для контролю ефективності газоочищення та регулювання періодичності вимивання біосірки та внесення дози дозавантаження модифікованих гранул фосфогіпсу на виході з системи очищеного газового потоку встановлюється газоаналізатор, який фіксує концентрацію сірководню у вихідному потоці. Під час реєстрації газоаналізатором зниження ефективності очищення газового потоку до рівня 95 % автоматично відбувається промивання системи з подальшим дозавантаженням із бункера 5 у відповідності до встановленого оптимального об'єму завантаження із фосфогіпсу.

У таблиці 5.4 наведено дані щодо розмірів установки біофільтру під час очищення біогазу при вмісті сірководню 850 ppm, що утворюється внаслідок процесу метанової ферментації стічних вод і МО. Розрахунок необхідного завантаження біофільтру проводиться відповідно до розробленої методики, враховуючи залежність між об'ємом модифікованих гранул фосфогіпсу та витратами газового потоку [267].

Таблиця 5.4 – Залежність орієнтовних розмірів біофільтру відповідно до навантаження потоком біогазу

Витрати біогазу, нм ³ /год	Розміри біофільтру	
	Діаметр, м	Висота, м
250	1,5	5,0
500	2,0	10,0
1000	2,0	12,5
1500	2,5	15,0

Таким чином, використання технологічних удосконалень дозволило реалізувати ефективні рішення стосовно використання модифікованого фосфогіпсу потрібної якості для очищення від сірковмісних домішок викидів на біофільтрі у технологіях захисту атмосферного повітря, на що одержано патент на корисну модель «Спосіб видалення сполук сірки із газових потоків» (Додаток Ш).

Застосування біофільтрів із завантаженням модифікованих гранул фосфогіпсу передбачено для вирішення широкого кола питань із захисту атмосферного повітря в таких технологічних процесах:

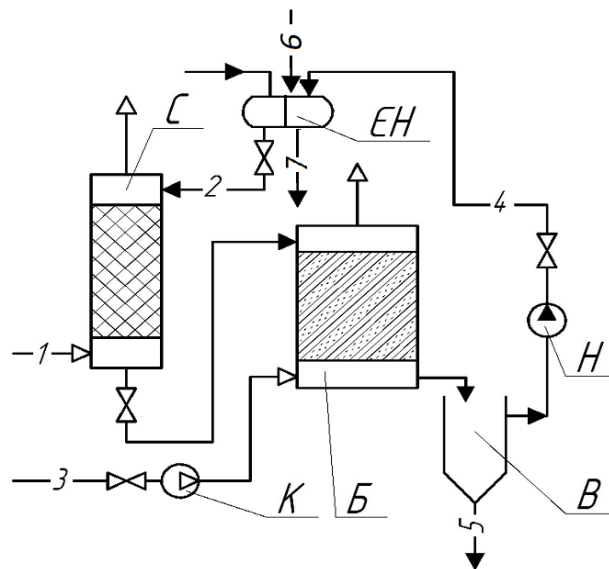
- на станціях очищення стічних вод;
- для каналізаційних колодязів при встановленні безпосередньо під бризковиком у шахту колодязя;
- на полігонах твердих побутових відходів, заводах із перероблення сміття;
- на підприємствах із фарбування різних поверхонь (метал, дерево, пластмаси) з використанням розчинників;
- на біотехнологічних виробництвах, зокрема, грибних фермах та коптильнях;
- на олійних підприємствах;
- очищення викидів з установок сушіння шламу;

– для очищення газоповітряних викидів від промислових виробничих комплексів.

Такі установки можуть ефективно застосовуватись для очищення біопалива, що генерується від біогазових установок, переробки газу з органічних відходів різного походження, для очищення природного газу від домішок.

5.5.2 Установа біоскрубера для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Процес очищення газового потоку від сполук сірки пропонується проводити в системі біоскрубера за відповідною технологічною схемою з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу (рис. 5.19) [254].



1 – надходження газового потоку на очищення; 2 – подача розчину реагенту (NaOH або Na_2CO_3); 3 – подача повітря; 4 – рециклінг відновленого реагенту;

5 – видалення біосірки; 6 – підведення хімічного реагенту для осадження іонів-металів; 7 – виділення нерозчинної фракції металів;

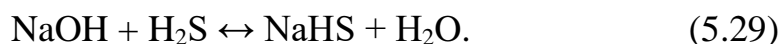
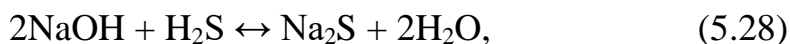
С – скруббер; ЄН – ємність накопичувальна системи зрошення;

Б – аеробний біореактор; К – компресор; В – відстійник; Н – насос

Рисунок 5.19 – Система біоскрубера для очищення газових потоків з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Газовий потік подається через патрубок у скрубери, в який надходить розчин NaOH або Na₂CO₃ згори в напрямі, протилежному до подачі газу для розчинення домішок, що в ньому містяться.

Контакт газового потоку з розчином здійснюється у проточному режимі з абсорбцією H₂S за реакціями:



Під час проходження оксидів сірки в скрубери С через розчин лугу в присутності сірководню утворюється тіосульфат:



Запропоновано в конструкції біоскрубера запровадити рішення щодо біохімічного розкладання наявних у газовому потоці сірковмісних речовин.

Рід *Thiobacillus* представлений багатьма видами (*Th. thiooxidans*, *Th. thioparus*, *Th. novellus*, *Th. denitrificans*, *Th. ferrooxidans* та ін.), що здатні окислювати тіосульфати, сірководень, сульфідні, тетратіонат і тіоціанати. Відповідно до технології очищення розчин подається через систему зрошування з ємності накопичувальної. Потім рідина із скрубера надходить у біореактор, що містить іммобілізовану на мінеральному завантаженні із фосфогіпсу біомасу тіобактерій, де відбувається окиснення сполук сірки з утворенням біосірки і регенерація рідини з виділенням нерозчинної твердої фази, що містить метали реагентним способом у секції ємності накопичувальної, із подальшим поверненням рідини в скрубери С для абсорбції наступної порції сірководню.

За допомогою компресора відбувається надходження повітря до системи аерації. Потім рідина із біореактора Б через трубопровід надходить у відстійник, де відбувається розділення біосірки і слабколужного розчину.

Біосірка з цієї суспензії висушується і підлягає утилізації. Видалений розчин трубопроводом перекачується в ємність накопичувальну системи зрошення за допомогою насоса.

Застосування біоскруберів є доцільним для очищення концентрованих за вмістом сполук сірки газових потоків за об'єму навантаження на систему очищення більше ніж 50000–100000 м³/год в умовах роботи системи в безперервному режимі очищення. Розчини, що використовуються для розчинення домішок із газового потоку, є стандартними для систем біохімічної десульфуризації.

Отримана в процесі очищення біосірка застосовується у галузях промисловості, сільському господарстві за різним призначенням (Додаток У).

Результати дослідно-промислових випробувань технології біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу апробовано на Сумському НДІ «МІНДІП» м. Сум та підтвердили високу ефективність газоочищення від сполук сірки (вище ніж 95 %) (Додаток Ю, розділ Ю.1).

Висновки до розділу 5

1. Визначені оптимальні фізико-хімічні параметри роботи систем біодесульфуризації з *ЕФО* вище ніж 95 % для різних за вмістом сполук сірки газових потоків під час використання у біофільтрі завантаження з фосфогіпсу:

– час контакту сірководню в просторі біофільтра при очищенні біогазу становить 1,0–1,5 годин, газових потоків із високим вмістом сполук сірки – 10 годин;

– оптимальне значення рН, необхідне для стабільного функціонування асоціації сіркоокиснювальних мікроорганізмів, становить 5,0–5,5 од.;

– доза дозавантаження фосфогіпсу повинна становити 14 % від об'єму його завантаження в біофільтрі;

– для очищення біогазу нова доза модифікованих гранул фосфогіпсу дозавантажується на 55-ту добу, а для очищення газових потоків із високим вмістом сполук сірки (не менше ніж 10 % від заг. об'єму газу) – на 45-ту добу роботи біофільтра;

– час промивання завантаження із фосфогіпсу від біосірки становить не менше ніж 1,0 год і залежить від початкової концентрації сполук сірки в газовому потоці, що впливає на динаміку утворення біосірки; максимальний вихід біосірки досягає 149 г на 1 дм³ водного розчину за 1 годину.

2. Запропонована математична модель враховує вплив величини біохімічної ємності завантаження із фосфогіпсу на зміну концентрації сірководню у часі в процесі очищення газових потоків. Вона надає комплексний опис кінетики видалення сірководню, динаміки зміни біохімічної ємності фосфогіпсу та окисної здатності біоплівки, що дозволяє здійснювати прогноз процесу біодесульфуризації для оптимізації параметрів роботи різних технологічної системи захисту атмосферного повітря. Для оцінювання окисної здатності біоплівки запропоновано враховувати біохімічні параметри системи і фізико-механічні властивості гранульованого завантаження. Отже, в установці біофільтру створюється комплекс різнорідних активних систем, які довільно організуються в стійку систему безперервного метаболізму мікроорганізмів, здатних підтримувати процеси біохімічного очищення газового потоку від сірководню. Створений таким чином механізм самопідтримання діяльності біофільтра і є еколого-синергетичним. Зокрема взаємодія елементів активної поверхні біофільтра, що містить бактеріальну плівку та відповідно розвинену поверхню мінерального носія із фосфогіпсу як її субстрата, дозволяє підвищувати величину *ЕФО* до максимуму.

3. Отримана висока узгодженість результатів опису процесу видалення сірководню за запропонованою математичною моделлю з даними експерименту, що відповідають динаміці зменшення домішок у газовому потоці в процесі його очищення. Між величинами, одержаними внаслідок розв'язку математичної моделі, та експериментальними даними спостерігається тісний зв'язок ($r = 0,923$).

4. Розроблено принципову технологічну схему утилізації відвального фосфогіпсу з рециклінгом матеріальних потоків, що забезпечує формування нового напрямку його використання в технологіях захисту атмосферного повітря завдяки екологічно-безпечній технології обробки фосфогіпсу з отриманням корисних продуктів.

5. Розроблено методику інженерного розрахунку конструктивно-технологічних параметрів основних елементів аеробної установки із завантаженням на основі фосфогіпсу.

6. Розроблено аеробні установки для біохімічного очищення газових потоків від сполук сірки з використанням завантаження з фосфогіпсу, що дозволяють забезпечити:

- розширення можливостей утилізації фосфогіпсу як мінеральної основи біохімічних процесів у технологіях захисту атмосферного повітря;
- проведення процесу очищення газових потоків в ацидофільному режимі без підведення додаткових поживних речовин для стимулювання росту бактеріальної маси;
- високоякісне очищення газів із високим вмістом сполук сірки (зокрема сірководню понад 10 % від об'єму газу).

7. Отримано вторинний продукт утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря у вигляді орґано-мінеральної сполуки – біосірки, яку запропоновано використовувати в сільському господарстві як компонент легкорозчинних ґрунтових добрив чи позакореневого підживлення з додатковою м'якою фунгіцидною дією.

РОЗДІЛ 6

ЕКОЛОГО-СИНЕРГЕТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

6.1 Основні рішення щодо застосування фосфогіпсу в системах очищення стоків і мулових осадів від біогенних речовин

Один з інноваційних напрямів сучасних технологічних рішень для вирішення екологічних завдань у різних сферах господарської діяльності людини пов'язаний з використанням механізмів самоорганізації природно-технологічних систем на синергетичній основі. Потенціал самодовільних процесів стабілізації нерівноважних систем доцільно використовувати для організації екологічно ефективних технологій для видалення сполук фосфору із стічних вод і МО за умови застосування фосфогіпсу в системах очищення водних екосистем.

На сьогодні можливості вилучення фосфору на станціях очищення стічних вод обмежені, задіяні технологічні операції загалом пов'язані з біохімічними способами його видалення (рис. 6.1).

Одним з методів підвищення продуктивності споруд біологічного очищення є формування швидкоседиментативних висококонцентрованих мулів в біореакторах. Біологічне видалення сполук фосфору активним мулом спільно з денітрифікацією в умовах чергування аеробних і анаеробних умов на очисних спорудах стає все більш актуальним. Важливим є підтримання нормального функціонування анаеробних зон в аеротенках, що потребує точного регулювання насичення потоку стічних вод киснем і вмісту в них достатньої кількості легкокорозчинної органічної речовини, макро- і мікроелементів для забезпечення життєдіяльності анаеробних фосфоракумулювальних мікроорганізмів.

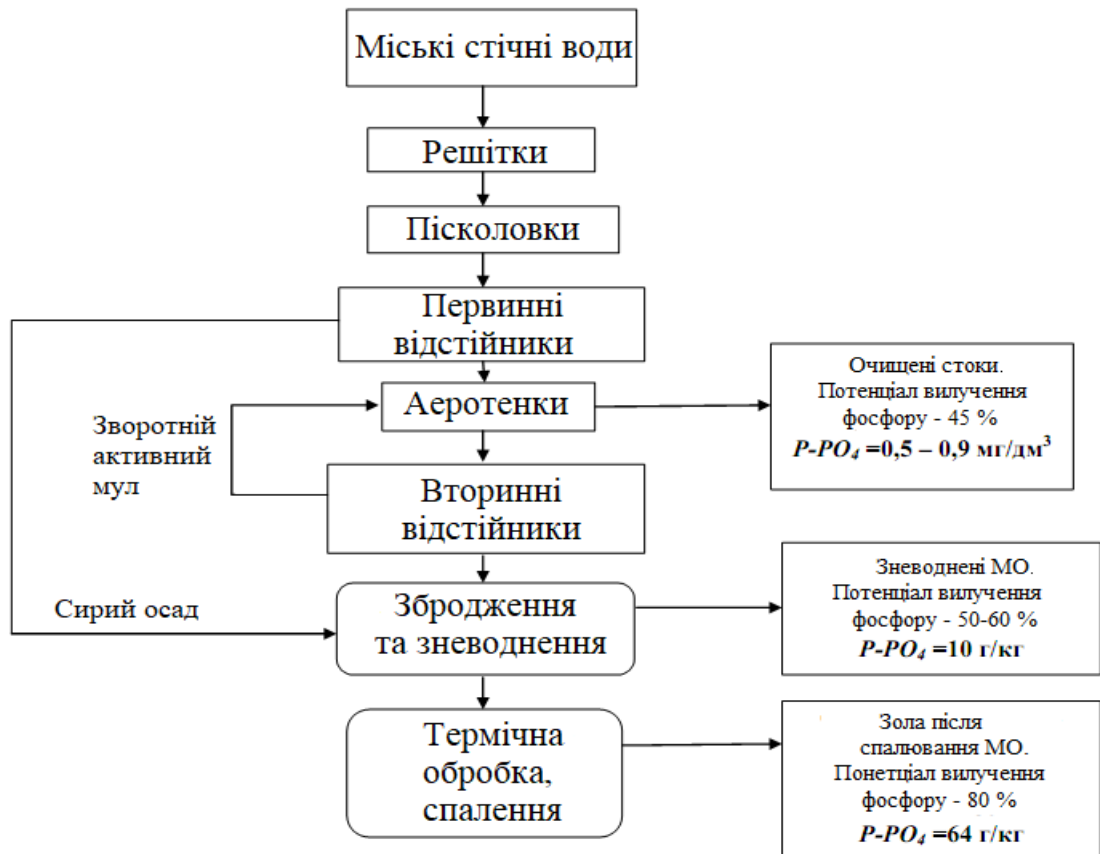


Рисунок 6.1 – Блок-схема процесів видалення сполук фосфору із стоків та мулових осадів [250]

У дисертаційному дослідженні запропоновано використати механізми самоорганізації в системі анаеробної стабілізації МО за дії фосфогіпсу як мінеральної добавки в технологіях біоочищення із вилучення сполук фосфору. На більшості міських очисних спорудах неповне видалення фосфору призводить до негативних ефектів розбухання активного мулу та зменшення ефективності біоочищення. Доцільним у такому разі буде стабілізація в активному мулі стійкого рівноважного стану екологічних груп, які домінують і впливають на рівень деструкції органічних забруднюючих речовин завдяки синергетичним ефектам перебігу різноманітних процесів у створеній системі очищення.

Анаеробна стабілізація МО і вилучення фосфору у присутності фосфогіпсу як поживного субстрату сприятимуть підвищенню екологічної

безпеки функціонування очисних споруд. Утворений біогаз у вигляді біометану утилізується як енергетичний ресурс.

Для розроблення технології утилізації фосфогіпсу в процесі біохімічного очищення стоків та МО необхідна модель кінетики автокаталізу в анаеробній системі, що дозволить виявити механізми еколого-синергетичних ефектів і сприятиме їх реалізації в умовах роботи очисних споруд.

Реалізація біохімічної технології утилізації фосфогіпсу у системі аеробно-анаеробної стабілізації еколого-трофічних груп бактерій дозволяє інтенсифікувати виділення фосфат-іонів із стоків та МО з подальшим їх видаленням та використанням як компонента добрива.

Отже, розроблення технологічних систем комплексної утилізації відходів з утворенням корисних екологічно безпечних продуктів (фосфорних добрив, біогазу, органо-мінерального біогенного композиту) є ще одним новим етапом до комплексного вирішення завдань екологічної безпеки і розв'язання задач моделювання процесів біохімічного зв'язування токсичних компонентів (насамперед ВМ) та дефосфотації МО [250], [271].

6.2 Дослідження синергетичних закономірностей процесу відновлення сполук фосфору з мулових осадів при анаеробній стабілізації разом із фосфогіпсом в умовах сульфатредукції

За результатами рентгенодифракційного аналізу МО (тверда фаза) містить у мінеральній складовій сполуки заліза типу $\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_3$, які утворюються за реакцією:



Дослідження на СЕМ структури зразка МО показали наявність гідроксидної плівки заліза на поверхні частинок осадів, з якої відбувається

зв'язування фосфат-іонів. В активному мулі (надлишковому і зворотному) відбувається біосорбція фосфатів у процесі акумуляції фосфоровмісних сполук в клітинах мікроорганізмів. Підвищений вміст фосфору в біомасі активного мулу обумовлено тим, що в аеробних умовах клітини бактерій поглинають фосфор з розчину і накопичують у собі. В осаді з мулової карти сполуки фосфору зв'язуються з сполуками алюмінію і кремнію у вигляді гідратного комплексу потасіума $K_2O(Al_2O_3)_{1.73}(SiO_2)_{0.37}(P_2O_5)_{2.98}H_2O$.

З метою підготовки до культивування в умовах відсутності аерації МО піддавалися автокаталітичній біодеструкції в ємності без доступу повітря протягом 14 діб за температури 309 К.

МО помістили в два реактори: контрольний (без сульфатів, які є джерелом акцепторів електронів для сульфатредукторів) і дослідний з додаванням фосфогіпсу ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (не менше ніж $2,5 \text{ г/дм}^3$, залежно від первинної активності сульфатредукторів) вихідна концентрація біомаси в реакторах, тобто доза мулу становила $6,5 \text{ г/дм}^3$.

У процесі анаеробної стабілізації початково відбувається аммоніфікація та денітрифікації перед сульфатредукцією, що сприяє більш повному первинному видаленню незв'язаного кисню, отже, створенню облігатного анаеробіозу, що важливо для розвитку асоціації сульфатредукторів.

Центрифугування МО (до і після оброблення разом із фосфогіпсом) сприяє перебігу процесів, що призводить до зміни вмісту сполук фосфору в рідинній фазі. За дії біогенного сірководню, що утворюється в процесі розвитку сульфатредукторів, відбувається вивільнення фосфат-іонів у рідку фазу і руйнування металфосфатних комплексів у МО (рис. 6.2 та 6.3) [249].

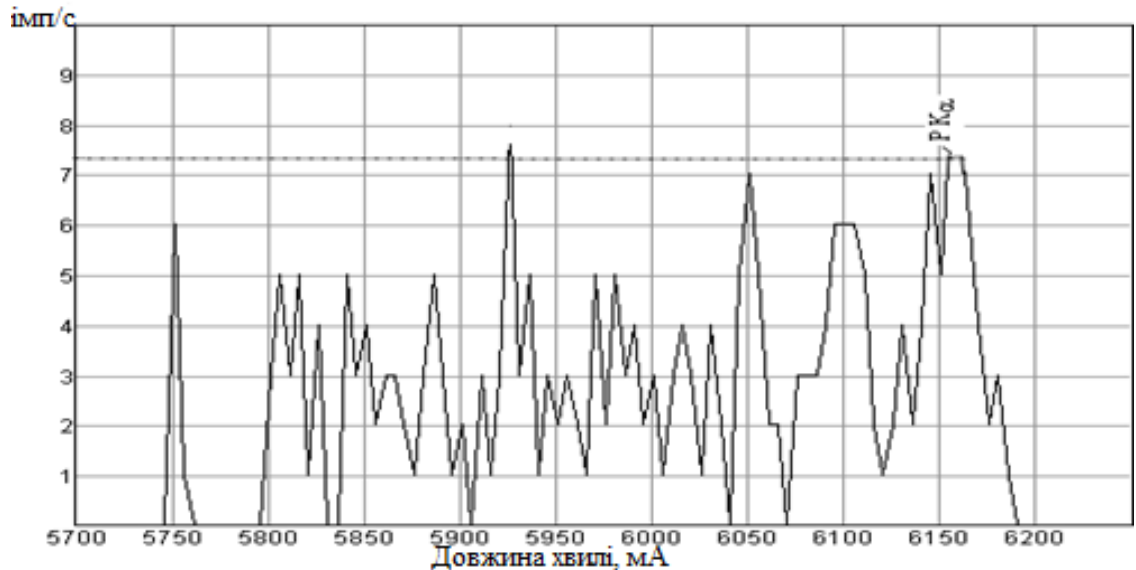


Рисунок 6.2 – ІЧ-спектр зразка рідинної фази мулових осадів до анаеробної стабілізації в умовах сульфатредукції

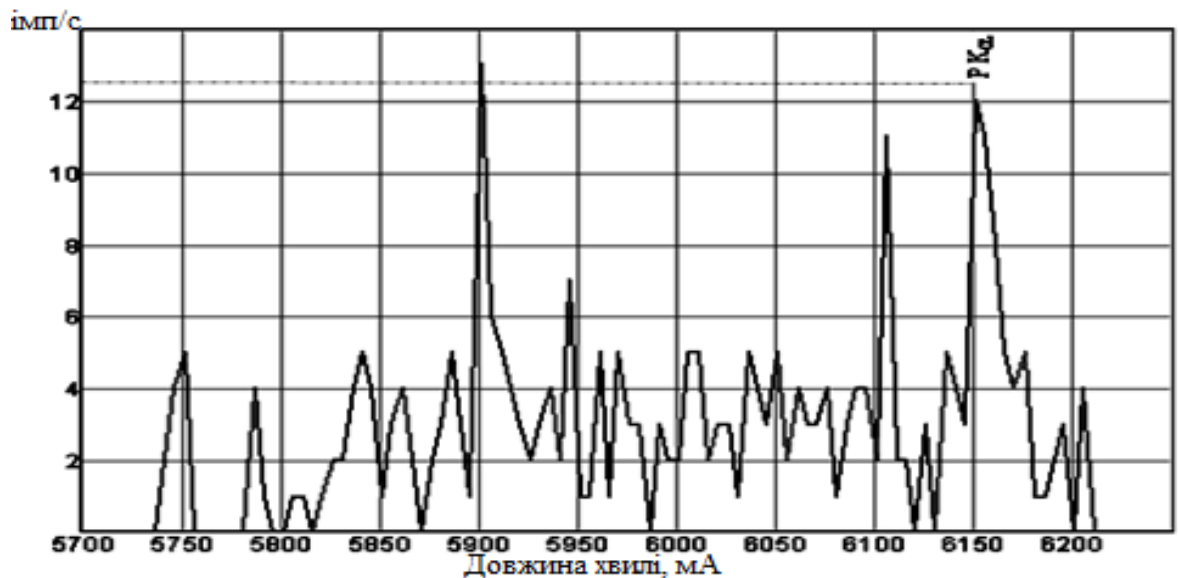


Рисунок 6.3 – ІЧ-спектр зразка рідинної фази мулових осадів після анаеробної стабілізації разом із фосфогіпсом в умовах сульфатредукції

У результаті досліджень було визначено вплив на процес відновлення фосфатів ($M(Y_3)$) із МО міських очисних споруд таких факторів: дози фосфогіпсу (ФГ) – X_1 , співвідношення між величинами ХСК і ФГ – X_2 . Статистичне оброблення зазначених вище параметрів наведено в додатках Ш та Щ.

Динаміка концентрації фосфогіпсу в процесі анаеробної стабілізації МО мала тісний кореляційний зв'язок із динамікою вивільнення фосфат-іонів (рис. 6.4)[247], [271], [272].

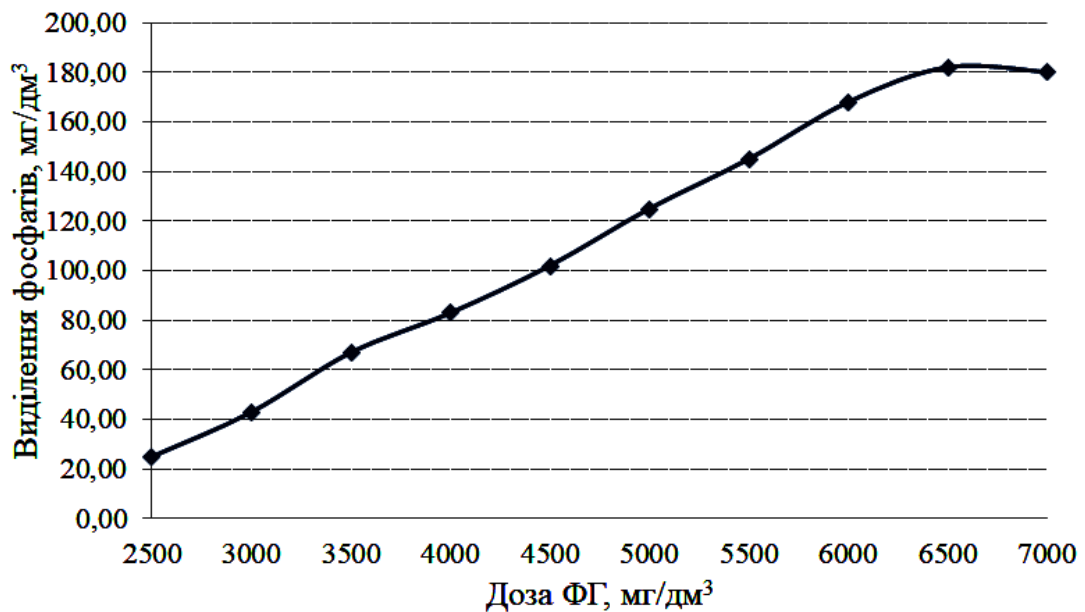


Рисунок 6.4 – Графік залежності між концентрацією вивільнених фосфатів та дозою фосфогіпсу в процесі анаеробної стабілізації мулових осадів

За одержаними результатами (рис. 6.4) вплив дози фосфогіпсу (X_1) на величину відновлення фосфатів ($M(Y_3)$) апроксимується рівнянням регресії:

$$M(Y_3) = 0,0283 \cdot X_1^2 + 20,014 \cdot X_1 + 2137,9 \quad (R^2 = 0,9837). \quad (6.3)$$

Із збільшенням концентрації фосфогіпсу до значення 7000 мг/дм³ не встановлено зростання фосфатів у розчинні. Відповідно визначено, що оптимальною є дозування фосфогіпсу на рівні 6500 мг/дм³.

Концентрація фосфатів в МО в анаеробному реакторі варіювалася у відносно широкому діапазоні від 32 мг PO₄³⁻/дм³ до 67 мг PO₄³⁻/дм³, що відповідним чином сприяло збільшенню концентрації фосфатів у вихідному потоці до значень від 112 мг PO₄³⁻/дм³ до 179 мг PO₄³⁻/дм³.

Отже, в результаті активності сульфатредукторів за впливу фосфогіпса спостерігалось збільшення концентрації фосфатів у розчинні в 3–5 разів (рис. 6.5) [194], [254], [273].

Ступінь приросту фосфат-аніонів ($СП_p$) у розчині можна визначити за формулою

$$СП_p = \frac{(C_1 - C_0)}{C_1} \cdot 100\%, \quad (6.4)$$

де C_0 та C_1 – концентрація фосфатів у рідинній фазі до та після оброблення МО разом із фосфогіпсом.

Як бачимо з рисунку 6.6 ступінь приросту фосфат-аніонів коливається у межах від 62 % до 80 %. рН підтримувалось у межах від 6,5 до 7,5.

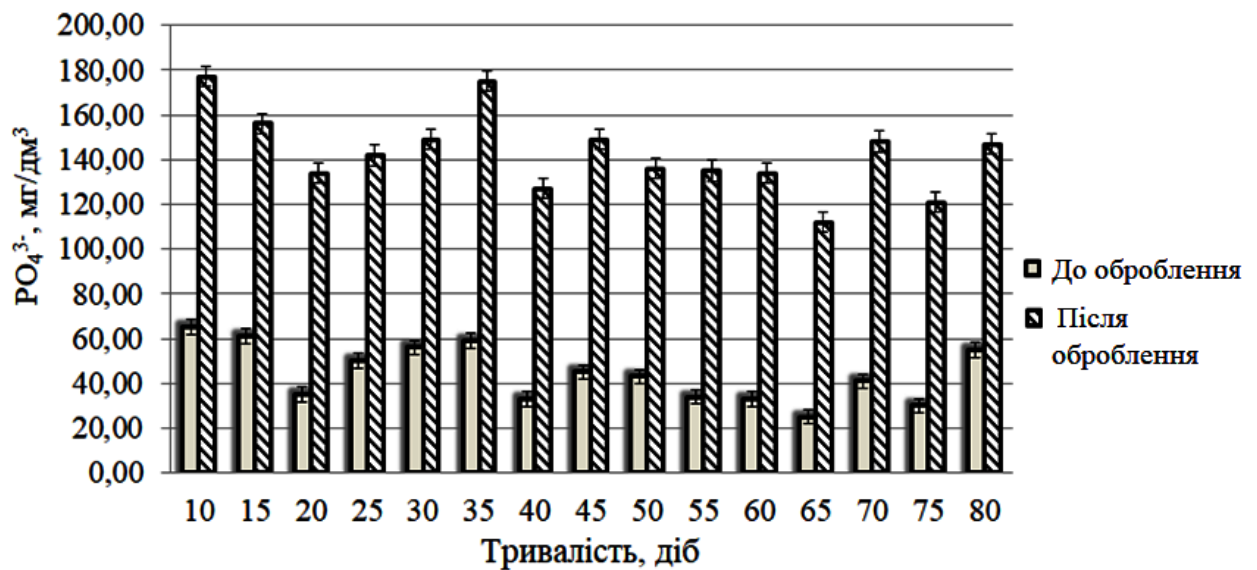


Рисунок 6.5 – Концентрація фосфатів до і після анаеробної стабілізації мулових осадів разом із дигідратним фосфогіпсом в умовах сульфатредукції

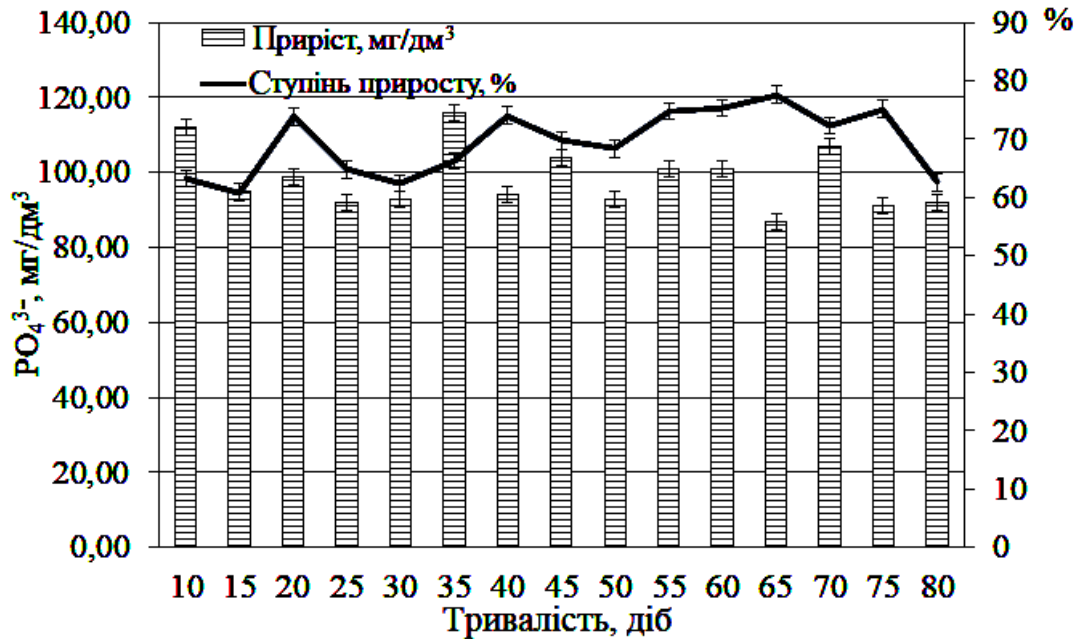


Рисунок 6.6 – Приріст концентрації фосфат-аніонів у розчинні після процесу анаеробної стабілізації мулових осадів разом із фосфогіпсом

Разом із вивільненням фосфатів здійснювали контроль видалення органічних речовин, що відповідає динаміці величини хімічного споживання кисню (ХСК).

Значення ХСК водної витяжки (1:1) МО, що подається в анаеробний реактор, знаходилось у діапазоні значень від 300 мг $O_2/дм^3$ до 376 мг $O_2/дм^3$ (рис. 6.7 та 6.8). Значення ХСК водної витяжки після обробки зменшувалось та набувало значень у діапазоні 96–147 мг $O_2/дм^3$.

Максимальне значення ХСК (181 мг $O_2/дм^3$) спостерігалось на початковій стадії анаеробної стабілізації МО разом з фосфогіпсом. Після стадії індукції, що становила 5 днів, біохімічна система переходила у стаціонарний режим роботи, коли всі вимірювання значень ХСК були на рівні нижче ніж 145 мг $O_2/дм^3$ (на 10–15 добу).

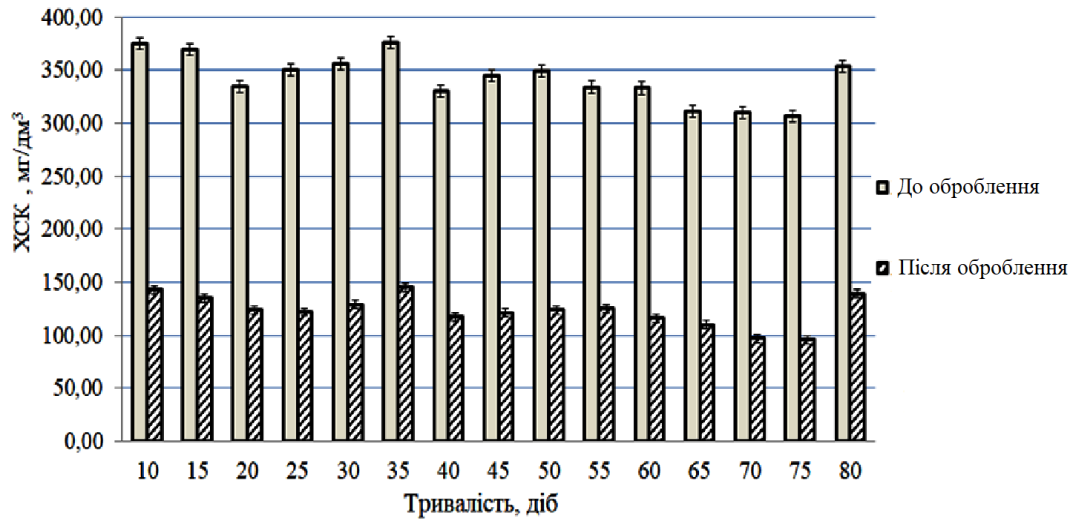


Рисунок 6.7 – Концентрація ХСК до та після анаеробної стабілізації мулових осадів разом із фосфогіпсом

Ефективність зниження величини ХСК визначали за формулою:

$$E_{\text{ХСК}} = \frac{(XCK_0 - XCK_1)}{XCK_0} \cdot 100\%, \quad (6.5)$$

де XCK_0 та XCK_1 – значення ХСК у рідинній фазі до і після оброблення МО разом із фосфогіпсом.

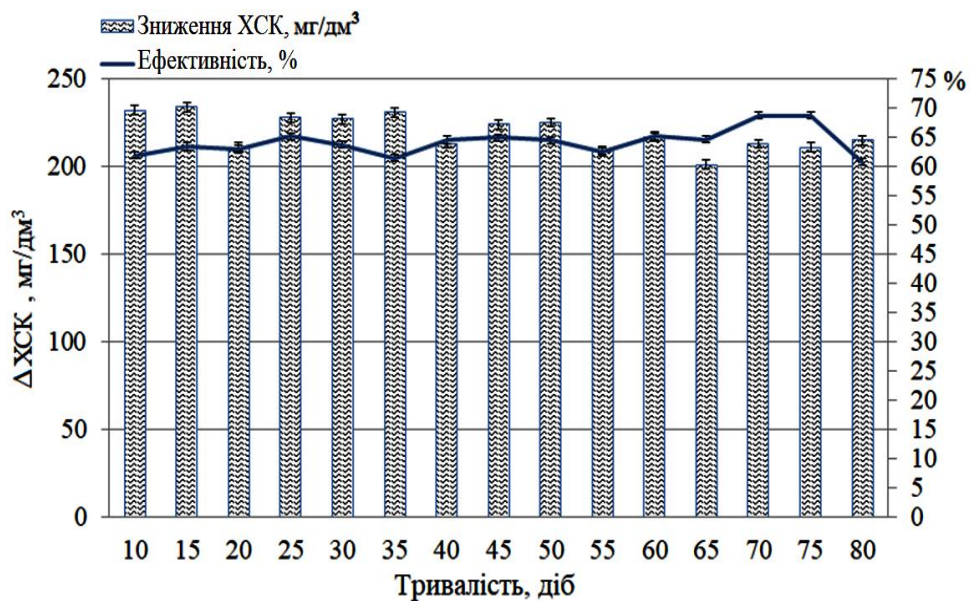


Рисунок 6.8 – Визначення рівня зниження ХСК у розчинні після процесу анаеробної стабілізації мулових осадів разом із фосфогіпсом

Вплив видалення органічних сполук, вираженого як зниження значень ХСК після фази індукції, становило неменше 60–70 % (рис. 6.8). Значення ХСК у вихідному потоці було в 1,52–3,19 разів нижче ніж у вхідному. Варіація значень ХСК впливала на зміни в концентрації фосфатів у МО (рис. 6.9).

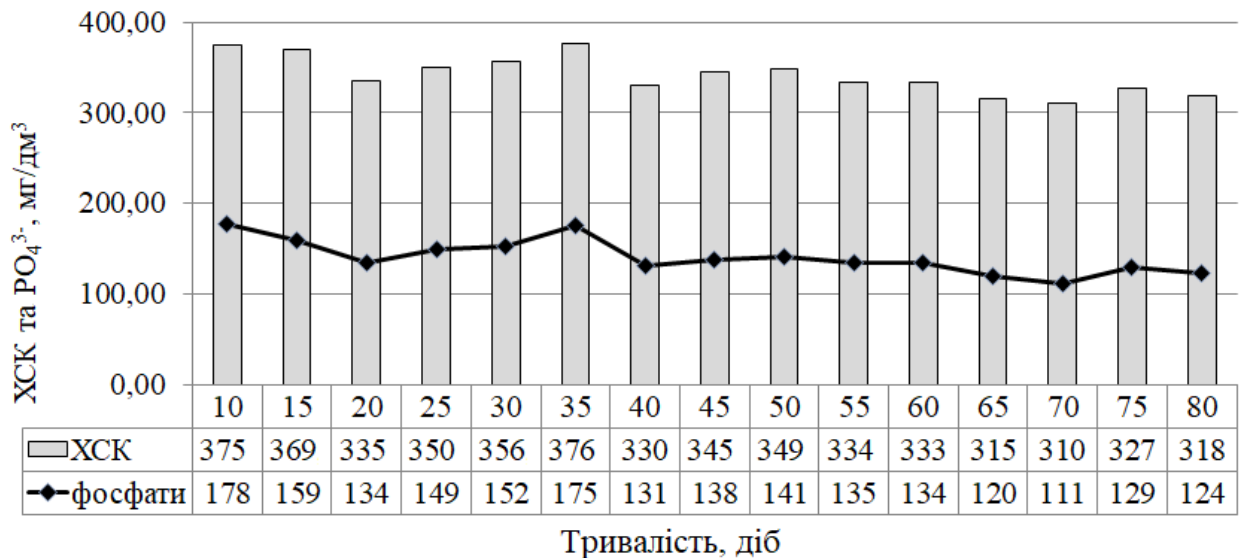


Рисунок 6.9 – Початкові величини ХСК та динаміка концентрації фосфатів після оброблення мулових осадів разом із фосфогіпсом у процесі анаеробної стабілізації

В анаеробних умовах фосформобілізувальні мікроорганізми здійснюють конверсію органічних сполук та переводять малорухомі сполуки фосфору у розчинну форму (роди *Bacillus* (*B. megaterium*, *B. subtilis*), *Penicillium*, *Aspergillus* тощо). Процес анаеробного вивільнення фосфатів посилюється шляхом введення у систему дигідратного фосфогіпсу та відповідно стимулюванням розвитку сульфатредукторів, що виділять продукти власного метаболізму у середовище та опосередковано стимулюють діяльність фосфатмобілізувальних мікроорганізмів та інтенсифікують виділення фосфат-іонів у розчин [274]. Процес сульфатредукції має синергійний ефект щодо процесу виділення фосфатів у рідинну фазу МО.

Для розуміння синергічного ефекту сумісного впливу навантаження за ХСК та дози фосфогіпсу (ФГ) на метаболічну активність анаеробних груп мікроорганізмів досліджено вплив їх співвідношення на відновлення фосфатів (рис. 6.10) [247].

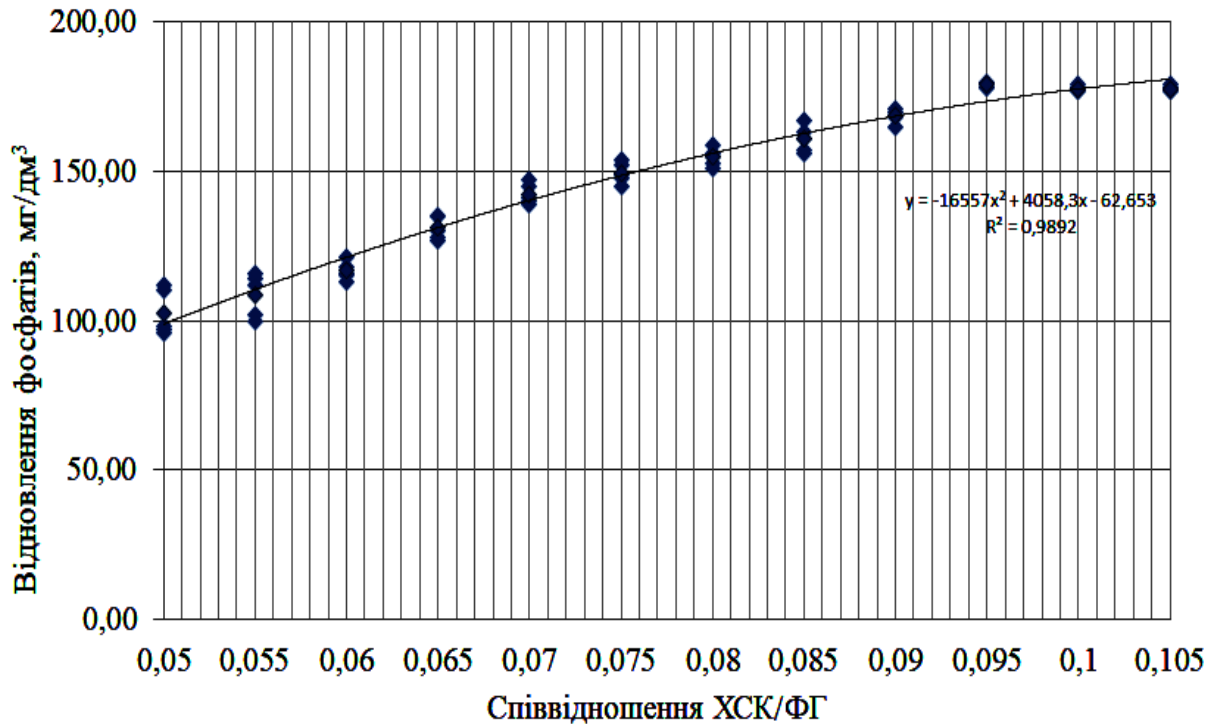


Рисунок 6.10 – Вплив на процес виділення фосфатів співвідношення величини ХСК до дози фосфогіпсу

За одержаними результатами (рис. 6.10) вплив співвідношення ХСК/ФГ (X_2) на процес відновлення фосфатів ($M(Y_3)$) із МО апроксимується рівнянням регресії [247]:

$$M(Y_3) = -16557 \cdot X_2^2 + 4058,3 \cdot X_2 - 62,653 \quad (R^2 = 0,9892). \quad (6.6)$$

Разом із збільшенням значення ХСК/ФГ до 0,1 спостерігалось збільшення кількості виділених фосфатів у розчин. За подальшого збільшення співвідношення ХСК/ФГ зростання концентрації фосфат-іонів не спостерігалось.

6.3 Обґрунтування еколого-синергетичних засад процесів інтенсифікації анаеробного вилучення біогенних елементів зі стоків і мулових осадів за допомогою дигідратного фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем

6.3.1 Визначення еколого-синергетичних механізмів відновленням фосфору з мулових осадів та стічних вод за дії фосфогіпсу

Виходячи з отриманих результатів досліджень було сформовано наукові положення реалізації еколого-синергетичних закономірностей процесу виділення фосфору з МО під час анаеробної стабілізації разом із фосфогіпсом в умовах сульфатредукції.

Визначено, що відбувається не тільки виділення фосфат-іонів з клітин мікроорганізмів з еколого-трофічних угруповань активного мулу, але також руйнування металфосфатних комплексів МО.

Переважає більшість гетеротрофних мікроорганізмів, що містяться в стічних водах і МО, здатні акумулювати фосфор. У процесі анаеробної стабілізації внаслідок активного виділення летких жирних кислот (ЛЖК) відбувається дифузія фосфат-іонів з мікробної клітини. Крім того, можливим є лізинг цих мікробних клітин з виділенням поліфосфатів у процесі анаеробної деструкції, що досліджено в [250].

На рисунку 6.11 наведена формалізація еколого-синергетичних закономірностей процесу дефосфатації МО разом із фосфогіпсом під час анаеробної стабілізації.

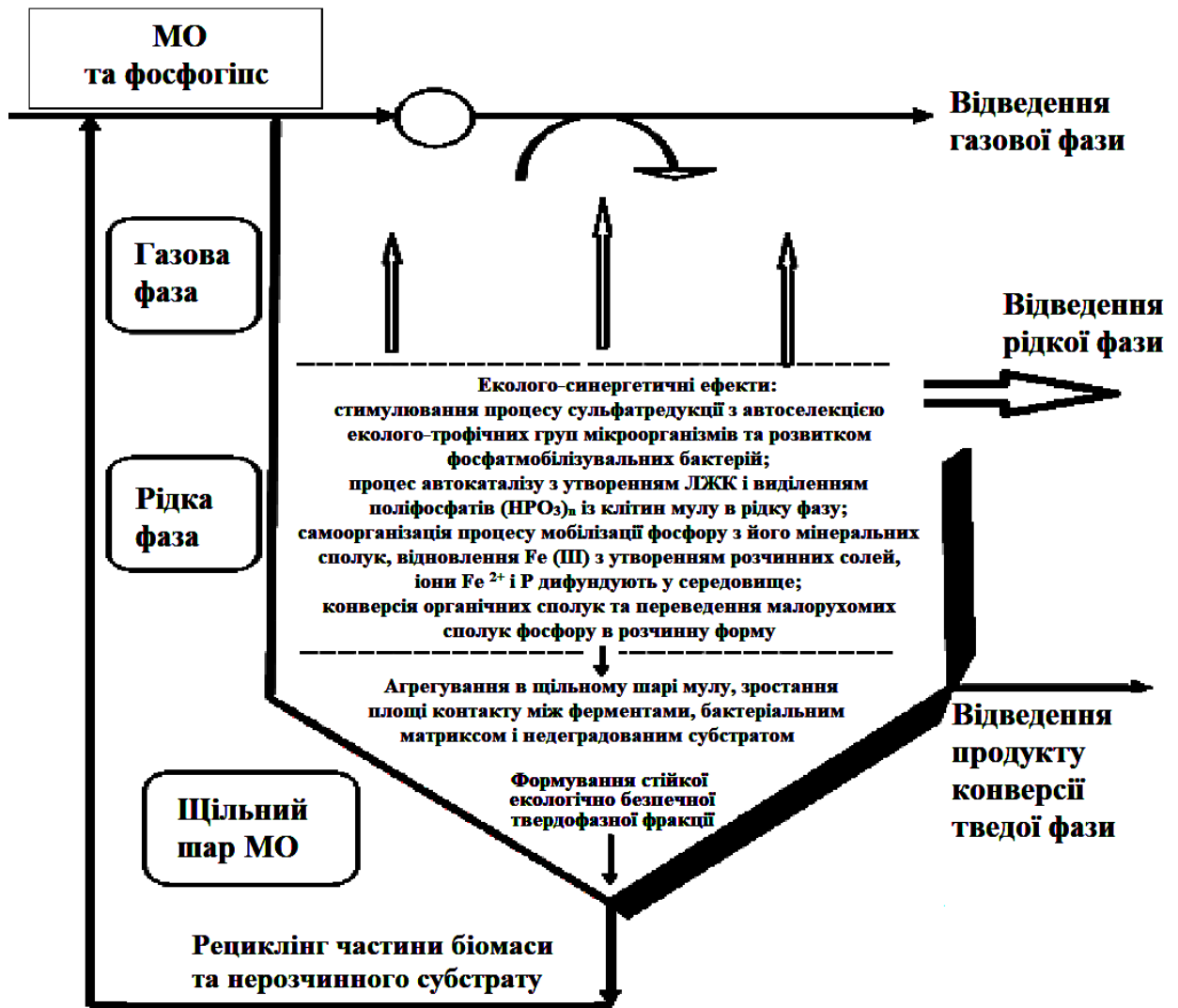


Рисунок 6.11 – Еколого-синергетична концепція дефосфатації мулових осадів разом із фосфогіпсом у процесі анаеробної стабілізації [251]

На рисунку 6.11 у блок-схемі відображено особливості функціонального розподілу в асоціації мікроорганізмів у просторі біореактора, враховуючи процес повернення частки зброженого субстрату в технологічну систему і перебіг флокуляційних процесів у МО.

Для неорганічних сполук, що задіяні в метаболізмі необхідних еколого-трофічних груп бактерій, властиве дотримання термодинамічної послідовності окисно-відновних потенціалів як бажаних акцепторів. Так, послідовність використання акцепторів електронів у процесі біохімічних реакцій така: відновлення нітратів або денітрифікація → відновлення сполук

сірки до сірководню, що пов'язане з процесом виділення фосфору з клітин фосфатакумулятивних мікроорганізмів МО → відновлення вуглекислоти в метан або метаногенез. Для ефективного розвитку сульфатредукції необхідно попередньо проводити денітрифікацію стоків і їх осадів в окремому блоці біоочищення.

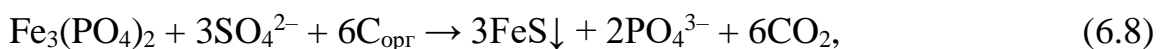
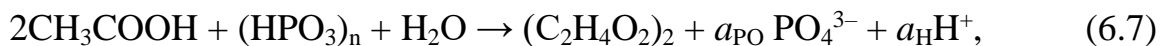
У цілому визначено закономірності біохімічних трансформацій фосфору в процесі анаеробної стабілізації МО та фосфогіпсу, що засновані на таких еколого-синергетичних механізмах (рис. 6.11) [194], [249]:

1. Самоорганізація процесу мобілізації фосфору із його мінеральних сполук, зокрема гідроксиду заліза (III), що зв'язав Р, виявляється в позбавленому доступу кисню просторі (в анаеробному біореакторі), де Fe (III) відновлюється присутньою в МО органічною речовиною в процесі мікробної редукції під час переходу мікроекосистеми на рівень домінантного розвитку сульфатредукторів. Оскільки солі Fe (II), в тому числі $Fe_3(PO_4)_2$, розчинні, іони Fe^{2+} і Р починають дифундувати у зовнішнє середовище.

2. Автокатализ гідролітичних процесів деструкції органічних речовин відбувається утворення ЛЖК і виділення поліфосфатів $(HPO_3)_n$ з клітин анаеробного мулу в рідку фазу.

Фосфат-іони, перейшовши у розчин, вступають в реакцію з іонами кальцію з утворенням малорозчинних сполук.

Механізми перебігу анаеробної стабілізації МО в умовах сульфатредукції з відновленням фосфору відображені в біохімічних реакціях дефосфатації:



де $C_{орг}$ – органічний субстрат;

a_{PO} , a_H – стехіометричні коефіцієнти.

У біохімічних рівняннях описано термінальну стадію процесу анаеробної стабілізації з конверсією органічної речовини МО. Синергійний ефект впровадження фосфогіпсу в мікроекосистему як джерела макро- і мікроелементів детермінує розвиток процесу сульфатредукції і на принципах автоселекції еколого-трофічних груп бактерій, які її здійснюють. Відповідно відбувається виділення поліфосфатів $(\text{HPO}_3)_n$ із клітин мулу, що спрощено описано в рівнянні (6.7), де $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ є резервна органічна речовина, що присутня в рідинній фазі МО.

У рівнянні (6.8) описана реакція відновлення фосфату заліза (III) в анаеробних умовах до двовалентного заліза із зв'язуванням іонів Fe^{2+} у формі сульфідів. Іони металів активно вступають у взаємодію з гідросульфід- і сульфід-іонами, тоді як фосфат-іони виділяються в рідку фазу, з якої видаляються у вигляді солей з подальшим використанням в якості добрива.

У процесі анаеробної стабілізації МО разом із фосфогіпсом органічні речовини (вуглеводи, органічні кислоти) піддаються дегідрогенізації, водень переноситься на сульфати, сульфіти або тіосульфати, які відновлюються до сірководню. Сірководень активно взаємодіє як з твердою фазою осадів, так і з наявними в рідкій фазі катіонами. Відбувається мінералізація органічної складової МО і трансформація хелатокомплексів із ВМ до розчинних органічних сполук із збільшенням рухливості ВМ, які переходять в рідинну фазу МО з подальшим осадження у нерозчинній фракції. ВМ із комплексних сполук з органічною речовиною МО за механізмом іонного обміну обмінюються на іони кальцію на поверхні фосфогіпсу.

У процесі анаеробної стабілізації органічні хелатокомплекси з ВМ руйнуються, утворюються карбонати та комплексні ізоморфні сполуки сульфідів металів: сульфід заліза (марказита), цинку (сфалерит), нікелю тощо.

У таблиці 6.1 наведено елементний та фазовий аналіз зразків біогенного композиту, що є твердофазним продуктом оброблення МО та фосфогіпсу [233].

Таблиця 6.1 – Результати аналізу зразків твердої фази продукту оброблення МО разом з фосфогіпсом після анаеробної стабілізації

Елементний склад	Фазовий склад
Si P S Ca K	JCPDS 77-1060 (кварц)
Mg Al Fe	JCPDS 74-1433 (гіпс)
Ni Cu Zn Cr	JCPDS 26-905 (потазіум гідроген фосфат гідрат)
	JCPDS 11-293 (брушит)
	JCPDS 40-660 (сульфат амонію)
	JCPDS 86-2342 (карбонат кальцію)
	JCPDS 79-43 (сульфід цинку)
	JCPDS 37-475, 74-1051 (сульфіди заліза)
	JCPDS 26-1116, 65-3928 (сульфіди купруму)
	JCPDS 65-395 (сульфід нікелю)
	JCPDS 10-345 (сульфід хрому)
	JCPDS 89-1460 (кальциум алюмініум силікат)
	JCPDS 77-1060 (кварц)

Осадження ВМ у формі комплексної сульфідної фракції є важливим протекторним чинником стабільного функціонування асоціації сульфатредукторів в біореакторі.

У процесі анаеробної стабілізації утворюється біогенний органіно-мінеральний продукт, який після відділення від рідкої фази та просушування має сіро-коричнє забарвлення та за консистенцією близький до агрегованих ґрунтових частинок (рис. 6.12) [268].



Рисунок 6.12 – Знімок біокомпозиту, що одержано після анаеробної стабілізації мулових осадів та фосфогіпсу в умовах дисиміляційної сульфатредукції

Серед основних компонентів мінеральної складової кінцевого продукту анаеробної стабілізації суміші відходів визначено такі: аморфний кремнезем, гідроксид калію, брушит, кальцит, сульфат амонію (маскагніт), сульфід заліза (марказит), цинку (сфалерит), міді (ковеліт) тощо (табл. 6.1, додаток Г). Вміст основних елементів в біокомпозиті наведено в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Вміст основних елементів у біокомпозиті в перерахунку на оксиди, %

SiO₂	Al₂O₃	CaO	K₂O	MgO	Na₂O
37,65	8,4	31,3	3,2	1,7	3,4
SO₃	ZnO	Fe₂O₃	CuO	P₂O₅	NiO
9,5	0,01	0,45	0,003	0,5	0,0014

Сполуки фосфору, виділені в рідину фазу, після реagentного осадження використовуються в комплексі з одержаним біогенним композитом на принципах екологічної безпеки.

Отже, біохімічні перетворення під час анаеробної стабілізації МО та стоків разом із дигідратним фосфогіпсом відбуваються на засадах

самоорганізації мікроекосистем. При цьому проявляється синергізм як ефект « $2 + 2 = 5$ », тобто прагнення досягти таких результатів, які не є лише сумациєю доданків. І кожна біохімічна реакція протікає під час взаємодії з різними факторами та іншими реакціями (хімічними, фізичними, біологічними) у єдиній біохімічній системі простору біореактора, обумовлюючи одна одну.

6.3.2 Еколого-синергетичні закономірності процесу трансформацій фосфогіпсу та мулових осадів у технологіях захисту водних екосистем

Моніторинг стану МО в процесі анаеробної стабілізації разом із фосфогіпсом показав, що в біохімічній системі спостерігалось включення напівпрозорих дрібних частинок кристалічної структури в пластівцях мулу (рис. 6.13), що свідчить про утворення твердої мінеральної фази внаслідок компонентних трансформацій фосфогіпсу. Її аналіз показав наявність карбонату кальцію (кальцит) [252].

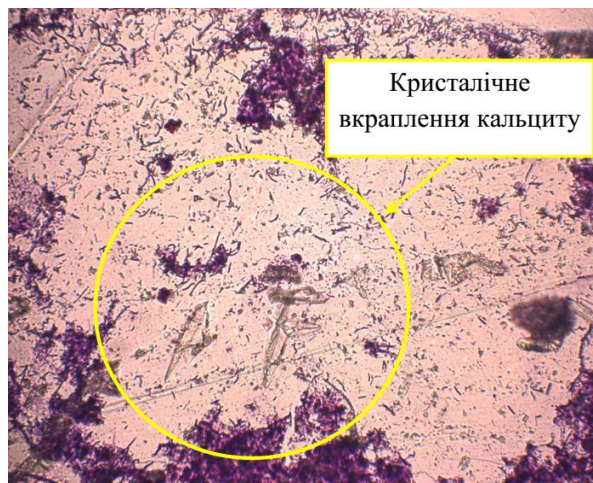


Рисунок 6.13 – Формування кристалічних структур в бактеріальній масі анаеробного мулу. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом Грама.

Зб. x100

В асоціації мікроорганізмів домінували ацетатотрофи, що пов'язано з неповним окисненням органічної речовини до ацетатів. Отже, першочергове

значення для стабільної роботи системи має видалення додатково утворених ЛЖК. В іншому випадку відбувається зниження значення рН до 4,0.

На рисунку 6.14 просторово наведений процес формування і розпаду агрегатів анаеробного МО на мікрорівні, що відповідають процесу біофлукуляції. На етапі дезінтеграції муловий індекс експериментального МО становив 60–80 см³/г, в той час як на контрольній лінії він досягав 250 см³/г.



Рисунок 6.14 – Формування агрегатів бактерій у процесі анаеробної стабілізації. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом Грама. Зб. х40

У процесі спільної анаеробної стабілізації МО і фосфогіпсу формується асоціація мікроорганізмів із доміантністю сульфатредукторів, кількість яких досягала $1,0 \cdot 10^{10}$ КУО/см³. Одержані мікрознімки анаеробно стабілізованого МО дозволили спостерігати різні форми клітинних агрегатів із зростанням біомаси мікроорганізмів (рис. 6.15).

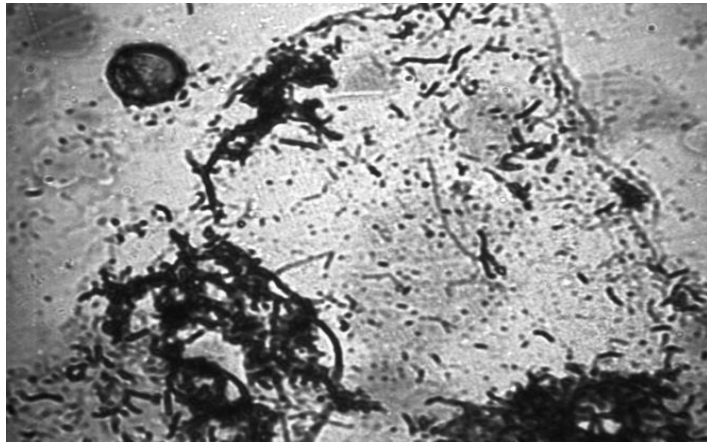


Рисунок 6.15 – Формування агрегатів бактерій в процесі анаеробної стабілізації мулових осадів разом із фосфогіпсом. Світлова мікроскопія.

Забарвлення за методом Грамма. Зб. x100

На рисунку 6.16 наведено виділені в процесі анаеробної стабілізації кислотостійкі спороутворюючі мікроорганізми, що відносяться до *Desulfomicrobium sp.*

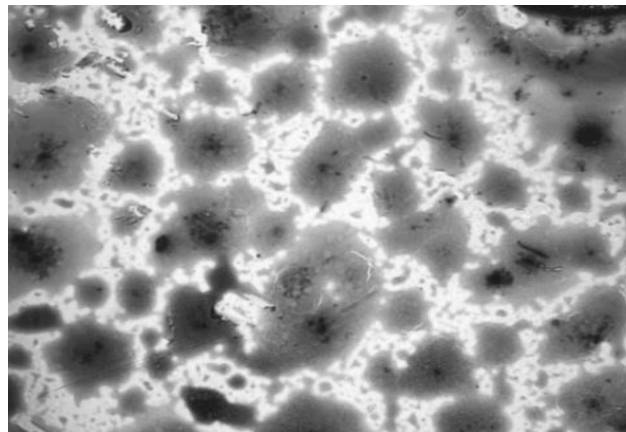


Рисунок 6.16 – Кислотостійкі спороутворюючі бактерії асоціації мікроорганізмів-деструкторів. Світлова мікроскопія. Забарвлення за методом

Циля-Нільсона. Зб. x40

У процесі анаеробної стабілізації в умовах сульфатредукції внаслідок активного виділення ЛЖК відбувається дифузія фосфат-іонів з мікробної клітини. Фосфор в клітинах поглинається проти градієнта концентрації шляхом енергозалежного процесу за допомогою специфічних білків-

переносників. Мікроекосистема здійснює поглинання і виділення фосфору разом з катіонами двовалентного металу, як іон $MeHPO_4^+$, де $Me - Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$ тощо [233].

На рисунку 6.17 наведена розроблена модель процесу анаеробної стабілізації МО разом із фосфогіпсом з урахуванням самодовільних процесів дезінтеграції та повторної агрегації анаеробного мулу, що відображає елементи синергізму в взаємодіях синтрофних груп мікроорганізмів.

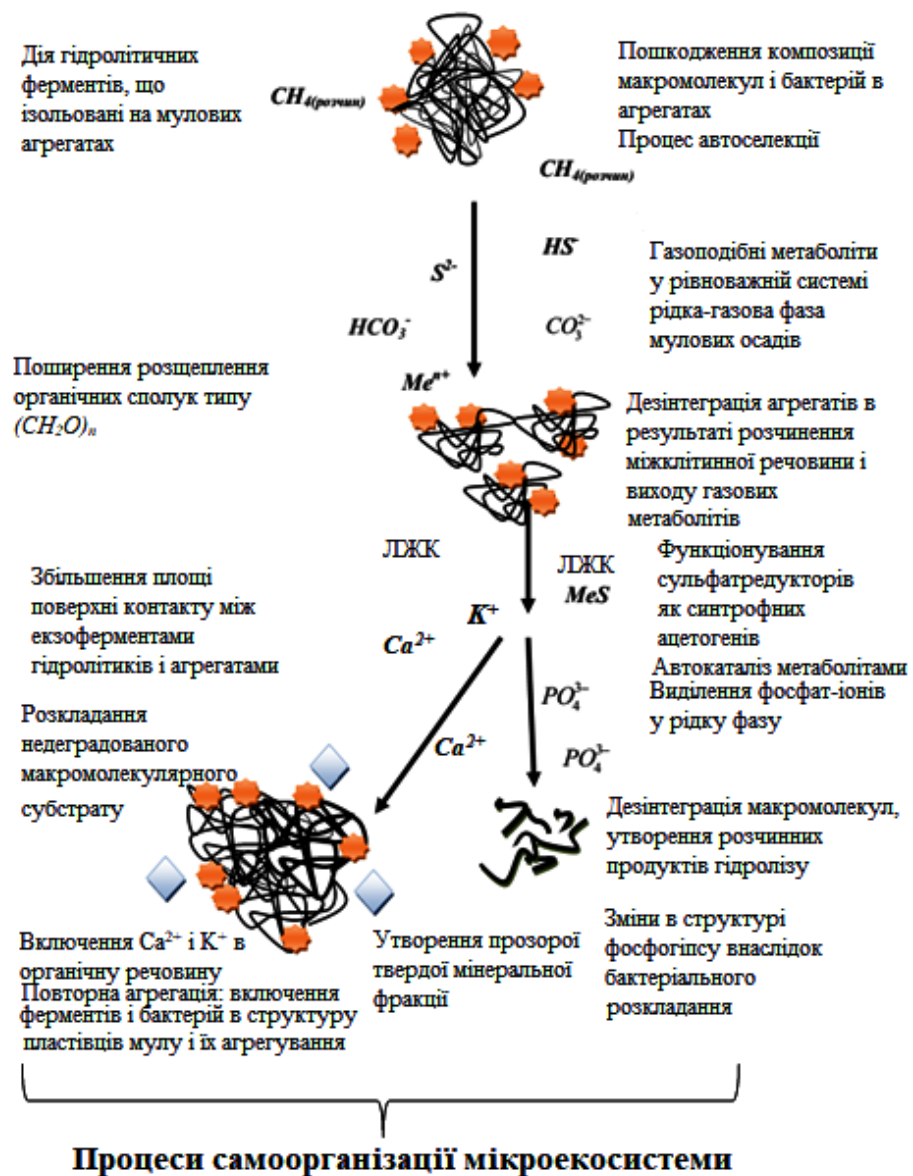


Рисунок 6.17 – Процеси самоорганізації мікроекосистеми у процесі анаеробної стабілізації мулових осадів разом із фосфогіпсом на засадах еколого-синергетична підходу[194]

Поблизу лінії рівноваги CH_4 розчин – CH_4 газ в МО формується активний шар, біля верхньої межі якого починають утворюватися бульбашок газу. В схемі відображено процес виділення фосфат-іонів із МО, суміщений з виділенням ЛЖК та вивільненням іонів кальцію та калію з їх включенням в органічну структуру МО.

Одним з важливих процесів анаеробної стабілізації є агрегація частинок МО з розширенням поверхні контакту між органічним залишком субстрату, фосфогіпсом, відмерлою мікробною біомасою і гідролітичними мікроорганізмами. Збільшення розміру таких агрегатів був обмежений процесом дезінтеграції. Як наслідок відносно положення клітин бактерій в агрегатах безперервно змінювалось на принципах самоорганізації.

В анаеробних умовах, за відсутності конкуруючих денітрифікаторів, фосфоракумулювальні бактерії здатні до вилучення органіки, витрачаючи енергію, що продукується в результаті розпаду внутрішньоклітинних поліфосфатів. Внаслідок цього процесу відбувається виділення в зовнішнє середовище ортофосфатів.

Заміщення металлокомплексів в мікробних клітинах на Ca^{2+} фосфогіпсу в процесі іонного обміну стимулює активність екзополіфосфатази, як наслідок вивільнений ортофосфат утворює з катіонами Ca^{2+} комплекси, які «викидаються» з клітини в зовнішнє середовище за допомогою біохімічних транспортних систем.

У процесі метаболізму сульфатредукторів утворений сірководень впливає на активність ферментних систем клітин анаеробного мулу з виділенням з них металфосфатних комплексів та вивільненням фосфат-іонів у рідку фазу, а сульфід та гідросульфід осаджується разом з іонами металів в сульфідній твердій фракції.

Якісні характеристики компонентів мікробної системи МО змінюються в залежності від адаптивної динаміки видів у функціональному угрупованні. Важливо, що асоціація різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів функціонує як єдине ціле з кооперативними трофічними зв'язками, що

визначають план хімічних взаємодій. Відбувається саморегуляція мікробіологічної системи. Штучна детермінація такої саморегуляції для реалізації необхідного етапу очищення відзначається проблематикою контролю, який не можна вважати регуляторним по відношенню до певних видів бактерій в системі. Самодовільні перетворення в системі «мікробіом – фосфогіпс – органічна компонента МО» визначають емерджентні властивості продукту оброблення – біогенного композиту.

Еколого-біохімічну систему схематично наведена як динамічна система (рис. 6.18) з вхідними та вихідними параметрами.

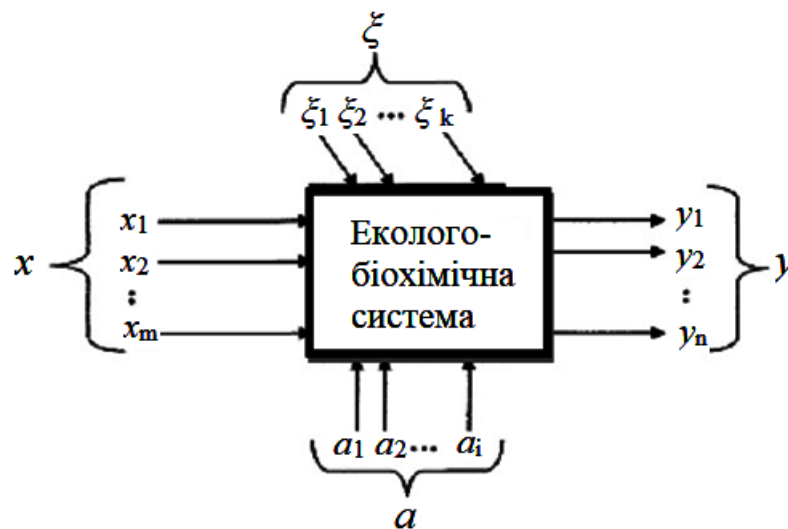


Рисунок 6.18 – Структурна схема еколого-біохімічної системи [222]

Зміна стану цієї системи базується на дії на неї зовнішніх чинників (температури, надходження поживних речовин тощо) і відповідних реакцій системи на ці чинники – якісні (видове різноманіття) і кількісні (біомаса, виділення продуктів біосинтезу тощо) зміни. Така еколого-біохімічна система має ряд підсистем на рівні груп мікроорганізмів або окремих їх видів зі своєю динамікою розвитку матриксу та продукуванням метаболітів, що й визначають напрям реакцій у системах очищення та режим функціонування технологічних системи (неперервний або періодичний). Відповідно ці підсистеми визначають внутрішні параметри системи.

Внутрішні параметри системи $a = (a_1, a_2, \dots, a_i)$ – кінетичні характеристики підсистем мікроекосистеми. Між підсистемами є зв'язки, так вихідні параметри однієї підсистеми входять до складу вхідних параметрів іншої підсистеми. Зміна стану підсистеми- m в цей момент часу t_2 залежить від зміни стану підсистеми- n в певний момент часу t_1 . Мікробіоценоз структурно змінюється в просторі і часі, що є процесом сукцесії. Ця динаміка закладена в «підрядній» структурі трофічних взаємовідносин між популяціями різних мікроорганізмів (підсистем), яку можна визначити як систему біохімічних реакцій і відповідно «сполученою» кінетикою їх розвитку. А параметри невизначеності $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)$, тобто частина вхідних змінних $x = (x_1, x_2, \dots, x_m)$ і внутрішніх параметрів системи, відіграють важливу роль у точці біфуркації за переходу асоціації на інший рівень організації. Наприклад, зміни домінуючих видів мікроорганізмів під час внесення нового акцептора електронів у систему при додаванні фосфогіпса. У свою чергу змінюється вектор вихідних параметрів $y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ [222].

Властивості компонентів біохімічної системи МО у процесі дефосфатації в умовах сульфатредукції змінюються залежно від адаптивної динаміки зміни видів у функціональному еколого-трофічному угрупованні мікроорганізмів. Відбувається саморегуляція мікроекосистеми, і впливати на цю саморегуляцію штучно необхідно з урахуванням еколого-синергетичних механізмів її розвитку, до того ж такий вплив не є регуляторним по відношенню до певних штамів бактерій за їх інокуляції в систему.

Отже, необхідно розглядати не локальну герметичну систему типу лабораторного культиватора, а промислові масштаби, наприклад, в технологічній системі переробки МО на очисних спорудах міст.

Забезпечення збільшення виходу біогазу здійснюється шляхом поліпшення умов метаногенезу. Зокрема визначення оптимального значення рН, кількості макро- та мікроелементів, що надходять до системи тощо, але це опосередковано впливає на видовий склад метаногенів (гідрогенотрофних і ацитокластичних) і суміжних з ними за трофічними зв'язками груп

мікроорганізмів (гомоацетогнів, сульфатредукторів, денітрифікаторів тощо). Домінантність в асоціації окремих видів і родів мікроорганізмів визначається термодинамічною вигодою використання різних акцепторів електронів (SO_4^{3-} , CO_2 , CO , NO_3^- тощо) [200], [248],[233].

На рисунку 6.19 наведена формалізація функції Гіббса – вільної енергії утворення структури біохімічної системи з біологічним агентом – домінантним видом мікроорганізмів або еколого-трофічною групою, що безпосередньо задіяна в процесі анаеробної стабілізації стоків та МО разом з фосфогіпсом.

Рушійною силою несамодовільних процесів є цикл обміну речовин і енергією. Для «темнових» мимовільних процесів рушійною силою самоорганізації та розвитку біоструктур всіх ієрархічних рівнів є «термодинамічні сили». Функція Гіббса утворення молекул, супрамолекулярних структур, як складних систем, в умовах біотехнологічної системи має високий рівень відповідності значенням цієї функції утворення природних мікроекосистем.

Стійкість екосистем не може бути збережена і забезпечена, якщо буде порушений закон внутрішньої динамічної рівноваги, що діє як регулятор навантаження на довкілля за умови не порушення компонентного і просторового балансів у речовинних та енергетичних потоках. Саме ці «баланси» є регулюючими чинниками в процесі розроблення енергоефективних та ресурсозберігаючих технологій, заходів з охорони НС.

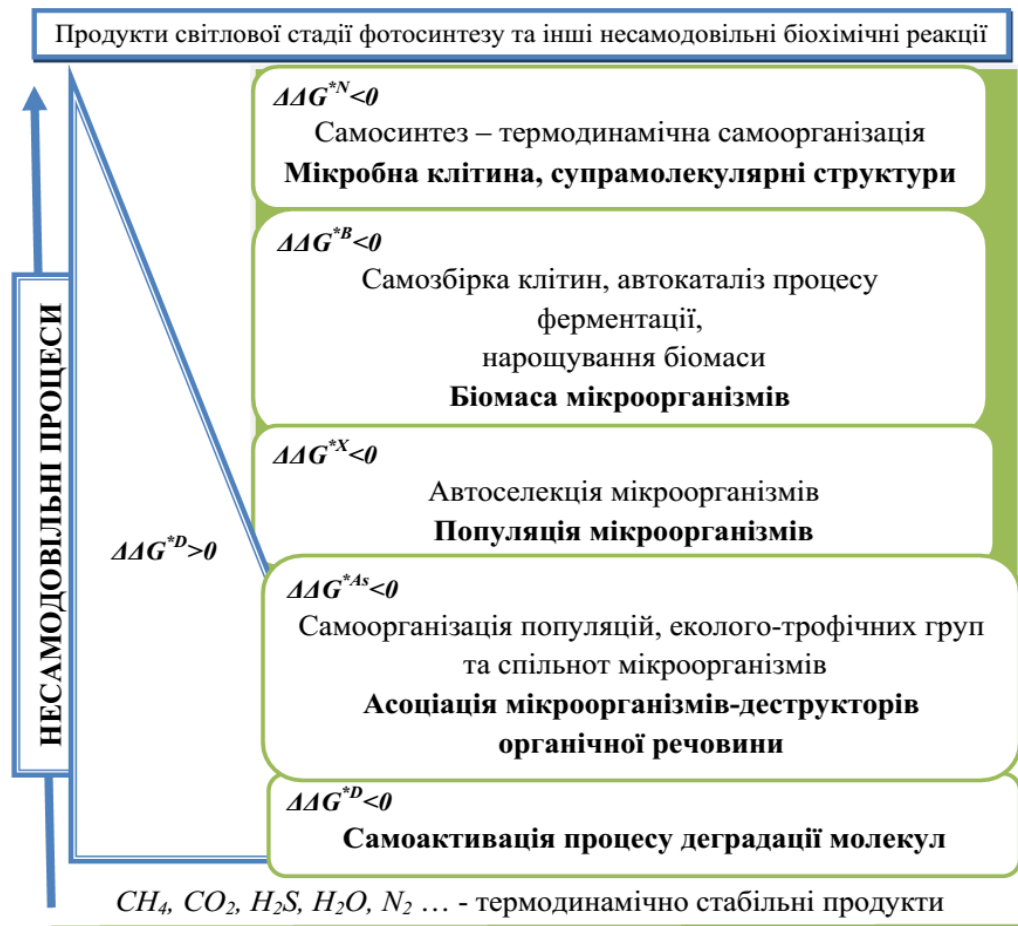


Рисунок 6.19 – Схема зміни функції Гіббса утворення складних мікроекосистем, ΔG^{*i} під час виникнення та біодеградації хімічних зв'язків в складних органічних сполуках (D), клітинах (N) і біомасі (B), популяціях мікроорганізмів (X), асоціаціях (As)[233]

Отже, біохімічна система, що формується в процесі оброблення МО разом із фосфогіпсом, володіє внутрішньою енергією, речовиною, інформацією та динамічною якістю, що пов'язані між собою настільки, що будь-яка зміна одного з цих показників викликає просторово-часові, супутні функціонально-кількісні зміни іншого для збереження інтегральної величини матеріально-енергетичного, інформаційного і динамічного стану усєї системи з утворенням екологічно безпечних продуктів.

6.4 Розроблення технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем

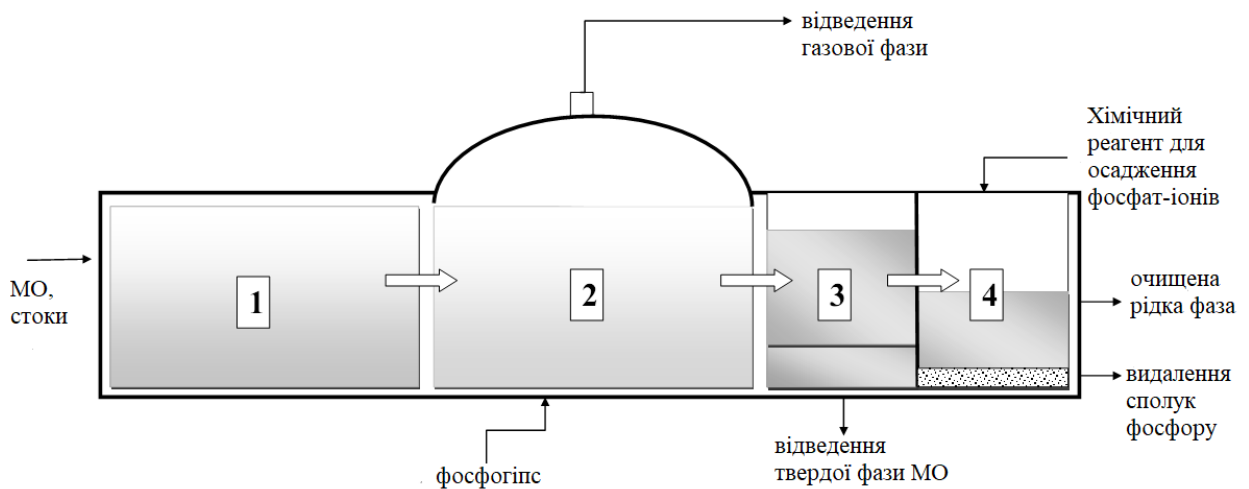
Для побудови принципової технологічної схеми процесу науково обґрунтовано такі положення:

1) попередня денітрифікація МО з частиною потоку стічних вод покращує анаеробіоз в біореакторі (резервуарі);

2) дефосфатація інтенсифікується під час введення в анаеробний реактор фосфогіпсу, який стимулює процес сульфатредукції на принципах автоселекції;

3) видалення фосфат-іонів з рідинної фази доцільно проводити в окремому блоці очищення за допомогою реагентного осадження.

Принципова схема процесу наведена на рисунку 6.20.



1 – біоблок денітрифікації; 2 – анаеробний резервуар, де відбувається процес анаеробної стабілізації в умовах сульфатредукції; 3 – відстійник;

4 – блок реагентного видалення фосфору

Рисунок 6.20 – Принципова схема процесу комплексного біохімічного очищення мулових осадів разом із фосфогіпсом [249]

Окремі положення технології захищено патентом на винахід та конструкція анаеробного блоку захищена патентом на корисну модель «Установка анаеробної переробки органічних відходів» (Додаток Я).

Перша стадія процесу – денітрифікація, здійснюється в біоблоці, до якого надходить МО з частиною потоку стічних вод.

Друга стадія – анаеробна стабілізація в умовах сульфатредукції відбувається після надходження МО з біоблоку в анаеробний реактор, до якого дозовано подається фосфогіпс і передбачено виведення біогазу із системи з можливістю подальшої утилізації.

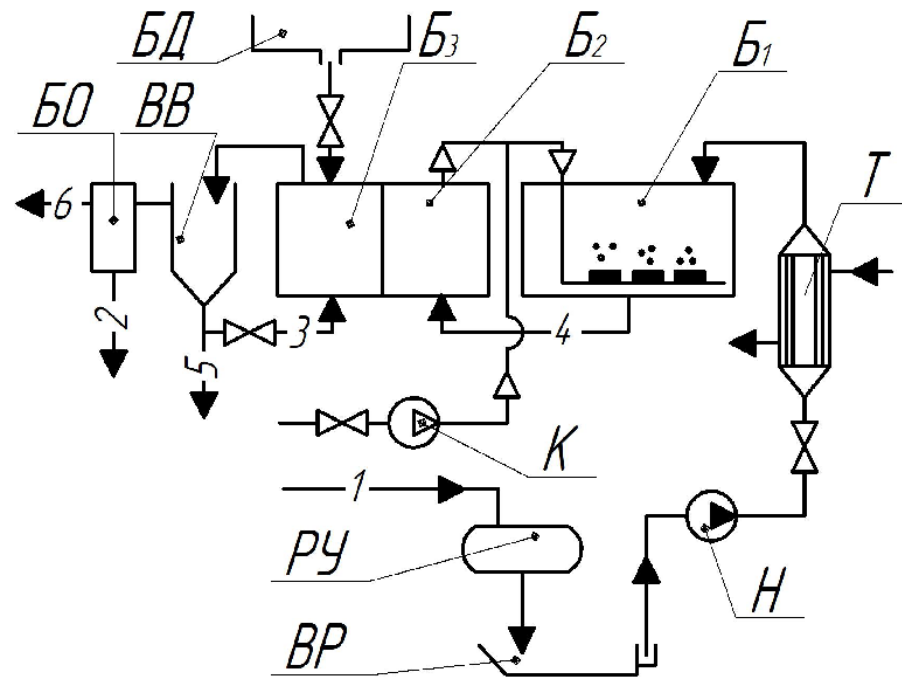
Третя стадія – фазовий поділ в процесі відстоювання. З відстійника тверда фаза видалається із системи, рідинна фаза направляється в блок осадження фосфору (четверта стадія) за допомогою гідроксиду кальцію.

Фосфат-іони видалити з рідинної фази МО можливо за допомогою різних реагентів з подальшим використанням в якості добрива в сільському господарстві.

Пуск установки очищення стічних вод та МО передбачає наявність «стартової» кількості біомаси мікроорганізмів-деструкторів в якості інокуляту. Основні етапи пускового періоду: культивування необхідних еколого-трофічних груп в лабораторних умовах у ферментерах; сепарація життєздатної біомаси; іммобілізація необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів на анаеробних і аеробній стадіях, що може виступати як окремий резервуар аеротенку, допускається інокуляція активного мулу з діючих міських очисних споруд; надходження стоків та МО, стимулювання розвитку асоціації мікроорганізмів в умовах автоселекції за рахунок введення фосфогіпсу; вихід установки на проточний режим.

Загальна технологічна схема споруд комплексного очищення стоків та МО з утилізацією фосфогіпсу наведена на рисунку 6.21 [254]. Вона складається з трьох стадійного очищення з високонавантаженою першою стадією аеробного окиснення з віком мулу 0,5 доби і гідравлічним часом перебування 0,45 годин. Ефективність видалення ХСК на цій стадії може

досягти 32–50 %. За часу перебування 0,45 години органічна речовина лише сорбується на поверхні активного мулу, але не встигає поглинатися клітиною, що сприятливо позначається на подальшій газогенерації в анаеробних біореакторах.



1 – вхідний потік на очищення; 2 – осад, що містить осаджені сполуки фосфору; 3 – рециклінг частки зброджених мулових осадів; 4 – нітратний оборотний цикл; 5 – утворений органо-мінеральний продукт на утилізацію;
6 – очищена рідка фаза;

РУ – резервуар-усереднювач; ВР – радіальний відстійник; Н – насос;

Т – теплообмінник; Б₁ – аеробний біореактор; Б₂ – анаеробний біореактор для здійснення стадії денітрифікації (факультативний анаеробіоз); Б₃ – анаеробний біореактор для здійснення стадії дефосфотації в умовах сульфатредукції з виділенням сполук фосфору (облігатний анаеробіоз); БД – бункер-дозатор дигідратного фосфогіпсу;

ВВ – вторинний відстійник; БО – бункер осадження для реагентного видалення фосфору з рідинної фази; К – компресор

Рисунок 6.21 – Технологічна схема процесу очищення стоків та мулових осадів із використанням дигідратного фосфогіпсу [254]

В анаеробному біореакторі для здійснення стадії денітрифікації, відбувається з підтриманням віку активного мулу на рівні 5–10 діб в залежності від температури. Рівень розчиненого кисню підтримується від $0,1 \text{ мг/дм}^3$ до $0,97 \text{ мг/дм}^3$. В психрофільних умовах (293 К) при проектуванні час гідравлічного утримання приймають 1–2 доби та 0,5–1 доби у мезофільних умовах (308 К). Чим більше час гідравлічного утримання субстрату (сирого МО), тим вище потенційний вихід ХСК речовини, що розчиняється. Визначено, що в стаціонарному режимі, вихід розчиненої органічної речовини з анаеробного біореактора стадії денітрифікації з розширеним шаром мулу (гідролізат і залишок розчиненої речовини міських стоків) за 0,5 доби може досягти $\sim 30\%$ від ХСК речовин стоків, що біологічно розкладаються. В анаеробному біореакторі для здійснення стадії дефосфотації в умовах сульфатредукції з виділенням сполук фосфору зброджуються МО з попередніх стадій біологічного очищення. Оптимальне значення віку мулу, де швидкість утворення ЛЖК, ацетатів і ефективність видалення фосфору досягають максимальних значень, лежать в діапазоні 5–11 діб.

Отже, час утримання мулу становить 10 діб (разом із початковим періодом індукції, що складає неменше 5 діб під час запуску установки) у мезофільних умовах для досягнення показників розпаду органічної речовини до 65% і ступенем виділенням фосфат-аніонів неменше 70% . Питомий рівень газоутворення становить від $650 \text{ дм}^3/\text{г}$ беззольної речовини. Гідравлічний час утримання стоків 1,5–2 години.

Критерій ефективності іммобілізації мікробних клітин, заснований на повторному збільшенні виходу біомаси вільноплаваючих клітин, свідчить про насичення носія із фосфогіпсу біомасою мікроорганізмів-деструкторів. Переважно більшість мікроорганізмів закріплюється в перші 5 діб, а потім зі збільшенням часу контакту ступінь адсорбції клітин різко знижується і відбувається утилізація фосфогіпсу близько $6,5 \text{ кг/м}^3$ МО, що подаються на очищення.

Технологія очищення стоків та МО, що заснована на аеробно-анаеробному процесі конверсії, забезпечує просторову сукцесію мікроорганізмів і трофічний ланцюг гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсу) для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп.

Для підтримання високої ефективності процесу очищення здійснюється контроль таких показників: температура стоків та МО на вході в анаеробні біореактори; значення рН середовища на вході і виході анаеробних і аеробного біореакторів; концентрація розчиненого кисню (pO_2) на вході і виході аеробному біореакторі; значення окислювально-відновного потенціалу (Eh) в анаеробному біореакторі; концентрація фосфатів (PO_4^{3-}) на вході та виході із анаеробних і аеробного біореакторів. Очищена рідинна фаза після осадження фосфатів у бункер осадження може збиратися у відсіки-накопичувачі і самоплином надходити в насосний блок очищених стоків міських очисних споруд [194], [254], [275].

Для поліпшення умов життєдіяльності бактерій і відповідного поліпшення ефекту очищення стоків та/або МО в аеробний біореактор передбачена подача повітря від повітродувки для насичення (аерації) стоків киснем повітря. Подача повітря здійснюється в ерліфтну зону кожної секції через перфоровані трубопроводи. Насичені киснем стоки циркулюють через робочу зону аеробного біореактора і очищаються бактеріями, іммобілізованими на волокнистих носіях.

Аерація аеробного біореактора здійснюється за рахунок ежекції повітря з атмосфери за допомогою компресора і газів, що відходять із анаеробного біореактора стадії денітрифікації.

Анаеробні біореактори (Б₂ та Б₃) батареїного типу складається з послідовно сполучених секцій (неменше 23 кожний), режим руху рідини – самотічний. Секція біореактора є вертикальною трубою $d = 350$ мм (матеріал – пластмаса), висотою 4,5 м. У кожну секції анаеробного біореактора стадії дефосфотації відбувається автоматичне підведення фосфогіпсу із бункера-

дозатора. У верхній частині блоків змонтовані газовідводні колектори, які з'єднані з секціями біореактора.

Під час циркуляції активного мулу в анаеробному біореакторі стадії дефосфатації відбувається його коагуляція разом із частинками фосфогіпсу з утворенням біоактивного матриксу, що дозволяє зменшити втрати життєздатної біомаси із системи. Також така система дозволяє задіяти низькопотенційне тепло стоків, що описано в [276].

Під час проектування процесів біохімічного очищення стічних вод широко використовується методика, що базується на рівнянні масового балансу ХСК стічних вод за [277]. Але вона не враховує фізико-хімічні властивості мінеральних носіїв, що можуть застосовуватися під час очищення стоків і МО, та синергійний показник сумісного розвитку різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів в одній асоціації. Відповідно ці фактори було враховано та запропоновано здійснювати розрахунок об'єму анаеробного біореактора стадії дефосфатації за формулою, м³:

$$V_{\text{БЗ}} = \left(\frac{w_{\text{МО}} \cdot m_{\text{МО}}}{\rho_{\text{МО}} \cdot 100\%} + \frac{m_{\text{ФГ}}}{\rho_{\text{ФГ}}} \right) \cdot \left(\frac{Y_{\text{X/(S+D)}} \cdot (\Delta C_{\text{ХСК}} + \Delta C_{\text{P}})}{\tau \cdot (1 - Y_{\text{X/(S+D)}}) \cdot \sum \mu_{i\text{АМ}} \cdot X_{\text{заг}}} \right) \quad (6.9)$$

де $w_{\text{МО}}$ – вологість МО, %;

$m_{\text{МО}}$ – маса МО, що надходять на стадію дефосфатації, кг;

$m_{\text{ФГ}}$ – маса фосфогіпсу, кг;

$\rho_{\text{МО}}, \rho_{\text{ФГ}}$ – густина МО і фосфогіпсу відповідно, кг/м³;

$Y_{\text{X/(S+D)}}$ – економічний коефіцієнт виходу біомаси за комплексним субстратом (ХСК/ФГ);

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

ΔC_{P} – навантаження за фосфатами, кг/м³;

τ – час перебування на стадії дефосфатації, доба;

$\mu_{i\text{АМ}}$ – питома швидкість зростання i -ого виду асоціації мікроорганізмів, доба⁻¹;

$X_{\text{заг}}$ – загальна продуктивна біомаса в біореакторі, кг/м^3 .

Показники ефективності очищення у загальній системі біореакторів Б₁–Б₂–Б₃ можуть досягти за ХСК – 95,5 %, за фосфатами – 99,5 %, зокрема, під час анаеробних стадій у процесі дефосфатації – не менше ніж 60 % за ХСК та 70 % за сполуками фосфору.

Висновки до розділу 6

1. Науково обґрунтовано та досліджено еколого-синергетичні основи вивільнення фосфатів в анаеробних умовах під час стабілізації МО разом із фосфогіпсом із врахуванням процесів самоорганізації домінантних еколого-трофічних груп мікроорганізмів та стимулювання діяльності фосфатмобілізуювальних бактерій для інтенсифікації виділення фосфат-іонів у рідинну фазу, зокрема визначено механізми:

– самоорганізації процесу мобілізації фосфору із його мінеральних сполук у процесі мікробної редукції під час переходу мікроекосистеми на рівень домінантного розвитку сульфатредукторів;

– автокаталізу гідролітичних процесів деструкції органічних речовин відбувається утворення ЛЖК і виділення поліфосфатів із клітин анаеробного мулу.

2. Здійснено дослідження впливу дози фосфогіпсу на процес дефосфатації в умовах сульфатредукції. Кінцева концентрація фосфатів у рідкій фазі МО спостерігалась в 2,5–5,0 рази більша у порівнянні з вхідним потоком та в цілому досягається потенціал вилучення сполук фосфору – 80 %. Разом із вивільненням фосфатів дослідили видалення органічного субстрату за величиною ХСК, що на виході із системи набувало значень 110–181 $\text{мг O}_2 / \text{дм}^3$. Визначено оптимальну дозу внесення фосфогіпсу на рівні 6500 мг/дм^3 .

3. Для визначення синергічного ефекту сумісного впливу навантаження за ХСК та концентрації фосфогіпсу на метаболічну активність анаеробних

груп мікроорганізмів у процесі вивільнення фосфатів досліджено вплив зміни співвідношення ХСК/ФГ. Разом із збільшенням значення ХСК/ФГ до 0,1 спостерігалось збільшення кількості виділених фосфатів у розчин. Одержано рівняння регресійних залежностей.

4. Здійснено формалізацію еколого-синергетичних закономірностей анаеробної стабілізації МО за дії фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем з одержанням екологічно безпечних продуктів оброблення. Досліджено фізико-хімічні та біохімічні характеристики біогенного композиту на основі фосфогіпсу та МО, що дозволило розширити сферу його утилізації.

5. Розроблено технологічні схеми реалізації процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем. Технологія очищення стоків та МО заснована на аеробно-анаеробному процесі конверсії та забезпечує просторову сукцесію мікроорганізмів і трофічний ланцюг гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсу) для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп на принципах автоселекції та самоорганізації мікроекосистем.

РОЗДІЛ 7

ЕКОЛОГО-СИНЕРГЕТИЧНІ ЗАСАДИ ЗАСТОСУВАННЯ УТИЛІЗОВАНОГО ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЯХ РЕМЕДІАЦІЇ ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ

7.1 Постановка проблеми

Зростаюче техногенне навантаження на едафотоп у системі «фосфогіпсовий масив – компоненти НС» супроводжується нелінійними змінами природного ґрунтоутворювального процесу.

Міграція і акумуляція ВМ відбуваються за впливу кореневого ексудату, що змочує ґрунтові агрегати і пов'язує катіони двох- і полівалентних металів за допомогою карбоксильних і гідроксильних груп полісахаридів, амінокислот і карбонових кислот у комплексні сполуки і концентрує ці катіони, спричиняючи до токсикації наземних екосистем, що ми дослідили в [278].

Вивчення еколого-синергетичних закономірностей і механізмів трансформації ВМ в природних і штучних екосистемах є важливим завданням для оптимізації та збалансування живлення сільськогосподарських рослин. Прикладний характер цієї проблематики стосується розроблення технологічних систем і технічних засобів реалізації процесу синергетичного стимулювання протекторних функцій ґрунтового комплексу під час реабілітації природно-антропогенних ландшафтів забруднених ВМ, що засноване на природних механізмах зв'язування металів в органо-мінеральній структурі ґрунту [279].

Отже, цей напрям дисертаційного дослідження має на меті здійснити еколого-синергетичне обґрунтування властивостей та ефективності використання біокомпозита, що є продуктом утилізації фосфогіпсу під час анаеробної стабілізації МО, в технологіях відновлення ґрунтів та

моделювання процесу стимулювання природних автокаталітичних властивостей ґрунтового комплексу за його дії. Відповідно важливим є:

- визначення напрямів інтенсифікації процесу фіксації ВМ у системі ґрунтового комплексу в зоні природно-антропогенних ландшафтів;
- регулювання поетапного стимулювання захисних властивостей ґрунтів під час внесення біокомпозита, що містить продукти трансформації МО та фосфогіпсу;
- дослідження еколого-синергетичних механізмів біосорбції та біофіксації ВМ у системі «ґрунтовий комплекс – біокомпозит»;
- обґрунтування еколого-синергетичних засад структурних перетворень під час мікроскопічних досліджень зразків біокомпозита, що був отриманий у процесі анаеробної конверсії МО в разом із фосфогіпсом в умовах сульфатредукції;
- розроблення еколого-синергетичної моделі впливу біокомпозита на захисні властивості ґрунтів;
- дослідження екологічного ефекту від впровадження біокомпозитних матеріалів в технології очищення ґрунтів.

7.2 Наукове обґрунтування еколого-синергетичних основ природної регуляції буферних властивостей ґрунтового комплексу

У біохімічних перетвореннях токсикантів важливу роль відіграють бактерії з процесами карбонатного і сульфатного дихання, а також мікроорганізми, що беруть участь у синтезі і розкладанні гумусової речовини. У ході природних аеробно-анаеробних перетворень відбувається формування стійкої твердої фракції з флуктуаційним домінуванням в ній сульфідів та/або карбонатів і металоорганічних комплексів, що засновані на синергетичних механізмах функціонування складної системи едафотопу. Ці групи малорозчинних і нерозчинних сполук часто розглядаються окремо. Але вони під час взаємодії ґрунтової мікробіоти утворюються спільно і є

природним бар'єром проти дії токсикантів, ізолюючи їх від кореневої системи рослин.

Пропонуємо розглядати природні механізми екологічної протекторної функції ґрунтового комплексу в контексті еколого-синергетичних закономірностей реалізації цих механізмів під час збільшення рівня антропогенного навантаження на екосистему.

Під час перебування ґрунтової екосистеми в критичному стані, за якого система стає нестійкою щодо флуктуацій і виникає невизначеність, виникає пролонгуюча токсична дія на природні та штучні фітоценози, що може бути усунена за впливу процесу біомінералізації.

З точки зору біомінералізації, бактеріальний обмін речовин впливає на окисно-відновні реакції в середовищі ґрунтового комплексу і швидкість вивільнення біогенних речовин та депонування ВМ, відповідно на процес їх фіксації у складній біогенній органо-мінеральній фракції ґрунту. Кожна бактерія має біогеохімічний спосіб метаболізму, оптимальний для адаптації в конкретних екологічних умовах. Принципова схема бактеріальної поверхні, на якій показано процес адсорбції катіонів металів наведено на рисунку 7.1.

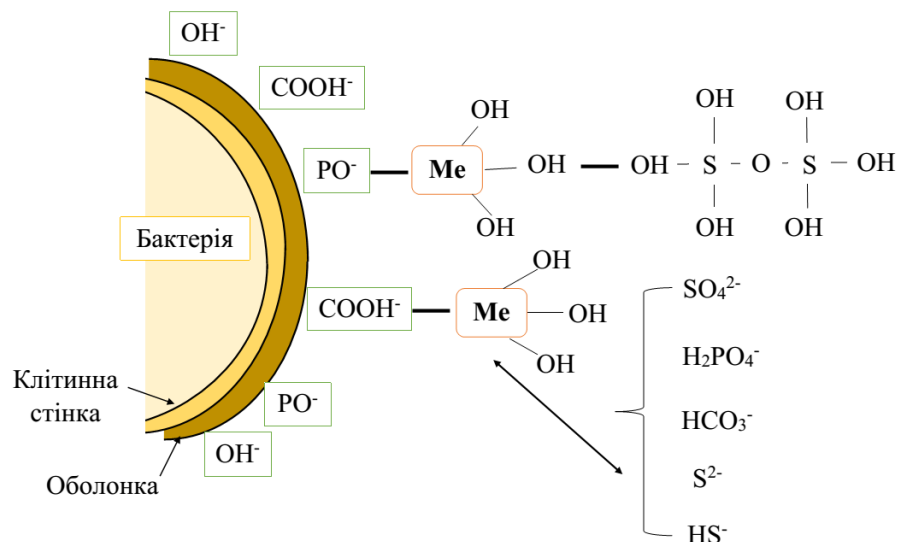


Рисунок 7.1 – Схематичне зображення процесу бактеріальної мінералізації із зв'язуванням та осадженням металів у складі мінералів [279]

Катіони металів можуть реагувати самодовільним чином з розчиненими аніонами у зовнішньому середовищі, такими як діоксид кремнію, сульфат, фосфат, сульфід і бікарбонат. Залежно від доступних аніонів, різні мінерали можуть утворюватися на бактеріальній поверхні на принципах самоорганізації.

У процесі метаболічно індукованої біомінералізації утворюються вторинні мінеральні речовини в якості побічних продуктів мікробного метаболізму, які містять у хімічно зв'язаній формі метали, відповідно відбувається вилучення останніх із кругообігу речовин в екосистемі (рис. 7.2).

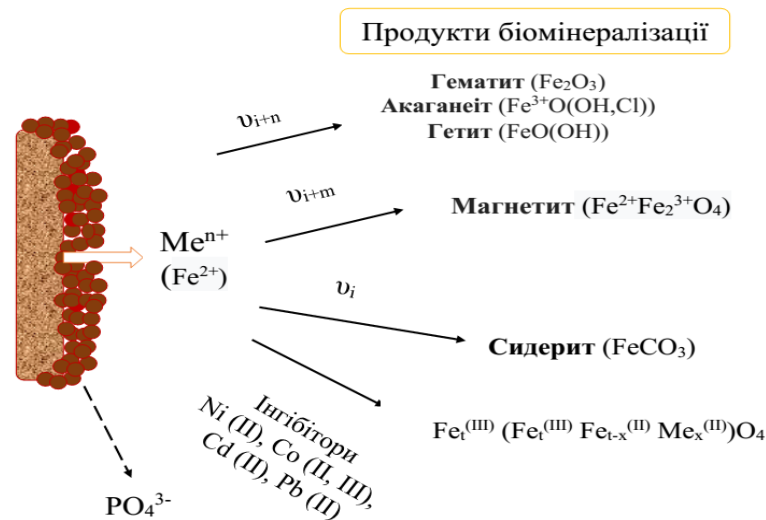


Рисунок 7.2 – Схематичне зображення біомінералізації металів [279]

Концептуальна модель ферригідритної біомінералізації показує процес агрегації наночасток ферригідриту ($2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) навкруги бактеріальної клітини за напрямками трансформацій Fe^{2+} (II) у різні мінерали з певною швидкістю (v_i , v_{i+m} , v_{i+n}). Відбувається вивільнення біогенних сполук (зокрема фосфатів) з подальшим їх переходом у простір резисфери. Крім того, в процесі пригнічуючої дії ВМ протекторну функцію для мікроорганізмів створює залізовмісна оксидна плівка, що наведено на рисунку 7.2.

Як бачимо з рисунків 7.1 та 7.2 процеси біомінералізації із фіксацією ВМ в екологічно безпечній формі засновані на еколого-синергетичних перетвореннях, що мають самодовільний, самоорганізаційний, автокаталітичний та нелінійний характер прояву за дії техногенного чинника на стан екосистеми.

Органічна речовина в різних типах ґрунтів і відкладеннях асоціюються з глинистими мінералами, утворюючи органо-мінеральні комплекси. Хімічна сорбція є рушійним механізмом для цієї асоціації. Такі первинні органо-мінеральні комплекси часто спостерігаються з глинистими мінералами і оксигідроксидами металів різного розміру від субмікрометрів до мікрометрів. Механізмами, які з найбільшою ймовірністю створюють такий первинний комплекс, є: 1) сорбція розчинених органічних молекул на поверхні мінералів; 2) агрегація макромолекулярної (колоїдної) органічної речовини з мінералами. Найчастіше знайти відмінність між цими двома механізмами під час дослідження дрібнозернистих фракцій, в яких знаходиться більшість органічних речовин, досить складно та синергізм такої взаємодії має пріоритетне значення для реалізації заходів щодо ремедіації природно-антропогенних ландшафтів.

Високодисперсна фракція ґрунтового комплексу складається з мінералів, що володіють шаруватою кристалічною структурою, в яких шари сполучені між собою не так міцно, як іони в структурах уламкових мінералів. Така особливість цих мінералів сприяє сорбції розсіяних ВМ, і концентруванні їх в цій фракції на порядок вище, ніж в дрібнообломкових мінералах (кварц, слюда, силікати тощо) і в ґрунті в цілому. До складу високодисперсної фракції входять мінерали групи смектитів, гідрослюд і мінерали групи каолініту зі зниженою здатністю до сорбції. Члени другої і особливо першої груп активно фіксують іони металів і їх органічні сполуки.

Уцілому в трансформації ВМ у ґрунтовому комплексі важливу роль відіграє гумусова речовина. Вона прискорює руйнування пестицидів, закріплює забруднюючі речовини, в тому числі ВМ, знижуючи надходження

їх в наземні екосистеми. У кислому і нейтральному середовищах молекули гумінових кислот можуть коагулювати і виділятися у вигляді структурованого осаду, що складається з великих глобулярних агрегатів. Імовірно, щільність органічної речовини не перевищує $1,25\text{--}1,80\text{ г/см}^3$, а його вагова теплоємність приблизно в 2 рази вище, ніж у глини.

Важливим еколого-синергетичним механізмом регулювання буферних властивостей ґрунтів є самоорганізація динамічної рівноваги у запасі мікробних метаболітів (цукрів, органічних кислот і спиртів, амінокислот тощо), що сприяє збереженню екологічної функції ґрунтової мікробіоти в періоди, коли в ґрунт або в конкретну його мікрозону не надходять свіжі поживні речовини та присутні токсиканти. Відповідно навіть в несприятливих зовнішніх умовах під час підвищеного рівня антропогенного навантаження є мінімальний резерв поживних речовин необхідних для підтримання гомеостазу ґрунтового комплексу. Детермінантність цього механізму визначальна під час використання органо-мінеральних композицій, зокрема біокомпозита, що є продуктом анаеробної стабілізації МО та фосфогіпсу. Дослідження еколого-синергетичних закономірностей дозволить досягти високої ефективності відновлення забруднених ґрунтів за рахунок стимулювання розвитку природних еколого-трофічних груп мікроорганізмів, що під дією зовнішніх деструктивних факторів можуть знаходитись у пригніченому стані із зменшенням біорізноманіття та зникненням автохтонних груп.

Якщо дифузний доступ до субстратів в ієрархічних агрегатних структурах обмежує біологічне використання їх мікроорганізмами, тоді фізичний доступ може бути посилений за допомогою різних форм фізичного порушення. У ґрунтах після орання відбувається зменшення макроагрегатних структур, тоді як мікроагрегати і первинні органоглинові структури залишаються. Відношення активності поліфенолоксидази до пероксидази є умовним коефіцієнтом гуміфікації ($K_{\text{гум}}$), який може бути показником спрямованості процесів синтезу гумусових речовин. У цілому активність цих

ферментів залежить від багатьох факторів: від надходження азоту і фосфору, температури, аерації, мікробної біомаси. Вміст гумусу має флуктуаційний характер, найбільш інтенсивно він змінюється в перші 15 років після орання цілини внаслідок швидкої мінералізації лабільних форм гумусу.

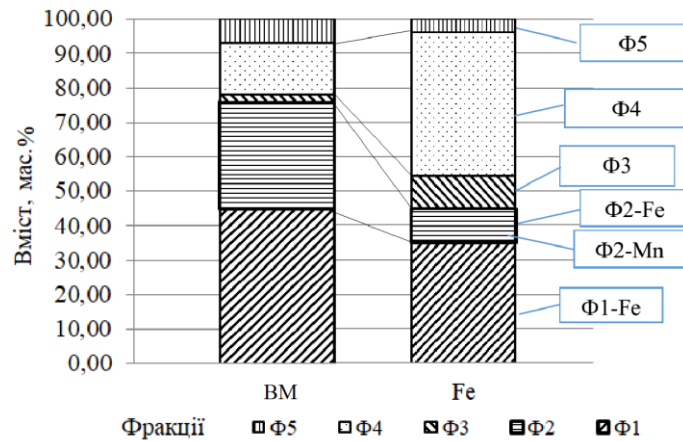
На зміну активності мікроекосистеми ґрунту, що є синергетичною відкритою системою, впливає не тільки зміна сезону, але і ряд інших факторів, таких як ступінь антропогенного навантаження, зокрема сільськогосподарське оброблення, складування відходів тощо [256].

Отже, в умовах зростаючого техногенного навантаження дослідження еколого-синергетичних механізмів взаємодії ґрунтового комплексу із органо-мінеральними композиціями в процесі детоксикації та ремедіації визначаються актуальністю для обґрунтування найбільш екологічно безпечних рішень утилізації фосфогіпсу.

7.3 Мікропольові дослідження процесу ремедіації забруднених земель з використанням біокомпозиту на основі утилізованого фосфогіпсу в системах анаеробної стабілізації мулових осадів

Напрямок біохімічного застосування утилізованого фосфогіпсу разом із МО після анаеробної стабілізації спрямований на реалізацію протекторної функції біонеорганічних систем в технологіях відновлення ґрунтів забруднених ВМ.

Результати дослідження кінетики вилуговування іонів металів у ґрунті до обробки за послідовних екстракцій наведено на рисунку 7.3. Найбільша частка Pb та Cd (близько 67 мас. %) була екстрагована як частка Ф1-Fe та Ф2-Fe, що зв'язана з аморфними оксидами та гідроксидами Fe: FeO_{Me}, (FeO)₂Me, FeO_{Me}OH, наприклад PbFe₂O₄.



Ф1 – оксиди та оксигідроксиди феруму і мангану; Ф2 – обмінні форми;
 Ф3 – карбонати, гідроксикарбонати; Ф4 – з органічними речовинами;
 Ф5 – залишкова фракція (силікати та сульфідні).

Рисунок 7.3 – Фракційний склад металів у ґрунті під час послідовної хімічної екстракції на < 2 мм фракції ґрунту (конц. у %)

У загальній сумісності п'яти основних фракцій становили близько 76 мас. % оксигідроксиди металів та лише 22 мас. % в залишковій фракції, сильно зв'язані з ґрунтовою матрицею (силікатами та сульфідами) (рис. 7.5). Низька частка BM та Fe (тобто < 2 мас. % та < 9,2 мас. % відповідно) екстрагується як зв'язана з карбонатною фракцією. Ці результати підтвердили, що BM були в основному пов'язаний з аморфними частинками окису та гідроксиду заліза ґрунту, як це було показано раніше за дифрактометричними результатами.

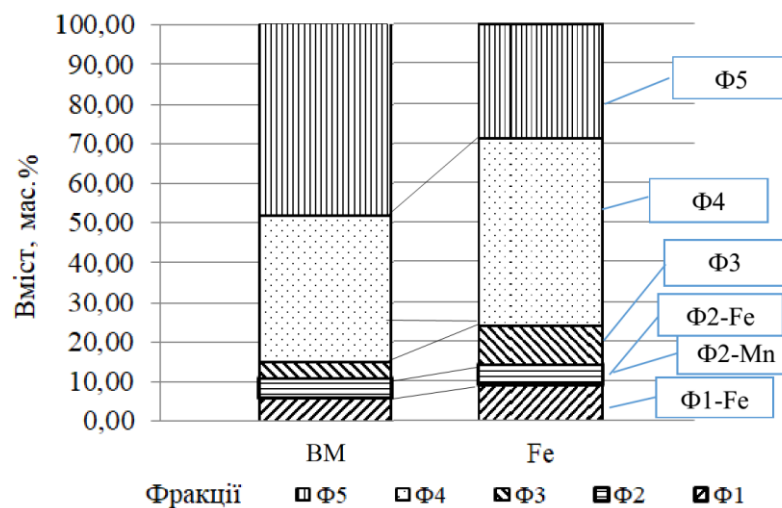
Дифрактометричний аналіз показав наявність слідів гематиту, ярозиту та скородиту, які є звичайними продуктами вивітрювання піриту, з якими, як правило, можуть зв'язуватись BM. Відсутність залишкових змішаних сульфідних фаз у ґрунті може бути пов'язана з вивітрюванням піритних мінералів [257].

Щодо екстракції $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, то в умовах з підвищеною кислотністю (рН близько 4) екстрагувалося приблизно 76 мас. % від загального вмісту BM.

Так, механізм десорбції Pb із поверхні оксигідроксиду Fe за рахунок конкуренції з іонами OH^- може пояснити різке збільшення ступеня його екстрагування. Відновлення Fe залишається дуже низьким (близько 0,2 мас. % від загального вмісту Fe) та може контролюватися осадом оксигідрооксиду Fe.

Ці результати дозволяють припустити, що більша частина ВМ, яка присутня в ґрунті, сорбується на оксигідроксидах Fe, що відповідає мінералогічному аналізу та послідовності екстрагування. Решта – не більше ніж 22 % від загального вмісту ВМ може розглядатися як частина, що спільно осаджена з Fe та/або зв'язана з резистентними сполуками (зокрема силікатами). Відповідно це свідчить, що ВМ пов'язані із нестійкими оксигідроксидами у ґрунтовому комплексі.

На рисунку 7.4 наведено дані дослідження кінетики вилуговування іонів металів в системі «ґрунтовий комплекс – біокомпозит» (після оброблення) за послідовних екстракцій.



Ф1 – оксиди та оксигідроксиди феруму і мангану; Ф2 – обмінні форми; Ф3 – карбонати, гідроксикарбонати; Ф4 – з органічними речовинами; Ф5 – залишкова фракція (силікати та сульфіді).

Рисунок 7.4 – Фракційний склад металів у системі ґрунт-біокомпозит під час послідовної хімічної екстракції на < 2 мм фракції (конц. в %)

У загальній сумісності п'яти основних фракцій металів становили неменше 86 мас. % в стійких органічних сполуках (37 %) та залишковій фракції (49 %), що міцно зв'язується з матрицею мінералізованих осадів (силікатами та сульфідами) (рис. 7.4).

На оксигідроксиди металів припадає лише 12 мас. %. Низька частка Рb, Cd та Fe екстрагується як обмінна та зв'язана з карбонатною фракцією. Відповідно було визначено, що близько 90 % ВМ зв'язані у формі, що недоступна до рослин: у структурі первинних і вторинних силікатних мінералів, формування комплексів важкорозчинних сполук металів (складних сульфідів) та стійкі комплекси з органічними речовинами. Слід зауважити, що збільшилась карбонатна фракція (на 2 %) та відповідно становить 4 мас. %, що пов'язано із заміщенням свинцем кальцію у сполуках карбонатів, які містяться в композиті. Так як іони свинцю близькі за розміром до іонів кальцію [257].

Результати вилучення ВМ із забрудненого ґрунту за дії біокомпозита розчином NaCH_3COO також показані на рисунку 7.4. Встановлено, що екстрагування цим розчином не має суттєвого впливу на вивільнення Fe, Рb та Cd. Проте свідчить про збільшення розчинності кальцію (близько в 500 разів за величини рН близько 5) та адсорбції фосфату на оксигідроксидах Fe, що прослідковується із результатів дифрактометричних досліджень.

Унаслідок утворення сульфідів концентрація металів у порових водах ґрунту значно знижується і вони стають недоступними для біологічних об'єктів, зокрема рослин. Необхідно зазначити, що сульфід заліза (II) по відношенню до сульфідів кадмію і свинцю має більший добуток розчинності ($K_S(\text{FeS}) \sim 10^{-19}$, $K_S(\text{PbS}) \sim 10^{-29}$, $K_S(\text{CdS}) \sim 10^{-27}$). Відповідно сульфід свинцю та кадмію віднесено до стійкої фракції у ґрунті. Відбувається утворення плівки оксикарбонату на поверхні сульфідної твердої фракції та суміщення сульфідів металів в міжплощинний простір силікатів та цеолітів, тому таку фракцію ми можемо віднести до залишкової, що підтверджено результатами екстрагування.

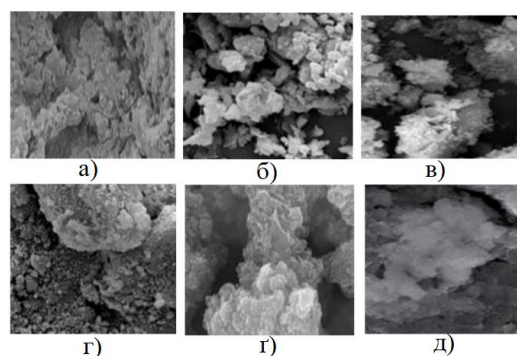
Мікроскопічний аналіз ґрунту після внесення біокомпозита показав наявність у мінеральній фракції кварцу, гіпсу та стійких сполук, що містять Fe та ВМ, зокрема Pb, що підтверджує результати дифрактометричного аналізу. Міцне зв'язування металів забезпечують також стійкі органо-мінеральні сполуки.

На рисунку 7.5 зображено загальний вигляд гумусового шару за ґрунтовим профілем після внесення біокомпозита.



Рисунок 7.5 – Фотографія гумусового прошарку разом із скошеною рослинністю під час поверхневого внесення біокомпозита

Під час внесення біокомпозита було отримано карту растрового мікроаналізу SEM-EDX 2–3 мм фракції обробленого ґрунту (рис. 7.6).

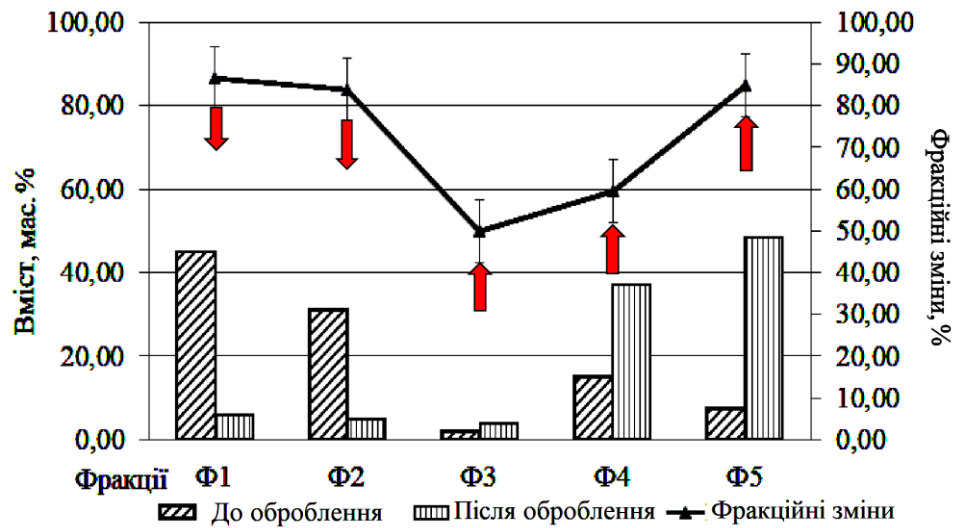


а) – загальний вигляд; присутні елементи :

б) – Fe; в) – Pb; г) – Ca; і) – S; д) – Si

Рисунок 7.6 – Відображення карти растрового мікроаналізу SEM-EDX 2 мм фракції ґрунту (12X)

Здійснивши аналіз отриманих результатів, було побудовано діаграму зміни фракційного складу металів, що зображена на рисунку 7.7.



Ф1 – оксиди та оксигідроксиди феруму і мангану; Ф2 – обмінні форми; Ф3 – карбонати, гідроксикарбонати; Ф4 – з органічними речовинами; Ф5 – залишкова фракція (силікати та сульфід).

Рисунок 7.7 – Комбінована діаграма аналізу змін у фракційному складі ВМ у ґрунті до і після внесення біокомпозита

Відносна частка залишкової фракції під час оброблення ґрунту біокомпозитом різко зростає (рис. 7.7). На процес накопичення ВМ у ґрунтах і розподіл їх за фракціями також впливають кислотно-лужні умови. Так, на відновленому ґрунті кислотність склала 6,5 та спостерігалось зменшення обмінної фракції ВМ на 84 %. Відбувається зменшення кількості елементів пов'язаних з гідроксидами та оксидами Fe і Mn на 87 %.

Найбільш значні зміни в фракційному складі пов'язані з органічною речовиною та залишковою фракцією. Під час відновлення забруднених ВМ ґрунтів спостерігається значне збільшення відносної частки залишкової фракції за всіх рівнів кислотності відповідно з 5,6–9,05 мас. % до 45,3–51,7 мас. % [257].

Таким чином, особливості фракційного розподілу ВМ пов'язані зі специфікою їх взаємодії з компонентами ґрунту. Із зростанням рівня забруднення ґрунту важкими металами основна частина їх пов'язується з оксидами і гідроксидами Fe і Mn, в результаті чого частка цієї фракції збільшується. Під час реалізації заходів відновлення ґрунтового комплексу з використанням біокомпозиту відбувається збільшення частки металів у залишковій фракції, що свідчить про їх міцне зв'язування у мінерально-органічній структурі та недоступність до рослин. У цілому утворені сполуки ВМ у системі «ґрунтовий комплекс – біокомпозит» є стабільними в широкому діапазоні рН від 2,0 до 7,5 і відносяться до фракцій, які є стійкими до хімічних та мікробіологічних впливів [268].

На рисунку 7.8 наведена характеристика впливу різних органо-мінеральних композицій на ступінь зниження рухомих форм ВМ у ґрунті (сірий лісовий) за тривалості експозиції 2 місяці.



БК – біогенний композит, продукт анаеробної переробки МО та фосфогіпсу;

ОМК – органо-мінеральний компост на основі суміші фосфогіпсу (10 мас. %), суперфосфату (1 мас. %) і перегною ВРХ;

ГНСФ – комбінація суміші гумату натрію з суперфосфатом (1:1)

Рисунок 7.8 – Порівняльна характеристика впливу різних органо-мінеральних композицій на процес зв'язування рухомих форм ВМ (Pb, Cd)

Під час внесення органо-мінерального компосту на основі суміші фосфогіпсу, суперфосфату і перегною ВРХ (ОМК) було визначено, що під час зменшення частки рухомих форм ВМ до 12 % від валового їх вмісту ступінь зниження рухомих форм ВМ склав 60 %, що перевищує в 1,3 рази значення цього показника у порівнянні із обробкою ґрунту за допомогою комбінації суміші гумату натрію з суперфосфатом (ГНСФ). Це може свідчити про більш раціональний вміст композиції ОМК.

Отже, штучне впровадження гуматів у ґрунт в певному композиційному складі не завжди визначає високу ефективність зв'язування ВМ у недоступні для міграції форми, що свідчить про необхідність додаткових досліджень і раціоналізації співвідношень у композиції ГНСФ відповідно до біохімічних та фізико-хімічних ґрунтових умов. Промислові гумати виявляють стимулюючий ефект для зростання рослин, але в залежності від технології виробництва та сировини у відносно високих дозах вони можуть проявляти певний рівень токсичної дії, що також необхідно враховувати, адже хімічна структура і властивості природних і промислових гуматів мають відмінності, що впливає на їх екологічні функції в ґрунтовому комплексі.

Під час внесення біокомпозита, що є продуктом анаеробної переробки МО та фосфогіпсу, спостерігався вищий порівняно з іншими органо-мінеральними композиціями ступінь зниження мобільності ВМ (не менше ніж 70 %). Відповідно важливим є визначення кореляційного зв'язку між зміною значень кінетичних величин, що характеризують вплив різних доз біокомпозиту на ґрунтовий біом та швидкості окиснення субстрату з часом із урахуванням еколого-синергетичних закономірностей процесу.

7.4 Еколого-синергетичні засади моделювання процесів стимулювання природних захисних властивостей ґрунтів за допомогою біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу

Свіжий гумус має виражені гідрофобні властивості та формується всередині органо-мінеральних агрегатів за участі анаеробних бактерій. Всередині ґрунтових агрегатів зовсім інші мікроорганізми, ніж на їх поверхні, в основному анаеробні. Тому біогенний композит на основі МО і відвального фосфогіпсу, отриманий в процесі анаеробної стабілізації в умовах сульфатредукції, може стимулювати розвиток необхідних анаеробних груп мікроорганізмів внутрішньоагрегатного простору. Сульфуризація сприяє утворенню макромолекул біогенного композиту.

На рисунку 7.9 наведена схема формування стійкого ґрунтового агрегату з фіксацією іонів металів в процесі біосорбції мікробною клітиною.

Походження, процес формування, стійкість агрегатів і, навпаки, процеси втрати агрегатної структури, її деградації є процесами, що безпосередньо пов'язані з еколого-синергетичним механізмом ґрунтоутворення.

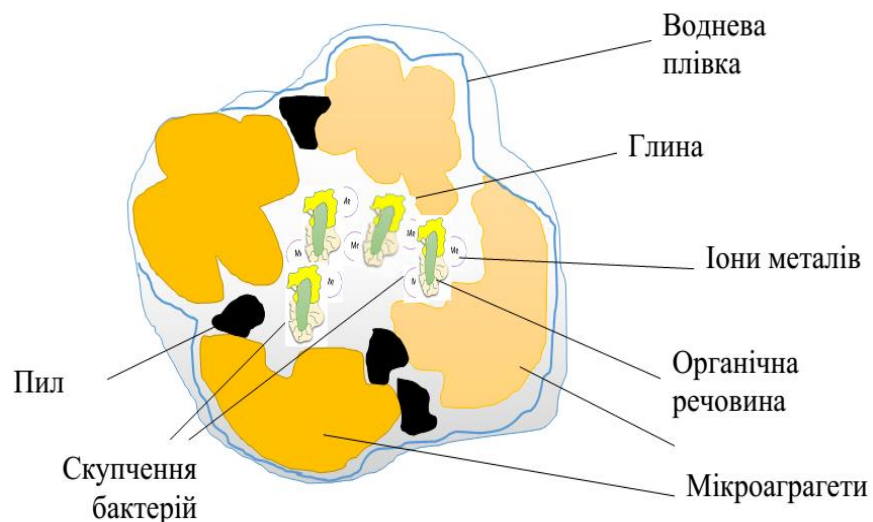


Рисунок 7.9 – Схема ґрунтового органо-мінерального агрегату [278]

Але всеосяжної теорії формування агрегатів і тим більше управління структуроутворенням до теперішнього часу повністю не сформовано. Визначено, що для того щоб утворилася міцна агрегатна структура, що не розпадається у воді, обов'язковим є такі умови: 1 органічні речовини, що слугують вихідним матеріалом для формування гумусу, повинні надходити всередину ґрунту; 2 необхідні локальні умови для метаболічної діяльності анаеробних мікроорганізмів, що перетворюють органіку в амфіфільний ґрунтовий гумус з домінуючими гідрофобними властивостями, який і скріплює мінерали, утворюючи стійкий у воді агрегат на принципах самоорганізації. Ці умови лежать в основі синергетичних структурних перетворень в системі «ґрунтовий комплекс – біокомпозит», що обґрунтовано в [180, 278].

Запропоновано еколого-синергетичну модель впливу біокомпозита на регулювання буферних властивостей в системі «ґрунт – мікробний біом – токсикант», що наведено на рисунку 7.10.

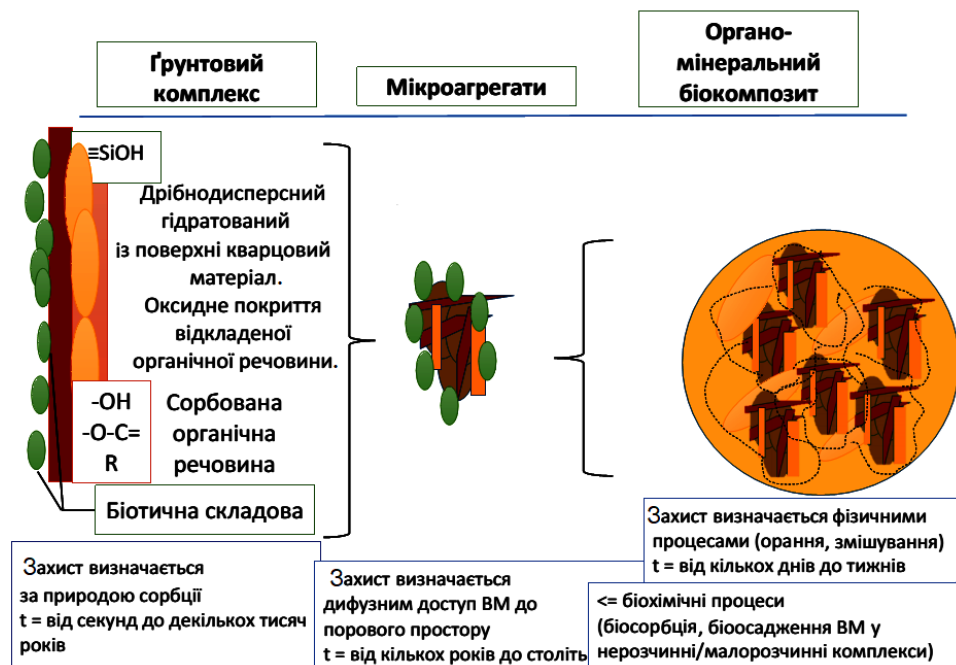


Рисунок 7.10 – Схематичне зображення еколого-синергетичної концепції поетапного стимулювання захисних властивостей ґрунтів при внесенні біокомпозита [279]

Контактування біокомпозита з ґрунтовим комплексом за допомогою поверхнево-сорбційних явищ має протекторні еколого-синергетичні властивості і спричиняє формування мікроагрегатів, що складаються в основному з органічно-мінеральних дрібнозернистих частинок із розвитком на їх поверхні ґрунтових мікроорганізмів. Після проходження періоду адаптації в агрегатах формується природна мікробна асоціація, що за допомогою процесів мікродифузії і біосорбції іммобілізована в системі «ґрунтовий комплекс – біокомпозит». Біотична компонента відіграє активну роль в кондиціонуванні і структуруванні оточення, зокрема мінеральної складовою (осадження ВМ) та впливає на поступове вивільнення біогенних речовин із біокомпозита [236], [252], [278] – [285]. Сформовані мікроагрегати збіднені на легкодоступні органічні речовини, адже в процесі ґрунтової мінералізації такі сполуки були використанні мікроорганізмами-деструкторами, і відповідно є більш стійкими до деградації, ніж первинний біокомпозит внесений у ґрунт.

У процесі взаємодії ґрунтового комплексу з біогенним композитом утворюється низка спільних продуктів взаємодії, що формуються під час залучення у процес трансформації компонентів біокомпозита біотичної складової ґрунту в процесах селективної фіксації іонів металів, сумісної агрегації органо-мінеральних ґрунтових частинок і біокомпозита, біосорбції та біосадження. Необхідно зауважити, що в ряді досліджень ми здійснили обґрунтовано можливості використання біокомпозита для біохімічного зв'язування радіонуклідів [236],[256], [257], [281], [282].

Виходячи із класичної кінетики розвитку мікроорганізмів за [283] маємо

$$M = N + N \cdot P + X_i + X_i \cdot P + X_{i+1} + X_{i+1} \cdot P, \quad (7.1)$$

де N – число клітин;

M – загальна концентрація клітин;

P – метаболічний продукт;

X_i, X_{i+1} – концентрація клітин в момент часу i та $i+1$.

У процесі окиснення органічної складової відбувається флуктуаційна зміна концентрації біомаси, що розвивається в просторі сумісної агрегації ґрунтового комплексу та біокомпозиту. Продукт сумісної агрегації (P_a) є біогенним продуктом, що створений за умов метаболічної дії біотичної компоненти ґрунтового комплексу за стимулюючого впливу біокомпозита.

Використання біокомпозита, що є продуктом анаеробної стабілізації МО та фосфогіпсу, дозволить підвищити агро-екологічні показники території реабілітації земельних угідь [278], [285].

Тоді ми можемо зробити припущення, що мікроагрегати утворюють нереакційно здатні комплекси з кожним станом клітини – X_0 (первинний стан біотичної складової ґрунту), X_1 (стан взаємодії з біокомпозитом та нарощення біомаси у фазі активного розвитку), X_2 (стан стаціонарного розвитку біомаси). При цьому власне метаболічна активність ґрунтових мікроорганізмів та ефективність біохімічного зв'язування або фіксації токсичних сполук в процесі окиснення органічної речовини обумовлюють відновлення порушених ґрунтів та нарощення величини мікробного біому ґрунту.

Якщо процес сорбції та осадження ВМ розглядати як вторинні процеси від селективної фіксації, тобто процесу біохімічного зв'язування іонів металів, то одержуємо [256]:

$$\left(1 + \frac{k_\phi}{k_d} + \frac{k_\phi}{k_a \cdot S_{\text{орг}} \cdot Y_{\text{біок}}} \right) \frac{dM_{\text{гр}}}{d\tau} + \frac{M_{\text{гр}}}{Y_p \cdot K_{\text{СМО}}} = k_\phi d\tau, \quad (7.2)$$

де k_ϕ – константа біохімічного зв'язування або фіксації металів в органо-мінеральній структурі;

k_d – константа дисоціації;

k_a – константа агрегації;

$S_{\text{орг}}$ – сумарний органічний субстрат, зокрема органічна компонента біокомпозита, г/см³;

$Y_{\text{біок}}$ – економічний коефіцієнт виходу біомаси за додатковим субстратом – біокомпозитом;

$M_{\text{гр}}$ – загальна величина мікробного біому ґрунту на глибині внесення біокомпозита, г/см³; τ – час, год;

Y_p – економічний коефіцієнт виходу біогенного продукту за додатковим субстратом – біокомпозитом;

$K_{\text{СМО}}$ – коефіцієнт сумарного окиснення, який визначаємо виходячи із судження, що динаміка окиснення органічної речовини лінійно залежить від процесу гуміфікації, враховуючи стимулювальну щодо біотичної компоненти дію біокомпозита:

$$K_{\text{СМО}} = K_{\text{гум}} \cdot \alpha_{\text{БК}}, \quad (7.3)$$

де $K_{\text{гум}}$ – умовний коефіцієнт гуміфікації;

$\alpha_{\text{БК}}$ – коефіцієнт, що відображає вплив біокомпозита на активність поліфенолоксидази та пероксидази.

При визначенні $K_{\text{СМО}}$ враховується тип ґрунту, його кислотність, що відображається в першу чергу на значенні $K_{\text{гум}}$.

Зміна загальної органічної речовини у часі, враховуючи показник сумарного окиснення, знаходимо із виразу:

$$\frac{dS_{\text{орг}}}{d\tau} = - \left(\frac{\mu \cdot X_0}{Y_{X/S}} \right) K_{\text{СМО}}, \quad (7.4)$$

де $Y_{X/S}$ – економічний коефіцієнт виходу біомаси за органічною речовиною ґрунту;

μ – швидкість розвитку біомаси, год⁻¹, що можна знайти перетворюючи рівняння Моно з урахуванням стимулюючої дії біокомпозита:

$$\mu = \mu_{\text{п}} \cdot \frac{S_{\text{орг}}^1}{K_S + S_{\text{орг}}^1} \cdot \frac{C_{\text{біок}}}{k_{\text{н}} + C_{\text{біок}}}, \quad (7.5)$$

де $\mu_{\text{п}}$ – питома швидкість зростання ґрунтових мікроорганізмів, год⁻¹;

K_S – константа напівнасичення за органічним субстратом, г/см³;

$S_{\text{орг}}^1$ – вихідна концентрація органічного субстрату, г/см³;

$C_{\text{біок}}$ – доза біокомпозиту, г/см³;

$k_{\text{н}}$ – константа напівнасичення за мінеральною складовою біокомпозита, г/см³.

За заданої початкової умови $\tau=0$ та $M_{\text{гр}}=X_0$, інтегруючи рівняння (7.2), одержимо [256]:

$$\ln \frac{M_{\text{гр}}}{X_0} + \frac{M_{\text{гр}} - X_0}{Y_{\text{п}} \cdot K_{\text{СМО}} \cdot \left(1 + \frac{k_{\text{ф}}}{k_{\text{д}}} + \frac{k_{\text{ф}}}{k_{\text{а}} \cdot S_{\text{орг}} \cdot Y_{\text{біок}}} \right)} = \frac{k_{\text{ф}}}{1 + \frac{k_{\text{ф}}}{k_{\text{д}}} + \frac{k_{\text{ф}}}{k_{\text{а}} \cdot S_{\text{орг}} \cdot Y_{\text{біок}}}} \cdot \tau. \quad (7.6)$$

Отже, математично визначено в процесі взаємодії у системі «біотична складова – біогенний продукт – токсикант» окисну здатність біомаси ($OЗБ_{\text{Г}}$) ґрунтового біому, що детермінує захисні механізми ґрунтового комплексу при сумісній трансформації з біокомпозитом. Так, одержано співвідношення, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot \text{ГОД}$:

$$\frac{k_{\text{ф}}}{1 + \frac{k_{\text{ф}}}{k_{\text{д}}} + \frac{k_{\text{ф}}}{k_{\text{а}} \cdot S_{\text{орг}} \cdot Y_{\text{біок}}}} \cdot \tau = OЗБ_{\text{Г}} \quad (7.7)$$

Як бачимо цей показник показує взаємовідношення констант, які відображають зміни стану ґрунтового біому за дії біокомпозиту.

Необхідно зауважити, що ґрунтове дихання в екосистемі часто використовується в комплексних дослідженнях рівня забруднення середовища полутантами, зокрема і ВМ. Аналіз зміни інтенсивності

грунтового дихання, виміряного *in situ*, в кількох градієнтах забруднення, сформованих великими точковими джерелами емісії полютантів використовують як метод експрес оцінювання стану екосистеми.

Оцінюють ґрунтове дихання за швидкістю продуктивного окиснення субстрату ґрунтовими мікроорганізмами, відповідно виділенням вуглекислого газу. Апроксимуючи експериментальні значення, стандартно можна визначити швидкість виділення вуглекислого газу ($C-CO_2$) в ґрунтовій екосистемі за рівнянням [284]:

$$v = v_0^{pp} \exp(\mu_n \cdot \tau) + v_0^0, \quad (7.8)$$

де v_0^{pp} – початкова швидкість продуктивного окиснення субстрату, $10^{-3} \text{г} \cdot / \text{см}^3 \cdot \text{год}$;

v_0^0 – початкова швидкість холостого окиснення субстрату до CO_2 , $10^{-3} \text{г} \cdot / \text{см}^3 \cdot \text{год}$;

Рівняння (7.8) може дозволити оцінити вплив орґано-мінеральних композицій на метаболічну активність мікроорганізмів зони ризосфери за дії токсикантів. Але воно не дозволяє визначити та оцінити процес біохімічного зв'язування ВМ у ґрунті. Тому доцільно використовувати залежність (7.7), що пропонується.

Крім того, швидкість розвитку біомаси, що враховується в залежності (7.7) через економічний коефіцієнт виходу біомаси за додатковим субстратом – біокомполитом, може бути використана для оцінювання процесу стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів.

Відповідно є важливим прослідкувати наявність кореляційного зв'язку між величиною швидкості окиснення субстрату мікробною біомасою ґрунту з виділенням CO_2 за рівнянням (7.8) та динамікою зміни величин $OЗБ_r$ ґрунтового біому (рівняння (7.7)) в залежності від дози біокомполита, що вноситься в ґрунт. Вважаємо, що обидва ці показники можуть

характеризувати ґрунтове дихання та їх порівняння дозволить оцінити достовірність отриманої нами математичної залежності (7.7).

Величина $OЗБ_Г$ безпосередньо враховує процеси трансформації ВМ, що можна ефективно використовувати для екологічної оцінки стану едафотопу під час реалізації ремедіаційних заходів як окремий показник впливу ефекторів. Значення констант та кінетичних параметрів, що було визначено для оцінки значення $OЗБ_Г$ наведено в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Величини параметрів, що визначають $OЗБ_Г$

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
k_{ϕ}	–	0,078
k_d	–	0,0134
k_a	–	0,344
$S_{орг}$	г/см ³	7,5–14,8
$Y_{біок}$ за дози біокомпозиту, кг/м ² :		
2,5	–	1,23
5,0	–	2,45
7,5	–	2,56

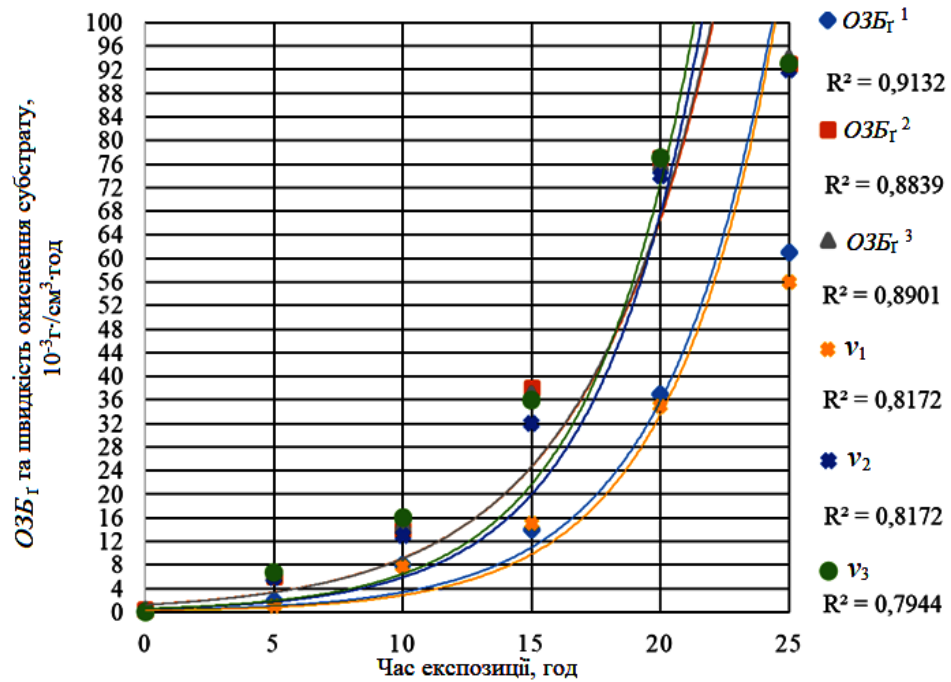
Отримане математичне відображення $OЗБ_Г$ ґрунтового біому можна порівняти з величиною швидкості окиснення субстрату мікробною біомасою ґрунту із виділенням CO_2 за відомою формулою (7.8) відповідно до експериментальних даних (табл. 7.2).

Таблиця 7.2 – Експериментальні дані щодо впливу дози біокомпозита на кінетичні показники ґрунтового дихання

Зона відбору проби	Доза внесення біокомпозита, кг/м ²	Максимальна питома швидкість росту мікроорганізмів μ_m , год ⁻¹	Мікробна біомаса, мкгС/г
Ґрунт ризосфери	2,5	0,254±0,002	192±3
		0,234±0,002	188±5
		0,246±0,005	183±2
Ґрунт ризосфери	5,0	0,311±0,002	253±3
		0,303±0,004	274±2
		0,317±0,003	269±4
Ґрунт ризосфери	7,5	0,312±0,002	263±5
		0,310±0,004	255±3
		0,314±0,002	277±3

На рисунку 7.11 наведена зміна величин $OЗБ_{\Gamma}$ ґрунтового біому та швидкості окиснення субстрату із виділенням вуглекислого газу (ν) з часом за різних доз біокомпозита з відповідними коефіцієнтами детермінації.

Отже, отримане математичне вираження $OЗБ_{\Gamma}$ (7.7) добре узгоджується з експериментальними даними та їх стандартним математичним обробленням. Це дозволяє, знаючи лише сумарний вміст органічної речовини в ґрунті, описати ґрунтове дихання та вплив біокомпозита на цей процес через нівелювання токсичної дії ВМ на мікробний біом (описується через значення констант k_f , k_d , k_a) та стимулювання розвитку ґрунтових мікроорганізмів зони ризосфери (за значенням $Y_{\text{біок}}$).



$ОЗБ_{г}^1$ та v_1 – за дози біокомпозита $2,5 \text{ кг/см}^2$; $ОЗБ_{г}^2$ та v_2 – за дози біокомпозита $5,0 \text{ кг/см}^2$; $ОЗБ_{г}^3$ та v_3 – за дози біокомпозита $7,5 \text{ кг/см}^2$.

Рисунок 7.11 – Співставлення зміни величин окисної здатності біомаси ($ОЗБ_{г}$) ґрунтового біому та швидкості окиснення субстрату (v) з часом за дії різних доз біокомпозита

7.5 Еколого-синергетичні перетворення в процесі стимулювання природних захисних механізмів ґрунтового комплексу з використанням біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу

Обґрунтовано доцільність використання фосфогіпсу як мінерального субстрату для розвитку асоціації мікроорганізмів-деструкторів органічної речовини МО та стічних вод в анаеробних умовах та використання продукту оброблення як екологічно безпечного композиційного матеріалу в технологіях очищення і відновлення ґрунтів.

У результаті рентгендифрактометричного аналізу спектру компонентів біокомпозита була отримана інформація про форми знаходження металів у них та визначений їх розподіл за мінеральними фазами. На стадії анаеробної

деструкції в умовах дисиміляційної сульфатредукції утворюється складна сульфідна фракція, що хімічно зв'язує у своїй структурі ВМ та нівелює можливість їх включення у природний кругообіг речовин. Було визначено основні компоненти мінеральної складової біокомпозиту, серед яких можна виділити: кварц – SiO_2 ; гідроксид калію (потазіум гідроксид) – KOH і потазіум гідроген фосфат гідрат – $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; брушит – $\text{CaPO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ці сполуки мають активні центри сорбції металів в іонно-обмінних реакціях; кальцид – CaCO_3 ; сульфат амонію (маскагніт); складна сульфідна фракція. Необхідно зауважити, що присутній процес агрегації мулової фракції з компонентами фосфогіпсу трансформованими в процесі біосульфурізації.

У процесі анаеробної стабілізації відбуваються еколого-синергетичні перетворення компонентів органо-мінеральної суміші МО та фосфогіпсу, які характерні для структурних змін агрегатів ґрунтового комплексу в процесі автокаталітичного регулювання буферних властивостей, та які можна використовувати для біохімічного зв'язування забруднюючих речовин у ґрунті (рис.7.12).

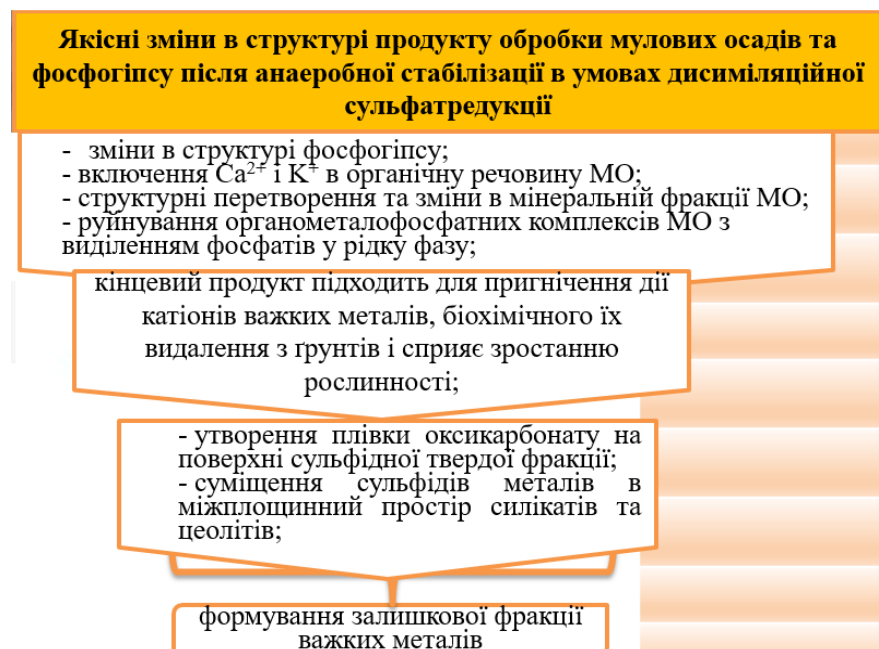
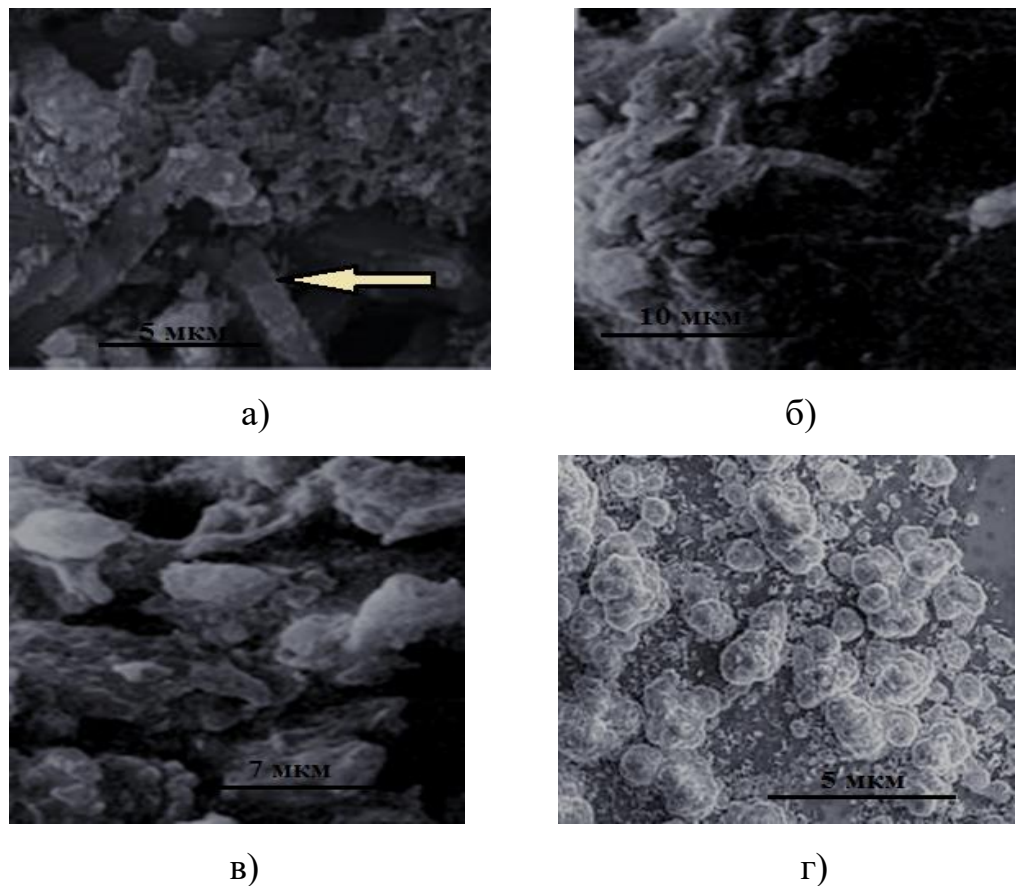


Рисунок 7.12 – Блок-схема еколого-синергетичних перетворень в біокомпозиті на основі МО та фосфогіпсу, сформованого в процесі їх сумісної анаеробної конверсії [268]

На рисунку 7.13 наведено результати дослідження структури біокомпозиту, що проводилися за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора растрового електронного РЕММА-102 (ВАТ «СЕЛМІ», Суми, Україна).

Мікроскопування агрегатів біогенного композиту показало, що органічна речовина в цих асоціаціях є нерівномірно розподіленою плівкою з невеликими органічними молекулами, найчастіше складається з «бульбашок» розміром з колоїдну частину органічних компонентів (рис. 7.13, г).



- а) – селективна фіксація, зб. 5 мкм; б) – агрегація, зб. 10 мкм (стрілкою показано кристали піриту); в) – осадження, зб. 7 мкм;
г) – біосорбція, зб. 5 мкм

Рисунок 7.13 – Скануючі електронні мікрофотографії структури біокомпозиту

Для об'єднання найбільш важливих захисних механізмів ґрунтового комплексу побудовано точкову діаграму, що наведено на рисунку 7.14 [268].

Ця діаграма не намагається кількісно оцінити всі захисні механізми і шляхи збереження органічної речовини ґрунтового комплексу, а радше графічно демонструє еколого-синергетичні засади перетворень органічної речовини, збереженої в різних часових масштабах, що проходить через послідовні накладення різних механізмів захисту і їх можна стимулювати за рахунок внесення біокомпозита.

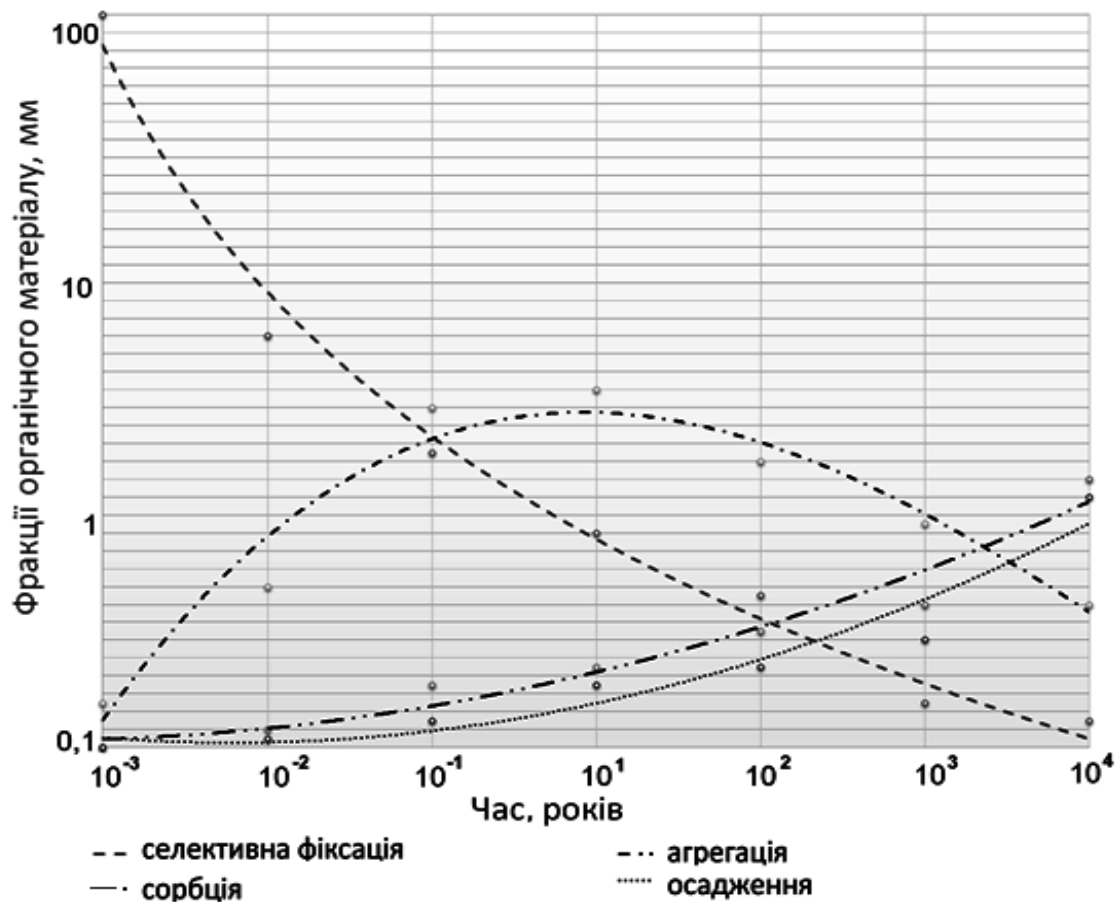


Рисунок 7.14 – Графічне відображення залежності між послідовністю накладення різних захисних механізмів та фракціями органічної речовини ґрунтового комплексу [256]

Необхідно зауважити, що насичення киснем порового простору мінімізує час перебування на більш ранніх стадіях агрегування органічної речовини, в той час як видалення кисню із системи уповільнює наростання процесу асоціації мінеральних і органічних речовин, в результаті чого

залишаються вищі концентрації органічної речовини в агрегатах. Докази цього кисневого ефекту можна побачити в потоках захоронень і типах органічної речовини в різних режимах осадження, що проілюстровано в ряді робіт геологічного спрямування і ми дослідили закономірності розподілу в [256]. Відповідно була побудована точкова діаграма з графічним зазначенням виду функцій в програмному пакеті Microsoft Excel.

Здійснимо екстраполяцію просторово-часових змін захисних механізмів ґрунту за дії біокомпозита. Так, якщо взяти зміну вихідного фракційного складу органічної речовини ґрунту як функцію тривалості впливу кисню, то можливо проаналізувати процеси агрегації органічної речовини ґрунту та біокомпозита за зміни мікробної кінетики ґрунтового біому. Коли час деградації незначний (від декількох днів до декількох років), переважна частина органічної речовини зберігається в початковому стані за допомогою селективного збереження (наприклад, чутливості до кисню і природних повільних констант розпаду), з подальшою агрегацією, в якій і виявляється основний захисний механізм із «підключенням» біокомпозиту для стимулювання протекторної функції, що виявляється у фізико-хімічних і біохімічних процесах зв'язування токсичних сполук у нерозчинній формі на принципах самоорганізації та автокаталізу (рис. 7.12). За тривалого окиснення органіки зростає відносна важливість процесу сорбції, зокрема біосорбції токсичних компонентів. Необхідно зауважити, що оклюзія в біомінералах і співосадження з мінералами оксиду заліза може бути важливим захисним механізмом у довготривалих масштабах і на цьому етапі відбувається формування стійких комплексних сполук ВМ з виведенням їх із біохімічного циклу міграції в довкіллі [256], [278] – [282], [285], [286].

Висновки до розділу 7

1. У результаті дослідження природних захисних процесів у ґрунтовому комплексі було виявлено ряд еколого-синергетичних механізмів, що мають протекторний характер та визначають довгостроковість фіксації ВМ у нерозчинних/малорозчинних структурах органо-мінеральних агрегатів.

2. Визначено еколого-синергетичні закономірності утворення мікроструктури біокомпозита на основі утилізованого фосфогіпсу в системі анаеробної стабілізації МО та біохімічного зв'язування у його структурі іонів металів разом із агрегацію з ґрунтовими частинками в процесі біосорбції та осадження комплексних сполук ВМ.

3. За результатами мікропольових досліджень забруднених земель визначено, що більша частка Рb та Cd, яка присутня в ґрунті сорбується на оксигідроксидах Fe, що відповідає мінералогічному аналізу та послідовності екстрагування. Решта – приблизно 22 % від загального вмісту ВМ може розглядатися як частина, що спільно осаджена з Fe та/або зв'язаною з резистентними сполуками (переважно силікатами). Відповідно це свідчить, що ВМ пов'язані із нестійкими оксигідроксидами у ґрунтовому комплексі.

4. Встановлено, що під час оброблення ґрунту біокомпозитом, що є продуктом анаеробної стабілізації МО та фосфогіпсу, відносна частка залишкової фракції значно зростає. Так, на відновленому ґрунті кислотність склала 6,5 та спостерігалось зменшення обмінної фракції ВМ на 84 %. Відбувається зменшення кількості елементів пов'язаних із гідрооксидами та оксидами Fe і Mn на 87 %. Найбільш значні зміни в фракційному складі пов'язані з органічною речовиною та залишковою фракцією. Під час очищення та відновлення забруднених ВМ ґрунтів спостерігається значне збільшення відносної частки залишкової фракції за всіх рівней кислотності відповідно з 5,6–9,0 5% до 45,3–51,7 %.

5. Науково обґрунтовано, що під час реалізації заходів відновлення ґрунтового комплексу за впливу біокомпозита відбувається збільшення

частки металів у залишковій фракції, що свідчить про їх міцну фіксацію у стійкій мінерально-органічній структурі та недоступність до рослин.

6. Розроблено еколого-синергетичну модель впливу біокомпозита на захисну функцію ґрунтового комплексу, що дозволяє визначити напрями трансформації в системі «ґрунт – мікробний біом – токсикант» за умов синергетичних перетворень компонентів біокомпозиту біотичною складовою ґрунту з утворенням низки екологічно безпечних продуктів взаємодії в напрямку селективної фіксації іонів металів, сумісної агрегації органо-мінеральних ґрунтових частинок разом із біокомпозитом, біосорбції та біосадження ВМ.

7. У процесі математичного моделювання здійснено теоретичне обґрунтування механізмів впливу біокомпозита на захисні функції ґрунту, що засновані на синергетичному механізмі автокаталітичного регулювання буферних властивостей мікроекосистем та які можна використовувати для біохімічного зв'язування поллютантів у ґрунті.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

З метою зниження техногенного навантаження на довкілля від фосфогіпсових відвалів здійснено обґрунтування наукових засад еколого-синергетичного підходу щодо екологічно безпечного поводження з відходами та розроблення напрямів утилізації фосфогіпсу в технологічних системах захисту НС, у дисертації сформовано наукові положення, висновки та рекомендації, сукупність яких представляє нові науково обґрунтовані результати у галузі екологічної безпеки.

1. Розроблено положення еколого-синергетичного підходу до оцінювання ситуації на територіях техногенного навантаження від відвалів фосфогіпсу. Це дозволяє вирішувати питання екобезпеки в умовах впливу техногенезу на природні системи, зокрема ґрунт, проводити аналіз екосистемних процесів при їх нелінійності. Досліджено синергічний ефект сумісного впливу різних факторів у системі «НС – масив відвалів» для визначення основних чинників впливу відвалів фосфогіпсу на стан природних компонентів довкілля; розглянуто напрями деградації природно-антропогенних ландшафтів поблизу відвалів.

2. Здійснено математичне моделювання динамічних характеристик процесу міграції ВМ із масиву фосфогіпсових відвалів залежно від ряду факторів: часу вимивання компонентів із фосфогіпсу, частки розчинних форм ВМ із загального їх об'єму, глибини залягання ґрунтових вод, кінетики розвитку мікроорганізмів-індикаторів процесу мінералізації органіки, температурного режиму ґрунтів, розподілу опадів у цій місцевості тощо. Одержані результати свідчать про досить повільний зсув концентрацій ВМ углиб ґрунтового профілю, що може бути спричинено впливом на процеси їх трансформації в екосистемі власне буферних властивостей ґрунтового комплексу та надходження ВМ із масиву відвалу в малорозчинній формі.

3. Розроблено еколого-синергетичну концепцію утилізації фосфогіпсу, що містить модель послідовності взаємодій етапів його конверсії в

біосорбційних процесах захисту компонентів довкілля з інтеграцією окремих технологічних рішень захисту гідросфери, атмосферного повітря та ремедіації забруднених ґрунтів. Цей взаємозв'язок виявляється в суміжних сферах використання мінеральних носіїв із фосфогіпсу. Розроблено схему досліджень процесів самоорганізації природно-техногенних систем на основі еколого-синергетичних механізмів нівелювання негативних впливів, що дозволяє оцінити ефективності використання фосфогіпсу в технологіях захисту НС. Визначено напрями еколого-синергетичних трансформацій компонентів фосфогіпсу, що дозволяє обґрунтувати ефективність використання модифікованих гранул фосфогіпсу як джерела необхідних макро- і мікроелементів для стимулювання бактеріального розвитку. Основні принципи способу одержання таких носіїв на основі фосфогіпсу захищені патентом України на винахід.

4. Науково обґрунтовано еколого-синергетичний підхід до зниження техногенного навантаження на довкілля при використанні фосфогіпсу в процесі біоконверсії сірчаних сполук у біосірку в системах газоочищення, що забезпечує формування нового напрямку його використання в технологіях захисту атмосферного повітря зі створенням екологічно безпечної технології оброблення фосфогіпсу та отриманням корисних продуктів. Здійснено дослідження еколого-синергетичних механізмів процесу розвитку матриксу бактерій на модифікованих гранулах фосфогіпсу та науково обґрунтовано ряд синергетичних перетворень, що дозволяють при використанні гранул фосфогіпсу з модифікованою поверхнею підвищити продуктивність систем біодесульфуризації для розширення можливостей їх залучення до природоохоронних технологічних систем.

5. Запропоновано математичну модель конверсії сірководню в біосірку, що дозволяє врахувати вплив величини біохімічної ємності завантаження з фосфогіпсу на зміну концентрації сірководню в часі в процесі очищення газових потоків для оптимізації параметрів роботи технологічних систем захисту атмосферного повітря. Для оцінювання окисної здатності біоплівки

запропоновано враховувати біохімічні параметри системи і фізико-механічні властивості гранульованого завантаження, зокрема, враховувати активну поверхню біофільтра, що містить бактеріальну плівку та відповідно питому площу поверхні біоплівки, розвинену на мінеральному носії з фосфогіпсу. Між величинами, одержаними внаслідок розв'язання математичної моделі, та експериментальними даними спостерігається тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,923$).

6. Визначено оптимальні рівні фізико-хімічних параметрів ведення процесу біодесульфуризації газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря. Установлено, що для досягнення ефективності очищення вище ніж 95 % за різних рівнів навантаження за вмістом сполук сірки в газових потоках необхідно дотримуватися таких параметрів проведення процесу: час контакту сірководню в просторі біофільтра при очищенні біогазу – 1,5 год, газових потоків із високим вмістом сполук сірки – 10 год; оптимальне значення рН – 5,0–5,5 од.; доза дозавантаження модифікованих гранул фосфогіпсу – 14 % від загального об'єму завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі; при очищенні біогазу доза дозавантаження гранул подається в систему на 55-ту добу, а при очищенні газових потоків із високим вмістом сірководню (не менше ніж 10 % від загального об'єму газу) – на 45-ту добу роботи біофільтра; час промивання завантаження з фосфогіпсу від біосірки – 1,0 год.

7. Розроблено технологічну схему утилізації відвального фосфогіпсу з рециклінгом матеріальних потоків, що забезпечить формування нового напрямку його використання в технологіях захисту атмосферного повітря зі створенням екологічно безпечної технології оброблення фосфогіпсу та отриманням корисних продуктів утилізації. Розроблено аеробні установки для біохімічного очищення газових потоків від сполук сірки з використанням завантаження з фосфогіпсу, що дозволять забезпечити високоякісне очищення газів від сполук сірки та отримати вторинний органічно-мінеральний продукт – біосірку, яку доцільно використовувати в сільському господарстві.

Основні принципи технології та її конструктивне виконання захищено патентом України на корисну модель. Результати дослідно-промислових випробувань технології біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу апробовані на Сумському НДІ «МІНДІП» м. Сум та підтвердили високу ефективність газоочищення від сполук сірки (вище ніж 95 %).

8. Науково обґрунтовано напрями зниження техногенного навантаження на довкілля при утилізації фосфогіпсу в системах анаеробної стабілізації стічних вод та МО для інтенсифікації процесів їх детоксикації та дефосфатації. Теоретично та експериментально обґрунтовано еколого-синергетичні механізми вивільнення в анаеробних умовах фосфат-іонів, що відбувається на принципах самоорганізації еколого-трофічних груп мікроорганізмів при стимулюючій дії фосфогіпсу та дозволяє підвищити ефективність водоочищення на станціях біологічного очищення міських очисних споруд.

9. Здійснено математичне моделювання основних параметрів біореактора стадії дефосфатації, що враховує фізико-хімічні властивості фосфогіпсу та показники синергічної дії різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів в одній асоціації та регресійне моделювання кінетики вивільнення фосфат-іонів із МО під час оброблення разом із фосфогіпсом з урахуванням сумісного ефекту дії величини ХСК та дози фосфогіпсу.

10. Здійснено дослідження впливу дози фосфогіпсу на процес анаеробної дефосфатації МО. При цьому досягається потенціал вилучення сполук фосфору не менше ніж 80 %. Обґрунтовано синергічний ефект сумісного впливу навантаження за ХСК та концентрації фосфогіпсу на метаболічну активність анаеробних груп мікроорганізмів. Одночасно із збільшенням значення співвідношення ХСК/ФГ до 0,1 спостерігалось збільшення кількості виділених фосфатів у розчин. Одержано відповідні рівняння регресійних залежностей процесу відновлення фосфатів від концентрації дигідратного фосфогіпсу та співвідношення ХСК/ФГ. Основні

принципи технології та її конструктивне виконання захищено патентом України.

11. Розроблено еколого-синергетичну модель стабілізації сполук МО разом із фосфогіпсом в технологіях захисту водних екосистем та відповідні технологічні рішення дефосфатації, що включають аеробно-анаеробний процес конверсії для забезпечення просторової сукцесії мікроорганізмів і трофічного ланцюга гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсу) для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп.

12. Сформовано еколого-синергетичні механізми фіксації ВМ в системі «грунт – мікробний біом – біокомпозит», виявлено ряд протекторних чинників, що визначають довгострокову фіксацію ВМ у нерозчинних/малорозчинних структурах органо-мінеральних агрегатів, та визначено роль біотичної компоненти ґрунтового комплексу в перетворенні органічної речовини та біохімічному зв'язуванні токсичних речовин.

13. У процесі математичного моделювання обґрунтовано еколого-синергетичні механізми впливу біогенного композиту, що є продуктом анаеробної стабілізації МО та фосфогіпсу, на захисні функції ґрунту та відповідно розроблено модель його впливу на процес природнього регулювання буферних властивостей в системі «грунт – мікробний біом – токсикант» з утворенням низки екологічно безпечних продуктів взаємодії, які формуються при залученні до процесу біохімічних перетворень компонентів біокомпозита біотичної складової ґрунту в напрямку селективної фіксації іонів металів, сумісної агрегації органо-мінеральних ґрунтових частинок і біокомпозита, біосорбції та біоосадження ВМ.

14. Сформовано рекомендації щодо реалізації процесу очищення ґрунтів від сполук ВМ при використанні біокомпозита. За результатами мікропольових досліджень процесу ремедіації забруднених земель для підвищення агроекологічного ефекту встановлено, що на відновленому ґрунті кислотність становила 6,5 та спостерігалось зменшення обмінної

фракції ВМ на 84 %. Найбільш значні зміни в фракційному складі пов'язані з органічною речовиною та залишковою фракцією. При відновленні ґрунтів, забруднених Рb та Cd, спостерігається значне збільшення відносної частки залишкової фракції за всіх рівнів кислотності відповідно з 5,6–9,05 % до 45,3–51,7 %, це свідчить про детоксикацію ґрунтового комплексу та фіксацію ВМ у нерозчинній фракції, що нівелює можливість міграції токсикантів в екосистемі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Яхненко О. М., Черниш Є. Ю, Пляцук Л. Д., Трунова І. О. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2016. №1 (13). С. 110–119.
2. Коробанова Т. Н. Российский и зарубежный опыт утилизации фосфогипса. *Наука вчера, сегодня, завтра*: сб. ст. по матер. XL междунар. науч.-практ. конф. 2016. № 11(33). С. 63–71.
3. Иващенко Т. Г., Филин В. Н., Крайнов И. П. Фосфоритный фосфогипс: свойства, основные направления переработки и эколого-гигиеническая оценка. *Екологія та промисловість*. 2009. № 1. С. 59–64.
4. Brenttrup F., Lammel J. LCA to assess the environmental impact of different fertilisers and agricultural systems. York, UK: Proc. Int. Fertiliser Society, 2011. URL: <http://fertiliser-society.org/proceedings/uk/Prc687.HTM>
5. Тульхонова А. В., Уланова О. В. Сценарии оптимизации управления отходами. *Твердые бытовые отходы*. 2012. № 11. URL: <https://prepod.nspu.ru/mod/resource/view.php?id=32865>
6. Уланова О. В., Старостина В. Ю. Краткий обзор метода оценки жизненного цикла продукции и систем управления отходами. *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 4. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=6799>
7. Gelbmann U., Klampfl-Pernold H. Applying Life Cycle-Oriented Tools for Analysing the Sustainability of a Regional Waste Management System. *Regional Development Dialogue*. 2010. Vol. 31. № 2. P. 153–166.
8. Guinee J. B., Heijungs R., Huppes G., Zamagni A., Masoni P., Buonamici R., Ekvall T., Rydberg T. Life Cycle Assessment: Past, Present, and Future. *Environmental Science & Technology*. 2011. Vol. 45. № 1. P. 90–96.
9. ISO (2006a): Environmental management – life cycle assessment – principles and framework. ISO 14040. International Organization for

Standardization, Geneva, Switzerland. URL: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=37456

10. ISO (2006b): Environmental management – life cycle assessment – requirements and guidelines. ISO 14044. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. URL: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=38498 (Last accessed: 12.09.2017)

11. Brentrup F., Palliere C. GHG emissions and energy efficiency in European nitrogen fertiliser production and use. York, UK: Proc. *International Fertiliser Society*. 2008. 24 p.

12. Сидоренко Г. И., Михеев П. Ю Оценка энергетической эффективности жизненных циклов энергетических объектов на основе ВИЭ. *Альтернативная энергетика и экология*. 2017. № 1–3 (213–215). С. 101–110.

13. Kneifel J. Life-cycle carbon and cost analysis of energy efficiency measures in new commercial buildings. *Energy and Buildings*. 2010. Т. 42. № 3. С. 333–340.

14. Дерейко Х. О., Dlugogorski В.-Z., Мальований М. Застосування методології оцінювання життєвого циклу для аналізу процесів уловлення діоксиду вуглецю. Збірник наукових статей «III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю» (Екологія/Ecology–2011). (Вінниця, 21–24 вересня, 2011). Вінниця, 2011. Том. 2. С. 516–518.

15. Anna Korre, Zhenggang Nie, Sevket Durucan. Life cycle modelling of fossil fuel power generation with post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010. № 4 (2). P. 289–300.

16. Patent US 2016/0074807 A1. Method of Sequestering Carbon Dioxide. Pub. date: 17.03. 2016.

17. L Patent US20100150803A1. Method for capturing carbon dioxide. Pub. date: 17.06.2010.

18. Hsien H. Khoo, Reginald B., Tan H. Life Cycle Evaluation of CO₂ recovery and mineral sequestration alternatives. *Environmental Progress*. 2006. Vol. 25. № 3. P. 208–217.

19. ДСТУ ISO 14040:2004. Екологічне керування. Оцінювання життєвого циклу. Принципи та структура: Київ, 2007. 14 с.
20. Nilsson L., Olof Persson P., Ryden L., Darozhka S., Zaliauskiene A. Cleaner Production. Technologies and Tools for Resource Efficient Production. *Environmental Management. Book 2*. The Baltic University Press. Uppsala, 2007. 324 p.
21. Товажнянский Л. Л., Мешалкин В. П., Капустенко П. А., Бухкало С. И., Арсеньева О. П., Перевертайленко А. Ю. Энергоэффективность комплексных технологий конверсии фосфогипса. *Теоретические основы химической технологии*. 2013. Т. 47. № 3. С. 279.
22. Nemecek T., Elie O. H., Dubois D. and others. Life cycle assessment of Swiss farming systems: II. Extensive and intensive production. *Agric. Systems*. 2011. № 104. P. 233–245.
23. Медведев В. В., Хролец И. А. Теоретические аспекты и количественная оценка экологической устойчивости почв. *Вісник аграрної науки*. Київ. 1999. №10. С.14–20.
24. Moreno M. A., Ortega J. F., Córcoles J. I., Martínez A., Tarjuelo J. M. Energy analysis of irrigation delivery systems: monitoring and evaluation of proposed measures for improving energy efficiency. *Irrigation Science*. 2010. Т. 28. № 5. С. 445–460.
25. Energy and Environmental Profile of the U.S. Mining Industry, 2002. URL : <https://energy.gov/eere/amo/downloads/itp-mining-energy-and-environmental-profile-us-mining-industry-december-2002>
26. Богуславская Н. В. Оценка влияния отходов производства фосфорных удобрений на прилегающие ландшафты [в связи с опасностью загрязнения окружающей среды]. *Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал*. 2010. № 2. С. 325.
27. Муравьев Е. И., Белюченко И. С. Влияние отходов химического производства на загрязнение окружающих ландшафтов. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2007. Т. 3. № 4. С. 77–86.

28. Шарипов Т. В. Переработка фосфоритов Каратау в гексафторосиликат натрия: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Башкирский державный университет. Казань, 2014.
29. Петренко Д. В., Белюченко И. С. Содержание стронция в окружающих белореченский химзавод ландшафтах. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2014. Т. 10. № 2. С. 63–75.
30. Петренко Д. В., Белюченко И. С. Влияние отходов белореченского химзавода на содержание стронция в окружающих ландшафтах. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2012. Т. 8. № 1. С. 74–79.
31. Муравьев Е. И. Оценка влияния выбросов завода на состав тяжелых металлов в окружающих ландшафтах. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2005. Т. 1. № 2. С. 51–79.
32. Ендовицкий А. П., Калиниченко В. П., Минкина Т. М. Состояние свинца и кадмия в черноземе после внесения фосфогипса. *Почвоведение*. 2014. № 3. С. 340.
33. Протасова Н. А., Горбунова Н. С. Соединения цинка, никеля, свинца и кадмия в обыкновенных черноземах каменной степи при длительном применении удобрений и фосфогипса. *Агрoхимия*. 2010. № 7. С. 52–61.
34. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда. Общее руководство по ОСЗТ: охрана окружающей среды. Производство фосфорных удобрений. 2007. 28 с. URL: <http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>
35. Муравьев Е. И., Добрыднев Е. П. Физические свойства фосфогипса и его смесей. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2008. Т.4. №2. С. 18–23.
36. Villa M., Mosqueda F., Hurtado S., Mantero J., Manjón G., Periañez R., Vaca F., García-Tenorio R. Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases. *Science of The Total Environment*. 2009. Vol. 408. Issue 1. P. 69–77.

37. Родионов А. И., Кельцев Н. В., Клушин В. Н., Торочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды: Учебное пособие для вузов. Москва, 1981. 368с.
38. Kuberska J. Rozklad fosfogipsu weglanem sodowym. *Chemia stosowana*. 1986. Vol. 30. № 1. P. 113–116.
39. Товажнянский Л. Л., Капустенко П. А., Бухкало С. И., Перевертайленко А. Ю., Хавин Г. Л., Арсеньева О. П. К вопросу повышения энергоэффективности комплексных технологий конверсии фосфогипса. *Вестник НТУ «ХПИ»*. Интегрированные технологии и энергосбережение. 2009. №1. С. 3–8.
40. Лотош В. Е. Переработка отходов природопользования. Екатеринбург, 2002. 463 с.
41. Киевский М. И., Евстратов В. Н., Ратманов А. Г. Безотходные технологические схемы химических производств. Киев: Техника, 1987. 169 с.
42. Бабкин В. В., Соколова Т. А., Зимина Т. В. и др. Распределение фтора и кремния при переработке ковдорского апатитового концентрата в дигидратном процессе получения ЭФК. *Труды НИУИФ*. 1991. Вып. 260. С. 237–244.
43. Панов В. К., Архипова Л. Н., Коршунов Л. И. и др. Распределение фтора, кремния и фосфора в процессе концентрирования полугидратной экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата Хибинского месторождения. *Химическая промышленность*. 1983. № 3. С. 159–161.
44. Надымова М. А. Апатитовый концентрат как перспективный источник редкоземельных металлов при комплексной переработке. *Север и Арктика в новой парадигме мирового развития*. Лузинские чтения – 2016. 2016. С. 674–679.
45. Самонов А. Е., Ваньшин Ю. В. О некоторых проблемах, связанных с переработкой апатитов. *Геология, география и глобальная энергия*. 2007. № 2. С. 7–9.

46. Воробьев А. Е., Данилова Е. В. Аудит технологии переработки редкоземельных апатитовых руд. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования*. 2013. № 4. С. 36–40.

47. Мырзахметов Б., Шолак А. Химический состав фосфогипса и комплексный метод его переработки. Сборник материалов II Международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития науки и производства» Западно-Сибирский научный центр. (Кемерово, 15–16 января 2015). Кемерово, 2015. С. 67–71.

48. Беспалов А. В., Михайлов А. В., Цибульник А. В. и др. Санитарная очистка фторсодержащих газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом. *Химическая промышленность*. 1991. № 11. С. 682–684.

49. Галкин Н. П., Зайцев В. А. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. Москва: Атомиздат, 1975. 240 с.

50. Сенин В. Н., Архипова Л. Н., Шрамбан Б. И. и др. Санитарная очистка кремнефтористых газов производства минеральных удобрений. *Химическая промышленность*. 1976. № 10. С. 755–757.

51. Касимов А. М., Леонова О. Е., Кононов Ю. А. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих. Материалы IV Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 31 января–1 февраля 2007). Харьков, 2007. С. 120–122.

52. Вольфович С. И. Гипс и фосфогипс. Москва, 1958. 303 с.

53. Иваницкий В. В., Классен П. В., Новиков А. А. и др. Фосфогипс и его использование. Москва: Химия, 1990. 221 с.

54. Tovazhnyansky L. L., Meshalkin V. P., Kapustenko P. O., Bukhhalo S. I., Arsenyeva O. P., Perevertaylenko O. Yu. Energy efficiency of complex technologies of phosphogypsum conversion. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 47. Issue 3. P. 225–230.

55. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л. Л., КАПУСТЕНКО П. А., БУЖКАЛО С. И., ПЕРЕВЕРТАЙЛЕНКО А. Ю., ХАВИН Г. Л., АРСЕНЬЕВА О. П. К вопросу повышения энергоэффективности комплексных технологий конверсии фосфогипса. *Вестник НТУ «ХПИ». Интегрированные технологии и энергосбережение.* 2009. №1. С. 3–8.

56. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8. General Product Information on Phosphoric Acid. European Fertilized Manufacturers Association. Peterborough: Fisherprint Ltd, 2000. 44 p.

57. Малик Н. Ю., Мальований М. С., Малик Ю. О. Двостадійна хімічна переробка фосфогіпсу в нітрат амонію. *Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2005. № 536. С. 207–211.

58. Наркевич И. П., Печковский В. В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. Москва: Химия, 1984. 240 с.

59. Петренко Д. В. Влияние производства фосфорных удобрений на содержание стронция в ландшафтах. : автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Москва, 2014. 15 с.

60. Шарипов Т. В. Утилизация фтористых солей при переработке фосфатного сырья. Материалы Международной конференции «Современные тенденции в образовании и науке». (Тамбов, 31 октября 2013). Тамбов, 2013. С. 154–155.

61. Архипова Л. Н., Мальцева И. М. Пути решения вопросов охраны окружающей среды в производствах фосфорных. *Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева.* 1979. Т. 24, № 1. С. 36–41.

62. Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение. Москва: Медгиз., 1957. 225 с.

63. Мальований М. С., Свідовий Б. С., Марченко Л. І., Большанина С. Б., Тимошенко М. М. Шляхи уникнення екологічної загрози від нагромаджень фосфогіпсу. *Екологія и промисленность.* 2012. № 1. С. 94–99.

64. Плеханова И. О., Аймалетдинов Р. А. Влияние отходов производства фосфорных удобрений на экологическое состояние близлежащих территорий. *Проблемы агрохимии и экологии*. 2014. № 1. С. 50–54.
65. Муравьев Е. И. Влияние отходов производства фосфорных удобрений на окружающие ландшафты. Краснодар, 2008. 358 с.
66. Климова Е. В. Современные химико-экологические проблемы охраны окружающей среды от химического загрязнения [тяжелые металлы и другие химические элементы]. *Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал*. 2005. № 2. С. 293–298.
67. Кист А. А., Данилова Е. А., Осинская Н. В., Хусниддинова С. Х., Беглов Б. М., Волынскова Н. В. Примесные элементы в фосфоритах центральных кызылкумов и их переход в аммофос, фосфогипс, почву и растение. *Химическая промышленность*. 2014. № 8. С. 418–429.
68. Пат. 4226 України. Спосіб виготовлення в'язучого з фосфогіпсу-дигідрату. Опубл. 17.01.2005.
69. Пат. 28055 України. Спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого. Опубл. 26.11.2007.
70. Пат. 29230 України. Спосіб виготовлення будівельних виробів з фосфогіпсу. Опубл. 10.01.2008.
71. Пат. 32645 України. Спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого. Опубл. 26.05.2008.
72. Пат. 36150 Україна. Спосіб одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу. Опубл. 10.10.2008.
73. Пат. 39919 України. Спосіб переробки фосфогіпсу на гіпсове в'язуче. Опубл. 25.03.2009.
74. Пат. 68540 України. Спосіб переробки фосфогіпсу на гіпсове в'язуче. Опубл. 26.03.2012.
75. Пат. 102561 України. Спосіб виготовлення гіпсових виробів з фосфогіпсу. Опубл. 10.11.2015.

76. Пат. 112942 України. Спосіб виготовлення будівельних виробів із фосфогіпсу. Опубл. 10.11.2016.

77. Иващенко Ю. Г., Евстигнеев А. С., Страхов А. В. Получение композиционного вяжущего на основе техногенного сырья. *Научное обозрение*. 2015. № 8. С. 177–180.

78. Пат. 114682 України. Спосіб виготовлення фосфогіпсового вяжучого із фосфогіпсу. Опубл. 10.03.2017.

79. Шуйский А. И., Новожилов А. А., Торлина Е. А. Методы и способы переработки фосфогипса в кондиционное сырье с учетом экологических факторов. *Экономика и экология территориальных образований*. 2016. № 1. С. 82–84.

80. Мещеряков Ю. Г., Федоров С. В. Проблемы промышленной переработки фосфогипса в РФ, состояние и перспективы. *Фундаментальные исследования*. 2015. № 6. С. 273–276.

81. Удалова Е. А., Габитов А. И., Шуваева А. Р., Недосеко И. В., Чернова А. Р., Ямилова В. В. Современное состояние и перспективные возможности использования фосфогипса для производства вяжущих материалов. *История и педагогика естествознания*. 2016. № 4. С. 55–58.

82. Винниченко В. И., Казимагомедов И. Э., Костюк Т. А., Крайнов И. П. Газогипсобетон на основе фосфогипса. *Екологічна безпека*. 2008. № 2 (2). С. 113–115.

83. Голова Т. А., Давтян А. Р. Исследование фосфогипса как эффективного вяжущего для строительных композитов. Сборник статей победителей VIII Международной научно-практической конференции: в 2 частях. *World Science: Problems And Innovations*. (Пенза, 30 марта 2017). Пенза, 2017. С. 63–65.

84. Шуйский А. И., Новожилов А. А., Торлина Е. А. Методы и способы переработки фосфогипса в кондиционное сырье с учетом экологических факторов *Экономика и экология территориальных образований*. 2016. № 1. С. 82–84.

85. Бейсекова Т. И., Тургумбаева Х. Х., Лапшина И. З., Шанбаев М. Ж., Абдуалиева Ж. У. Утилизация техногенных отходов фосфорной промышленности с целью получения строительных композитов. *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 2. С. 26.
86. Голова Т. А., Давтян А. Р. Исследование композиционных вяжущих на основе фосфогипса для производства малых архитектурных форм. *Вестник Кыргызско-Российского славянского университета*. 2016. Т. 16. № 9. С. 97–100.
87. Фоменко А. И., Грызлов В. С., Федорчук Н. М., Каптюшина А. Г. Сухая строительная смесь на основе фосфополугидрата сульфата кальция. *Строительные материалы*. 2017. № 7. С. 60–63.
88. Багдасаров А. С., Урусов Д. А. Анализ и предложения эффективного метода производства строительных изделий из фосфогипса ОАО «Невинномысский азот». *Научно-технический вестник Поволжья*. 2013. № 1. С. 100–103.
89. Иващенко Т. Г., Индже И. Д. Экологические аспекты технологий утилизации фосфогипса. *Вісник Чернігівського державного технологічного університету*. 2014. № 2 (73). С. 223–228.
90. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. 368 с.
91. Пат. 42331 України. Спосіб виготовлення будівельних виробів із фосфогіпсу. Опубл. 25.06.2009.
92. Иващенко Т. Г., Вінниченко В. І., Котляренко В. В., Жегусь Ю. М. Дослідження пресованого фосфогіпсу. *Международная научная конференция MicroCAD*. (Харків, травень 2009) Харків, 2009. С. 569–573.
93. Дервянко В. Н., Тельянов В. А. Технологии производства гипсовых вяжущих материалов из фосфогипса. *Вісник придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2010. № 2–3 (143–144). С. 68–73.

94. Іващенко Т. Г. Екологічно безпечні процеси утилізації фосфогіпсу і конверторного шлаку : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2010. 24 с.
95. Трунова И. А., Сидоренко Р. В., Вакал С. В. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса – отхода производства фосфорной кислоты. *Екологічна безпека*. 2010. № 2(10). С. 31–35.
96. Bumanis G., Zorica J., Bajare D., Korjamins A. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste. *Energy Procedia*. 2018. Vol. 147. P. 301–308.
97. Малик Ю. О., Мальований М. С., Петрушка І. М., Малик Н. Ю. Досягнення екологічної безпеки глибокої переробки фосфогіпсу в сірчану кислоту і нітрат амонію. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2004. № 497. С. 122–124.
98. Манжина С. А., Денисов В. В., Денисова И. А. Использование крупнотоннажного отхода фосфогипса для снижения SO₂-содержащих выбросов угольной теплоэлектростанции. *Инженерный вестник Дона*. 2014. Вып. №1, Том 28. С. 77–87.
99. Товажнянский Л. Л., Капустенко П. А., Хавин Г. Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов. *Інтегровані технології промисловості*. 2008. № 2. С. 73–81.
100. Пат. 2158317 Российская Федерация. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Опубл. 27.10.2000.
101. Пат. 2172719 Российская Федерация. Способ извлечения редкоземельных элементов из кислых растворов. Опубл. 27.08.2001.
102. Пат. №2293781 Российская Федерация. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Опубл. 20.02.2007.
103. Пат. 2458999 Российская Федерация. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса. Опубл. 20.08.2012.
104. Пат. 2167105 Российская Федерация. Способ извлечения лантаноидов из фосфогипса. Опубл. 20.05.2001.

105. Пат. 2104938 Российская Федерация. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Оpubл. 20.02.1998.
106. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Евтушенко А. В., Лизунов А. В., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Семёнов А. А., Брель В. К. Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием нового фосфорорганического экстрагента – 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она. *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85. № 9. С. 1551–1557.
107. Большаков К. А. Технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2. Москва: Высшая школа, 1976. 359 с.
108. Пат. 88658 України. Спосіб вилучення рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу. Оpubл 25.03.2014.
109. Пат. 2491362 Российская Федерация. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Оpubл. 27.08.2013.
110. Пат. 2457267 Российская Федерация. Способ переработки фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов и фосфора. Оpubл. 27.07.2012.
111. Касимов А. М., Решта Е. Е. Перспективные процессы переработки и утилизации некоторых отходов производства минеральных удобрений. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 4/6 (52). С. 66–70.
112. Degirmenci N., Okucu A., Turabi A. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment*. 2007. Vol. 42. № 9. P. 3393–398.
113. Крайнюк О. В. Будівництво автомобільних доріг при безпечному використанні фосфогіпсу та золошлаків ТЕС: дис... канд. техн. наук: 05.22.11 / Харківський національний автомобільно-дорожній університет. Харків, 2004.
114. Пат. 2436819 Российская Федерация. Битумно-минеральная композиция. Оpubл. 20.12.2011.

115. Folek S., Walawska B., Wilczek B., Miśkiewicz J. Use of phosphogypsum in road construction. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2011. Vol. 13. № 2. P. 18–22.
116. Shen W., Zhou M., Ma W., Hu J., Cai Z. Investigation on the application of steel slagfly ash-phosphogypsum solidified material as road base material. *Journal of hazardous materials*. 2009. № 164 (1). P. 99–104.
117. Пат. 2043454 Российская Федерация. Способ устройства основания дорожной одежды. Опубл. 10.09.1995.
118. Крайнюк О. В., Буц Ю. В., Кобзін В. Г. До питання небезпеки відходів промисловості при будівництві автомобільних доріг: зб. наук. пр. *Будівництво, матеріалознавство, машинобудування*. 2013. Вип. 71, Т. 1. С. 153–157.
119. Методические рекомендации по устройству оснований дорожных одежд с использованием свежего фосфополугидрата кальция. Москва, 1987. 25 с.
120. Любимова И. Н., Терсин В. А., Трошин М. А., Горобец В. А., Богомолова И. Н. Оценка влияния строительства дороги с использованием фосфогипса на загрязнение почв. *Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева*. 2009. № 63. С. 74–83.
121. Горлов А. А., Кречетов П. П., Рогова О. Б. Влияние фосфогипсовых дорог на физико-химические свойства почв. Международная научная конференция: *К 100-летию со дня рождения академика Г.В. Добровольского, к Международному году почв* (Москва, 5–7 декабря 2015). Москва, 2015. С. 34–35.
122. Булат А. Ф., Иванов В. А., Голов К. С., Мисовець Ю. В. Рентгенозахисні властивості фосфогіпсового в'язучого з рідкоземельним наповнювачем. *Науковий вісник Національного гірничого університету*. 2010. № 5. С. 48–51.
123. Пат. 75038 України. Спосіб іммобілізації шкідливих відходів на основі фосфогіпсу. Опубл. 26.11.2012.

124. Белюченко И. С., Добрыднев Е. П., Муравьев Е. И. Экологические особенности фосфогипса и целесообразность его использования в сельском хозяйстве. II Всероссийская научная конференция "*Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства*" (Краснодар, 18-19 марта 2010). Краснодар, 2010. С. 13–22.

125. Шеуджен А. Х., Бондарева Т. Н. Использование фосфогипса нейтрализованного на посевах риса в качестве поликомпонентного удобрения. *Научный журнал КубГАУ*. 2015. № 113 (09). С. 1–27.

126. Белюченко И. С. Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов. *Научный журнал КубГАУ*. 2014. № 101 (07). С. 1–21.

127. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник. В 3-х томах. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. 917 с.

128. Пат. 93253 України. Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням напівпродукту виробництва екстракційної фосфатної кислоти. Опубл. 25.09.2014.

129. Пат. 75743 України. Спосіб комплексної переробки фосфогіпсу в добрива. Опубл. 15.05.2006.

130. Мельников Л. Ф. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2007. 306 с.

131. Рекомендации по использованию смесей известковых материалов с фосфогипсом для химической мелиорации кислых почв. Москва: ЦИНАО, 1987. 37 с.

132. Панов Н. П., Цюрупа И. Г. Рекомендации по мелиорации солонцовых земель. Москва: Колос, 1983. 46 с.

133. Окорков В. В. Использование фосфогипса для повышения плодородия солонцов. Сборник IV Международной научной экологической конференции: *Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и*

сельскохозяйственного производства (Краснодар, 24–25 марта 2015). Краснодар, 2015. С. 737–743.

134. Муравьев Е. И. Перспективы использования фосфогипса в сельском хозяйстве. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2010. Т. 6. № 4. С. 85–89.

135. Пат. 32564 України. Спосіб обробки гною фосфогіпсом. Опубл. 15.02.2001.

136. Пат. 2149828 Российская Федерация. Способ получения кормового дикальцийфосфата. Опубл. 27.05.2000.

137. Тригуб В. І. Сучасні процеси міграції й акумуляції фтору в агроландшафтах масивів зрошення. *Вісник ОНУ. Географічні та геологічні науки*. 2009. Т. 14, Вип. 7. С. 362–368.

138. Degirmenci N., Okucu A., Turabi A. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment*. 2007. Vol. 42, № 9. P. 3393–3398.

139. Papastefanou C. , Stoulos S., Ioannidou A., Manolopoulou M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact *Journal of Environmental Radioactivity*. 2006. Vol. 89, № 2. P. 188–198.

140. Мельник О. А. Использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства для улучшения свойств почвы. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2009. Т. 5. № 3. С. 30–36.

141. Муравьев Е. И. Особенности фосфогипса и его влияние на свойства почвенного покрова. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2010. Т. 6. № 2. С. 34–37.

142. Ветютнева Е. В., Калинина О. В., Терещенко Е. В. Восстановление почв фосфогипсом после нефтяного загрязнения. *Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства* (с участием ученых Украины и Белоруссии). (Краснодар, 18–19 марта 2010). Краснодар, 2010. С. 203–205.

143. Белюченко И. С., Добрыднев Е. П., Муравьев Е. И., Мельник О. А., Славгородская Д. А., Терещенко Е. В. Использование фосфогипса для

рекультивации загрязненных нефтью почв. *Труды Кубанского государственного аграрного университета*. 2008. № 12. С. 72–77.

144. Скипин Л. Н., Храмцов Н. В., Гужеева С. А., Петухова В. С. Возможности рекультивации буровых шламов и солонцов с использованием фосфогипса. *Аграрный вестник Урала*. 2013. № 6 (112). С. 71–73.

145. Yakovlev A. S., Kaniskin M. A., Terekhova V. A. Ecological evaluation of artificial soils treated with phosphogypsum. *Eurasian Soil Science*. 2013. Т. 46. № 6. С. 697–703.

146. Шайдуллина И. А., Яппаров А. Х., Дегтярева И. А., Латыпова В. З., Гадиева Э. Ш. Рекультивация нефтезагрязненных почв на примере выщелоченных черноземов татарстана. *Нефтяное хозяйство*. 2015. № 3. С. 102–105.

147. Скипин Л. Н., Храмцов Н. В., Гужеева С. А., Петухова В. С. Возможности рекультивации буровых шламов и солонцов с использованием фосфогипса. *Аграрный вестник Урала*. 2013. № 6 (112). С. 71–73.

148. Калинина О. В. Рекультивация земель, загрязненных мазутом. *Экологический Вестник Северного Кавказа*. 2009. Т.5, № 3. С. 86–87.

149. Калинина О. В., Мельник О. А. Возможность рекультивации почв, загрязненных мазутом. Материалы I Всероссийской научной конференции "Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства" (Краснодар, 18-19 марта 2009). Краснодар, 2009. С. 216–219.

150. Калинина О. В. Использование фосфогипса для рекультивации загрязненных мазутом почв. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2011. Т. 7. № 1. С. 86–88.

151. Барахнина В. Б., Хафизова А. А., Киреев И. Р. Исследование возможности использования фосфогипса при биоочистке буровых сточных вод. *Башкирский химический журнал*. 2011. Том 18. № 2. С. 90–92.

152. Черниш Є. Ю. Утилізація осадів стічних вод сульфідогеною асоціацією мікроорганізмів: дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Сумський державний університет. Суми, 2014.

153. Wolicka D. Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99, Issue 13. 5666–5672.

154. Тарчигина Н. Ф., Красичкова А. А., Котенок В. В. Исследование элементного состава фосфогипса - отхода производства фосфорной кислоты атомно-абсорбционным методом. Сборник IV Международной научной экологической конференции: *Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства*. (Краснодар, 24–25 марта 2015). Краснодар, 2015. С. 733–736.

155. Голова Т. А., Давтян А. Р. Исследование фосфогипса как эффективного вяжущего для строительных композитов. Сборник статей победителей VIII Международной научно-практической конференции: *World Science: Problems And Innovations* : в 2 частях. (Пенза, 30 марта 2017). Пенза, 2017. С. 63–65.

156. Шуйский А. И., Новожилов А. А., Торлина Е. А. Методы и способы переработки фосфогипса в кондиционное сырье с учетом экологических факторов. *Экономика и экология территориальных образований*. 2016. № 1. С. 82–84.

157. Белюченко И. С. Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов. *Научный журнал КубГАУ*. 2014. №101(07) – URL: <http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/54.pdf>

158. Белюченко И. С. Влияние дозы фосфогипса на состав и агрономические свойства сложного компоста. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2015. Т. 11. № 1. С. 84–92.

159. Белюченко И. С., Добрыднев Е. П., Муравьев Е. И. Экологические особенности фосфогипса и целесообразность его использования в сельском хозяйстве. В сборнике: *Проблемы рекультивации отходов быта,*

промышленного и сельскохозяйственного производства (с участием ученых Украины и Белоруссии). (Краснодар, 18-19 марта 2010). Краснодар, 2010. С. 13–22.

160. Ткаченко Л. Н. Влияние навоза крс и фосфогипса на повышение плодородия почвы. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2012. Т. 8. № 2. С. 30–31.

161. Федотова Л. С., Тимошина Н. А., Князева Е. В., Трошина А. А. Фосфогипс для сельского хозяйства – эффективное средство повышающее плодородие почвы и продуктивность картофельного севооборота. В сборнике материалов международной научно-практической конференции: *Экологические проблемы субъектов экономики*. (Пенза, 17-18 декабря 2015). Пенза, 2015. С. 200–208.

162. Белюченко И. С. Применение сложных компостов для повышения плодородия почв. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2016. Т. 2016. № 1. С. 55–69.

163. Гукалов В. Н. Влияние внесения компоста на основе навоза крс и фосфогипса на динамику в почве тяжелых металлов В сборнике: *Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства* (с участием ученых Украины и Белоруссии). (Краснодар, 18-19 марта 2010). Краснодар, 2010. С. 55–56.

164. Белюченко И. С., Никифорова Ю. Ю. Влияние сложных компостов на свойства почвы и формирование почвенной биоты. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2012. Т. 8. № 4. С. 3–50.

165. Юркова Р. Е., Докучаева Л. М. Изменения физико-химических свойств почв с комплексным покровом при различных способах и дозах внесения фосфогипса. *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. 2016. № 4 (24). С. 100–117.

166. Шалашова О. Ю., Иванова Н. А. Изменение физико-химических свойств чернозема обыкновенного среднесолонцеватого под влиянием

удобрительно-мелиорирующих смесей. *Вестник Омского государственного аграрного университета*. 2016. № 2 (22). С.72–80.

167. Wolicka D., Kowalski W. Biotransformation of phosphogypsum on distillery decoctions (Preliminary results)/ *Pol. J. Microbiol.* 2006. № 55(2). С. 147–151.

168. Plyatsuk L. D., Chernish E. Y. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions. *Environment Protection Engineering*. 2013. № 3. P. 101–118.

169. Муравьев Е. И. Физические особенности фосфогипса и его влияние на свойства почвенного покрова. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2010. Т. 6. № 2. С. 34–37.

170. Гукалов В. В., Славгородская Д. А. Влияние фосфогипса на водно-физические свойства чернозема. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2011. Т. 7. № 1. С. 83–85.

171. Гукалов В. В., Терещенко Е. В. Влияние фосфогипса на некоторые химические свойства почвы и качество зерна озимой пшеницы. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2009. Т. 5. № 4. С. 63–65.

172. Юркова Р. Е., Докучаева Л. М. Влияние способов и доз внесения фосфогипса на физические свойства почв комплексного покрова. *Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации*. 2016. № 3 (23). С. 102–115.

173. Каниськин М. А., Семенова Т. А., Терехова В. А. Изменения микобиоты почв под влиянием фосфогипса. *Микология и фитопатология*. 2009. Т. 43. № 4. С. 317–323.

174. Волошина Г. В. Влияние фосфогипса на микробоценозы почв под посевами кукурузы. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2011. Т. 7. № 4. С. 59–64.

175. Петух Ю. Ю. Влияние фосфогипса на динамику почвенной мезофауны в полях севооборота. *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2009. Т. 5. № 3. С. 61–66.

176. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Фосфогипсовые отходы в технологиях защиты окружающей среды. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2015. Вип. 3 (92). С. 157–164.

177. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Шляхи утилізації відходів фосфогіпсу за допомогою біотехнологічних процесів. Сборник публикаций Научно-информационного центра «Знание» по материалам IV международной заочной научно-практической конференции: «Развитие науки в XXI веке» (Харків, липень 2015). Харків, 2015. С. 103–106.

178. Яхненко О. М., Черныш Е. Ю. Використання фосфогіпсу в якості іммобілізаційного матеріалу для систем біологічної очистки. Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 27–29 травня, 2015). Київ, 2015. С. 148.

179. Chernish E. The sewage sludge detoxification under bio-sulfidogenic condition. *Наука и образование Южного Казахстана*. 2012. № 3/4 (94/95). С. 205–210.

180. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Перспективи використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Збірник тез семінару «Сталий розвиток – погляд у майбутнє» (приурочений 60-річчю д.т.н., професора, зав. кафедри екології та збалансованого природокористування Мальованого М.С.) (Львів, 15 вересня 2017). Львів, 2017. С. 21.

181 Черныш Е.Ю., Пляцук Л.Д. Застосування процесів біокаталізу в технологічних системах захисту навколишнього середовища. 5-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: збірник матеріалів. (Львів, 26–29 вересня 2018). Львів, 2018. С. 103.

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

183. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Інтенсифікація процесу біологічного газоочищення за допомогою іммобілізаційного носія із фосфогіпсу. *Екологія та промисловість*. 2015. № 3 С. 46–50.
184. Филатов А. В., Ивочкина М. А. Методические особенности инженерно- геологического изучения фосфогипсов, как техногенных грунтов. *Антропогенная трансформация природной среды*. 2012. №1. С. 77–81.
185. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н., Трунова И. А. Системный подход к экологическому мониторингу в районе размещения отвала фосфогипсовых отходов. *Экологический вестник*. 2015. № 4 (34). С. 77–85.
186. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Мониторинговые исследования процесса накопления и складирования фосфогипсовых отходов в окружающей среде. Збірник тез доповідей X Міжнародної науково-практичної конференції «*Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіону*». (Харків, 20–21 жовтня 2015). Харків, 2015. С. 99–101.
187. Шуліпа Є., Черниш Є. Засади екологічного моніторингу вмісту важких металів у ґрунті. Збірник матеріалів міжнародної науково-технічної конференції молодих вчених «*GeoTerrace–2018*» (Львів, 13–15 грудня 2018). Львів, 2018. С. 52–55.
188. Chernysh Y., Yakhnenko O. Environmentally safe recycling of technogenic wastes. Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «*Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи*» (Львів, 14 вересня 2018). Львів, 2018. С. 5.
189. Черныш Е.Ю. Закономерности биогеохимических процессов миграции тяжелых металлов в экосистеме. Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «*Актуальні проблеми життєдіяльності суспільства*» (Кременчук, 25–26 квітня 2018). Кременчук, 2018. С. 137–138.

190. Пляцук Л. Д., Трунова І. О., Васькін Р. А. Моделювання техногенного забруднення ґрунтів району відвалу фосфогіпсу. *Вісник Кременчуцького держ. політех. унів-ту*. 2006. № 6 (41). С. 123–126.

191. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D., Yakhnenko O. M., Trunova I. O. Modelling of the vertical migration process of phosphogypsum components in the soil profile. *Journal of Engineering Sciences*. 2017. Volume 4. Issue 2. P. G 6–G 11.

192. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Математическое моделирование процесса миграции компонентов фосфогипсового отвала в окружающей среде. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2017. № 3. С. 115–120.

193. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Системно-синергетический подход к исследованию и моделированию состояния окружающей среды. Збірник тез доповідей XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки». (Кременчук, 6–8 жовтня 2015). Кременчук, 2015. С. 52.

194. Chernysh Y., Balintova M., Plyatsuk L., Holub M., Demcak S. The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. № 15. P 1269–1283.

195. Plyatsuk D. L., Chernysh Y. Y. Integrated express-assessment of air quality under condition of changing industry infrastructure of the region. *Екологічна безпека*. 2015. №1 (19). С. 46–49.

196. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Розробка біотехнології видалення сірководню із біогазу з використанням іммобілізаційного матеріалу на основі фосфогіпсу. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. № 2/6 (74). С. 49–51.

197. Ye. Chernish, Plyatsuk L. Opportunity of biochemical process for phosphogypsum utilization. *The Journal of Solid waste technology and managment*. 2016. Vol. 42, № 2. P.108–115.

198. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Пляцук Л. Д. Оптимізація процесу гранулювання фосфогіпсу для систем біодесульфуризації. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2016. № 43 (1016). С. 217–222.

199. Черныш Е. Ю. Моделирование окислительной способности биопленки, иммобилизированной на гранулированном фосфогипсе в процессе газоочистки. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 3. С. 52–58.

200. Черниш Є. Ю. Розробка інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища *Вісник Національного технічного університету «ХПИ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2017. № 53 (1274). С. 152–158.

201. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. Москва, 1983. 4 с.

202. Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Разработка экспериментальной модели биоочистки газовых потоков с использованием гранулированного фосфогипса. Материалы VII Международной конференции «Обмен результатами исследований в рамках международного сближения ученых» (Монреаль, 27 марта 2016). Монреаль, 2016. С. 68–72.

203. Дідора В. Г., Смаглій О. Ф., Ермантраут Е. Р. та ін. Методика наукових досліджень в агрономії. Київ, 2013. 264 с.

204. Методические указания по определению тяжёлых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. Изд. 2-е, перераб. и доп. Москва, 1992. 61 с.

205. Чмиленко Ф. О., Смітюк Н. М. Визначення рухливих форм мангану в ґрунтових витяжках з використанням ультразвуку на стадії пробопідготовки. *Науковий вісник Ужгородського університету*. Сер. : Хімія. 2013. № 1. С. 34–39.

206. Zemberyova M., Adbo Al Hakem Zwaik, Farkasovska I. Sequential extraction for the speciation of some heavy metals in soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. V. 229. P. 67–71.
207. Kaiser E., Müller T., Rainer G. J., Heinemeyer O. Evaluation of methods to estimate the soil microbial biomass and the relationship with soil texture and organic matter. *Soil Biology and Biochemistry.* 1992. № 24 (7). P. 675–683.
208. ДСТУ 7855: 2015 Якість ґрунту. Визначення групового складу гумусу за методом Тюріна у модифікації Конової та Бельчикової. Київ, 2016. 13 с.
209. ДСТУ ISO 10390: 2007. Якість ґрунту. Визначення рН. Київ, 2012. 4 с.
210. Охорона навколишнього природного середовища та раціональне використання природних ресурсів. Якість довкілля. Відбір проб ґрунтів та відходів при здійсненні хіміко-аналітичного контролю просторового (загального і локального) забруднення об'єктів навколишнього природного середовища в районах впливу промислових, сільськогосподарських, господарсько-побутових і транспортних джерел забруднення. Інструкція. Чинний від 2005-03-01. Київ, 2005. 24 с.
211. ДСТУ ISO 10381 – 1: 2002. Якість ґрунту. Відбір проб. Частина 1. Київ, 2002. 38 с.
212. ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Москва, 1984. 8 с.
213. ДСТУ ISO 11465-2001. Якість ґрунту. Визначання сухої речовини та вологості за масою. Гравіметричний метод. Київ, 2001. 10 с.
214. Программный пакет Crystallographica Search–Match. Oxford Cryosystems. Software for research, teaching and powder pattern analysis. URL: <http://www.oxcryo.com/-software/crystallographica/> (Last accessed: 15.12.2017)

215. RITTER Газовые счетчики. Технические характеристики. Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co KG Coloniastr. Germany, 2012. 138 с.
216. Климнюк С. І., Ситник І. О., Творко М. С., Ширококов В. П. Практична мікробіологія : навч. посібник. Тернопіль, 2004. 440 с.
217. Sato T. A., Shamoto H. Simple rapid polychrome stain for epoxy-embedded tissue. *Stain. Technol.* Baltimore, 1973. Vol. 8, № 8. P. 223–227.
218. Хоулт Дж., Криг Н., Смит П., Стейли Дж., Уилльямс С. Определитель бактерий Берджи. В 2-х т. Москва, 2007. Т. 2. 800 с.
219. Пат. 114664 України. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми. Опубл. 10.07.2017
220. Lewis J, Sjöstrom J. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 2010. 115. P. 1–13.
221. Орлов Д. С., Малинина Д. С., Мотузова Г. В., Садовникова Л. К. и др. Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь – справочник. Москва, 1991. 303 с.
222. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Синергетика: нелинейные процессы в экологии: монография. Сумы, 2016. 229 с.
223. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Пляцук Д. Л. Синергетика: экосистемные процессы. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського.* 2014. Вып. 6(89), ч. 1. С.137–142.
224. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Формализация нелинейных закономерностей развития экосистемных процессов при воздействии антропогенеза. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2016. № 2/4 (80). С. 25-31.
225. Chernysh Y. The environmental friendly solution for organic and inorganic wastes recycling. Book of Abstracts. Internationale Hochschulwoche 2018 «*The Protection of Nature and the Environment in Southeast Europe: Players, Discourses, Strategies of Action*» (Tutzing, 1–5 October 2018), Tutzing, 2018. P.17.

226. Plyatsuk D. L., Chernysh Y. Y. Integrated express-assessment of air quality under condition of changing industry infrastructure of the region. *Екологічна безпека*. 2015. №1 (19). С. 46–49.

227. Черниш Є.Ю. Методологічні основи оцінки техногенного навантаження від місць накопичення та складування фосфогіпсу. *Вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Беларуси: сборник научных статей* : в 2 ч. Ч. 1 (Гомель, 10 ноября 2017). Гомель, 2017. С. 385–389.

228. National Emission Standards for Radon emission from phosphogypsum stacks. – Washington: U. S. Environment Protection Agency, 1992. 124 p.

229. Chernoff C. B., Orris G.J. Data set of world phosphate mines, deposits, and occurrences-- Part A. Geologic Data; Part B. Location and Mineral Economic Data. – USGS Open-File Report 02-156A&B, 2002. 352 p.

230. Chernysh Y. Y. Phosphogypsum utilization with the biocomposite materials production for environmental protection systems. Збірник тез XV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки» (Кременчук, 11-13 жовтня). Кременчук, 2017. С.73.

231. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Перспективи використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Збірник тез семінару «Сталий розвиток – погляд у майбутнє» (приурочений 60-річчю д.т.н., професора, зав. кафедри екології та збалансованого природокористування Мальованого М. С.) (Львів, 15 вересня 2017). Львів, 2017. С. 21.

232. Черниш Є.Ю., Пляцук Л.Д. Математичне моделювання впливу біокомпозиту на основі техногенних відходів на відновлення забруднених важкими металами ґрунтів. Збірник матеріалів ІХ Міжнародної конференції молодих вчених «Молоді вчені 2018 – від теорії до практики». (Дніпр, 16 лютого 2018). Дніпро, 2018. С. 338–341.

233. Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю. Синергетичний підхід до екологічної проблеми накопичення мулових осадів. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2015. № 2 (12). С. 94–100.

234. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablieieva I., Burla O., Hurets L. Research into biotechnological processes of plant S-nutrition stimulation by the products of phosphogypsum disposal in gas cleaning system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 3/10 (93). P. 6–14.

235. Черниш Ю., Пляцук Л. Д. Екологічна формалізація напрямів впливу відходів переробки фосфоритової сировини. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2017. Вип. 2 (103), ч.1. С. 105–109.

236. Chernysh Y. The Environmental Friendly Solution for Stimulation of the Soil Protective Properties. *Studia Periegetica*. 2018. Vol. 4(24). P. 15–25.

237. Пат. 87422 Україна. Установка анаеробної переробки органічних відходів. Опубл. 10.02.2014.

238. Пат. 103687 U Україна. Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів. Опубл. 25.12.2015.

239. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Визначення впливу вапна та солі манган сульфату на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу при використанні їх в якості мінерального носія в біофільтрах. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екогеоформу-2017. Актуальні проблеми та інновації» (Івано-Франківськ, 22-25 березня 2017). Івано-Франківськ, 2017. С. 53–54.

240. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D., Dorda V. A. Ecotechnology for hydrogen sulfide removal and production of elemental sulfur. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2014. № 15 (2–4). P. 189–202.

241. Черныш Е. Ю. Применение фосфогипса в экотехнологии газоочистки с образованием элементарной серы. *Экологический вестник*. (Минск). 2015. № 1(31) .С. 73–79.

242. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Адсорбционная иммобилизация сульфид-окисляющих бактерий в массе носителя, изготовленного из фосфогипса. *Технологический аудит и резервы производств*. 2015. №3/4 (23). С. 4–7.

243. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. Modified of phosphogypsum granulated loading for system of gas purification. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. Vol.18. №1. 2016. P.47–54.

244. Черниш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Определение режимных параметров работы высоконагруженных систем биодесульфуризации с применением фосфогипса. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2016. №12 (1184). С. 207–212.

245. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Обоснование возможности применения минерального носителя из фосфогипса для очистки выбросов теплоэнергетических установок. *Екологія та промисловість*. 2016. № 3. С. 49–54.

246. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Пляцук Л. Д., Козій І. С. Дослідження впливу обсягу гранульованого завантаження на основі фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації. *The scientific heritage*. 2017. №7 (7). С. 109–113.

247. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Phosphogypsum utilization in the dephosphotation treatment of wastewater and sewage sludge. *Water Supply and Wastewater Disposal Monografie – Politechnika Lubelska*; edited by Henryk Sobczuk, Beata Kowalska. Lublin University of Technology Lublin, 2018. P. 8–18.

248. Plyatsuk L. D., Chernish E. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge and gypsum waste under bio-sulfidogenic conditions. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*. 2014. Vol. 40, no 1. P. 10–23.

249. Черныш Е. Ю. Экобиотехнология обработки иловых осадков: удаление соединений фосфора. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2014. № 2 (13). С. 60–66.

250. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Биологическое удаление фосфора из осадков сточных вод в процессе биосульфидной обработки. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2014. Вип. 4 (87). С.152–158.

251. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Эколого-синергетический подход к процессу накопления и утилизации иловых осадков. *Екологічні науки*. 2015. №8. С. 54–68.

252. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Алієва М. О. Огляд проблематики комплексної переробки фосфогіпсу. *Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи*: матеріали II Всеукраїнської науково-методичної конференції. (Шостка, 20 квітня 201). Суми, 2017. С. 17–18.

253. Черныш Е. Ю., Чубур В. С. Эколого-біохімічний підхід до проблеми утворення та накопичення фосфогіпсу у довкіллі. *Екологічна безпека держави*: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, присвяченої пам'яті професора Я. І. Мовчана (з міжнародною участю) (Київ, 19 квітня 2018). Київ, 2018. С. 214.

254. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М., Васькін Р. А. Розробка екологічно безпечних технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористання*. 2017. № 2 (16). С. 140–147.

255. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д., Яхненко О. М. Розробка моделі процесу міграції та біохімічної конверсії компонентів фосфогіпсу в ґрунтовому профілі. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2017. № 1 (15). С. 146–155.

256. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Моделювання процесу стимулювання захисних функцій ґрунтового комплексу при використанні біогенного композиту на основі техногенних відходів. *Екологічні науки*. 2017. № 1–2 (16–17). С. 129–140.

257. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Зв'язування важких металів у ґрунтовому комплексі при внесенні біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу. *Молодий вчений*. 2018. №1 (53). С. 446–450.

258. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Разработка минерального носителя на основе фосфогипсовых отходов для систем биологической газоочистки. *V-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових праць*. (Вінниця, 23–26 вересня 2015). Вінниця, 2015. С.182.

259. Черныш Е. Ю. Экобиотехнология сероочистки газов с применением фосфогипса. *Экология и защита окружающей среды: сб. тез. докл. II Междунар. науч.-практ. конф.* (Минск, 25 марта 2015). Минск, 2015. С. 163–165.

260. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Утилізація фосфогіпсу в екотехнології очищення газових потоків від сполук сірки. Матеріали X міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, 5–7 червня 2015). Миколаїв, 2015. С. 84–86.

261. Chernysh Y., Plyatsuk L. The carrier development for biofilms on the basis of technogenic wastes for pollutants treatment in the environmental protection technologies. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018 : book of abstracts* (Sumy, 12–15 June 2018). Sumy, 2018. P. 110.

262. Chernysh Y., Plyatsuk L. The Carrier Development for Biofilms on the Basis of Technogenic Wastes for Pollutants Treatment in the Environmental Protection Technologies; In: Ivanov V. et al. (eds). *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. 2019. P. 422–432.

263. Черныш Е. Ю., Алієва М. О. Огляд можливостей біохімічної переробки фосфогіпсу. *Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фак-ту техн. систем та енергоефективних технологій* (Суми, 18–21 квітня 2017) Суми, 2017. Ч.2. С. 123.

264. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні завантаження із фосфогіпсу. *Сборник публикаций*

XIII Международной научно-практической конференции «Наука в современном мире». (Киев, 25 января 2017). Киев, 2017. С. 92–95.

265. Канализация. Наружные сети и сооружения. Москва, 1986. 54 с.

266. Henze M. M., Van Loosdrecht, M. C., Ekama G. A., Brdjanovi D. Biological Wastewater Treatment. London, 2008. 511 p.

267. Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. 4343 Методичні вказівки до проведення практичних занять, рекомендації для виконання розрахунків установок очищення в технологічних системах захисту навколишнього середовища з дисципліни «Техноекологія»: для студ. спец.: 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища» денної форми навчання. Суми, 2018. 15 с.

268. Черниш Є.Ю. Дослідження екологічної безпечності продуктів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *The scientific heritage*. 2018. № 19. С. 57–62.

269. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Анализ направлений утилизации вторичного продукта биообессеривания газовых потоков. Материалы научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств». (Гомель, 16 марта 2016). Гомель, 2016. С. 360–363.

270. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablieieva I. Y., Kozii I. S., Balintova M., Matiash Y. O. Sulfur Utilization in the Systems of Biological Wastewater Denitrification. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Vol. 5, Issue 1. P. H 7–H 15.

271. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Анализ возможностей удаления фосфора из сточных вод и их осадков. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Вода. Екологія. Суспільство» (Харків, 20–21 березня 2014). Харків, 2014. С. 85–87.

272. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Phosphogypsum utilization in the dephosphotation treatment of wastewater and sewage sludge. *Water Supply and*

Wastewater Disposal Monografie – Politechnika Lubelska; edited by Henryk Sobczuk, Beata Kowalska. Lublin University of Technology Lublin, 2018. P. 8–18.

273. Матяш Я. О., Черниш Є. Ю. Очищення стічних вод від біогенних елементів. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали та програма V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (Суми, 17–20 квітня 2018). Суми, 2018. С. 163–164.

274. Chernysh Y. The Environmental Friendly Solution for Stimulation of the Soil Protective Properties. *Current challenges of local and regional development*. Book of Abstracts. 11–13 September 2018. Printed and bound by Zakład Poligraficzny Moś i Łuczak, Poznan, 2018. P. 76.

275. Пляцук Л. Д., Черниш Є.Ю. Екологічна біотехнологія: принципи створення біотехнологічних виробництв: навчальний посібник. Суми: СумДУ, 2018. 293 с.

276. Черниш Є. Ю., Сафонова Я. О. Еколого-енергетичні аспекти використання тепла стічних вод. *Екологічна безпека держави*: тези доповідей ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів (Київ, 16 квітня 2015). Київ, 2015. С. 44.

277. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. Москва, 2004. 471 с.

278. Черныш Е. Ю. Биохимические процессы преобразования токсических веществ в агроэкосистемах. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Збалансоване природокористування: традиції та інновації» (Київ, 15–17 жовтня 2014). Київ, 2014. С. 172–173.

279. Черниш Є. Ю. Еколого-біохімічний підхід до використання біогенних композитів на основі відходів хімічної промисловості як напрямку зниження техногенного навантаження на довкілля. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017* : зб. тез доповідей ХХ Міжнародної науково-

практичної конференції, присвяченої 10-річчю створення екологічного факультету (Харків, 19–22 квітня 2017). Харків, 2017. С. 223–224.

280. Черниш Є. Ю. Напрямки природної регуляції захисних властивостей ґрунтового комплексу. *Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства*: матеріали IV міжнар. наук.-практ. конф. (Тернопіль, 27–28 квітня 2017). Тернопіль, 2017. С. 131–133.

281. Лего К. В., Черниш Є. Ю. Еколого-системний підхід до характеристики бар'єрної ролі Чорнобильської зони відчуження. *«Екологія та екологічна безпека»* : Матеріали науково-практичної конференції всеукраїнського студентського конкурсу (Полтава, 16–18 березня 2016). Полтава, 2016. С. 35.

282. Черниш Є. Ю., Лего К. В. Розробка біохімічного напрямку регулювання буферних властивостей Чорнобильської зони відчуження. Матеріали XIX Міжнародної науково-практичної конференції *«Екологія. Людина. Суспільство»* (Київ, 12–13 травня 2016). Київ, 2016. С. 136.

283. Варфоломеев С. Д., Калюжный С. В. Биотехнология: кинетические основы микробиологических процессов. Москва, 1990. 296 с.

284. Паников Н. С. Кинетика роста микроорганизмов: общие закономерности и экологические приложения. М. Наука, 1992. 311 с.

285. Горова А. А., Черниш Є. Ю. Економічне обґрунтування ефективності анаеробної технології рециклінгу відходів. *STABICONsystems – 2017*: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Суми, 27 – 29 квітня 2017). Суми, 2017. С. 35–37.

286. Chernysh Y., Plyatsuk L. By-products utilization for bioconversion with production of environmentally friendly products. Collection of publications of *10th International Scientific Conference of Civil and Environmental Engineering for PhD* (Tatranská Lomnica, 26 – 27 April 2018) (Electronic Collection), Tatranská Lomnica (Slovak Republic). P. 47–52.

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Монографії

1. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Синергетика: нелинейные процессы в экологии : монография. Сумы, 2016. 229 с.

Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України

2. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Биологическое удаление фосфора из осадков сточных вод в процессе биосульфидной обработки. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2014. Вип. 4 (87). С. 152–158.

3. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Пляцук Д. Л. Синергетика: экосистемные процессы. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2014. Вип. 6 (89), ч. 1. С. 137–142.

4. Черныш Е. Ю. Экобиотехнология обработки иловых осадков: удаление соединений фосфора. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2014. № 2 (13). С. 60–66.

5. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Адсорбционная иммобилизация сульфид-окисляющих бактерий в массе носителя, изготовленного из фосфогипса. *Технологический аудит и резервы производств*. 2015. № 3/4 (23). С. 4–7.

6. Plyatsuk D. L., Chernysh Y. Y. Integrated express-assessment of air quality under condition of changing industry infrastructure of the region. *Екологічна безпека*. 2015. № 1 (19). С. 46–49.

7. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Фосфогипсовые отходы в технологиях защиты окружающей среды. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2015. Вип. 3 (92). С. 157–164.

8. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Інтенсифікація процесу біологічного газоочищення за допомогою іммобілізаційного носія із фосфогіпсу. *Екологія та промисловість*. 2015. № 3. С. 46–50.

9. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Эколого-синергетический подход к процессу накопления и утилизации иловых осадков. *Екологічні науки*. 2015. № 8. С. 54–68.

10. Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю. Синергетичний підхід до екологічної проблеми накопичення мулових осадів. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2015. № 2 (12). С. 94–100.

11. Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Определение режимных параметров работы высоконагруженных систем биодесульфуризации с применением фосфогипса. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2016. № 12 (1184). С. 207–212.

12. Яхненко О. М., Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д., Трунова І. О. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2016. № 1 (13). С. 110–119.

13. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М., Пляцук Л. Д. Оптимізація процесу гранулювання фосфогіпсу для систем біодесульфуризації. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2016. № 43 (1016). С. 217–222.

14. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Обоснование возможности применения минерального носителя из фосфогипса для очистки выбросов теплоэнергетических установок. *Екологія та промисловість*. 2016. № 3. С. 49–54.

15. Черныш Е. Ю. Моделирование окислительной способности биопленки, иммобилизированной на гранулированном фосфогипсе в

процессе газоочистки. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 3. С. 52–58.

16. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічна формалізація напрямків впливу відходів переробки фосфоритової сировини. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2017. Вип. 2 (103), ч. 1. С. 105–109.

17. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д., Яхненко О. М. Розробка моделі процесу міграції та біохімічної конверсії компонентів фосфогіпсу в ґрунтовому профілі. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2017. № 1 (15). С. 146–155.

18. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Моделювання процесу стимулювання захисних функцій ґрунтового комплексу при використанні біогенного композиту на основі техногенних відходів. *Екологічні науки*. 2017. № 1–2 (16–17). С. 129–140.

19. Chernysh Ye. Yu., Plyatsuk L. D., Yakhnenko O. M., Trunova I. O. Modelling of the vertical migration process of phosphogypsum components in the soil profile. *Journal of Engineering Sciences*. 2017. Volume 4. Issue 2. P. G 6–G 11.

20. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Васькін Р. А. Розробка екологічно безпечних технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористання*. 2017. № 2 (16). С. 140–147.

21. Черниш Є. Ю. Розробка інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». 2017. № 53 (1274). С. 152–158.

22. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablieieva I. Y., Kozii I. S., Balintova M., Matiash Y. O. Sulfur Utilization in the Systems of Biological Wastewater Denitrification. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Vol. 5, Issue 1. P. H 7–H 15.

23. Chernysh Y., Plyatsuk L., Yakhnenko O., Trunova I., Kozii I. Research of migration patterns of heavy metals in the area of phosphogypsum storage influence. *Environmental problems*. 2018. Vol. 3. № 1. P. 49–52.

24. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічно безпечне використання фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем. *Екологія та промисловість*. 2018. № 2. С. 86–92.

25. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Науково-теоретичне обґрунтування впливу органо-мінерального біокомпозиту на мобільність радіонуклідів і важких металів у ґрунті. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2018. № 1 (17). С. 30–38.

**Статті у наукових періодичних виданнях інших держав та
виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus та
Web of Science**

26. Plyatsuk L. D., Chernish E. Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge and gypsum waste under bio-sulfidogenic conditions. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*. 2014. Vol. 40, No 1. P. 10–23. (Scopus).

27. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D., Dorda V. A. Ecotechnology for hydrogen sulfide removal and production of elemental sulfur. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2014. № 15 (2–4). P. 189–202. (Scopus).

28. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Розробка біотехнології видалення сірководню із біогазу з використанням іммобілізаційного матеріалу на основі фосфогіпсу. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. № 2/6 (74). С. 49–51. (Scopus).

29. Черныш Е. Ю. Применение фосфогипса в экотехнологии газоочистки с образованием элементарной серы. *Экологический вестник*. 2015. № 1 (31) С. 73–79.

30. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н., Трунова И. А. Системный подход к экологическому мониторингу в районе размещения

отвала фосфогипсовых отходов. *Экологический вестник*. 2015. № 4 (34). С. 77–85.

31. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Формализация нелинейных закономерностей развития экосистемных процессов при воздействии антропогенеза. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 2/4 (80). С. 25–31. (Scopus).

32. Chernish Ye., Plyatsuk L. Opportunity of biochemical process for phosphogypsum utilization. *The Journal of Solid waste technology and management*. 2016. Vol.42, No 2. P.108–115. (Scopus).

33. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. The Removal of Hydrogen Sulfide in the Biodesulfurization System Using Granulated Phosphogypsum. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2016. Vol. 18, No 1. P.47–54. (Scopus).

34. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Пляцук Л. Д., Козій І. С. Дослідження впливу обсягу гранульованого завантаження на основі фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації. *The scientific heritage*. 2017. № 7. С. 109–113.

35. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Математическое моделирование процесса миграции компонентов фосфогипсового отвала в окружающей среде. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2017. № 3. С. 115–120.

36. Черниш Є. Ю. Дослідження екологічної безпечності продуктів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *The scientific heritage*. 2018. № 19. С. 57–62.

37. Chernysh Y., Balintova M., Plyatsuk L., Holub M., Demcak S. The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. № 15. P. 1269–1283. (Scopus; Web of Science).

38. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablieieva I., Burla O., Hurets L. Research into biotechnological processes of plant S-nutrition stimulation by the products of

phosphogypsum disposal in gas cleaning system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018, № 3/10 (93). P. 6–14. (Scopus).

39. Chernysh Y. The Environmental Friendly Solution for Stimulation of the Soil Protective Properties. *Studia Periegetica*. 2018. Vol. 4 (24). P. 15–25.

40. Chernysh Y., Plyatsuk L. The Carrier Development for Biofilms on the Basis of Technogenic Wastes for Pollutants Treatment in the Environmental Protection Technologies. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham*. 2019. P. 422–432. (Scopus).

Статті в інших наукових виданнях

41. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Зв'язування важких металів у ґрунтовому комплексі при внесенні біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу. *Молодий вчений*. 2018. № 1 (53). С. 446–450.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

42. Черныш Е. Ю. Биохимические процессы преобразования токсических веществ в агроэкосистемах. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Збалансоване природокористування: традиції та інновації» (Київ, 15–17 жовтня 2014). Київ, 2014. С. 172–173.

43. Черныш Е. Ю., Пляцук Л. Д. Анализ возможностей удаления фосфора из сточных вод и их осадков. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Вода. Екологія. Суспільство» (Харків, 20–21 березня 2014). Харків, 2014. С. 85–87.

44. Черныш Е. Ю. Экобиотехнология сероочистки газов с применением фосфогипса. *Экология и защита окружающей среды* : сб. тез. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. (Мінськ, 25 березня 2015). Мінськ, 2015. С. 163–165.

45. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Утилізація фосфогіпсу в екотехнології очищення газових потоків від сполук сірки. Матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та

енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, 5–7 червня 2015). Миколаїв, 2015. С. 84–86.

46. Яхненко О. М., Черниш Є. Ю. Використання фосфогіпсу в якості іммобілізаційного матеріалу для систем біологічної очистки. Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції *«Екологія. Людина. Суспільство»* (Київ, 27–29 травня 2015). Київ, 2015. С. 148.

47. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Системно-синергетический подход к исследованию и моделированию состояния окружающей среды. Збірник тез доповідей XIII Міжнародної науково-технічної конференції *«Проблеми екологічної безпеки»* (Кременчук, 6–8 жовтня 2015). Кременчук, 2015. С. 52.

48. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Анализ направлений утилизации вторичного продукта биообессеривания газовых потоков. Матеріали науково-практичної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і молодих учених *«Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств»* (Гомель, 16 березня 2016). Гомель (Беларусь), 2016. С. 360–363.

49. Черниш Є. Ю., Лего К. В. Розробка біохімічного напрямку регулювання буферних властивостей Чорнобильської зони відчуження. Матеріали XIX Міжнародної науково-практичної конференції *«Екологія. Людина. Суспільство»* (Київ, 12–13 травня 2016). Київ, 2016. С. 136.

50. Черниш Є. Ю. Еколого-біохімічний підхід до використання біогенних композитів на основі відходів хімічної промисловості як напрямку зниження техногенного навантаження на довкілля. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017* : зб. тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-річчю створення екологічного факультету (Харків, 19–22 квітня 2017). Харків, 2017. С. 223–224.

51. Chernysh Y. Y. Phosphogypsum utilization with the biocomposite materials production for environmental protection systems. Збірник тез XV

Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки» (Кременчук, 11–13 жовтня 2017). Кременчук, 2017. С. 73.

52. Черниш Є. Ю. Методологічні основи оцінки техногенного навантаження від місць накопичення та складування фосфогіпсу. *Вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Беларуси* : сборник научных статей : в 2 ч. (Гомель, 10 ноября 2017). Гомель (Беларусь), 2017. Ч. 1. С. 385–389.

53. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Математичне моделювання впливу біокомпозиту на основі техногенних відходів на відновлення забруднених важкими металами ґрунтів. Збірник матеріалів ІХ Міжнародної конференції молодих вчених «Молоді вчені 2018 – від теорії до практики» (Дніпро, 16 лютого 2018) Дніпро, 2018. С. 338–341.

54. Chernysh Y., Plyatsuk L. By-products utilization for bioconversion with production of environmentally friendly products. Collection of publications of *10th International Scientific Conference of Civil and Environmental Engineering for PhD* (Electronic Collection) (Tatranská Lomnica, 26 – 27 April 2018), Tatranská Lomnica (Slovak Republic). P. 47 – 52.

55. Chernysh Y., Plyatsuk L. The carrier development for biofilms on the basis of technogenic wastes for pollutants treatment in the environmental protection technologies. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing. DSMIE 2018. Book of Abstracts* (Sumy, 12–15 June 2018). Sumy, 2018. P. 110.

56. Chernysh Y. The environmental friendly solution for stimulation of the soil protective properties. *Current challenges of local and regional development. Book of Abstracts* (Poznan, 11–13 September 2018). Poznan (Poland), 2018. P. 76.

57. Chernysh Y. The environmental friendly solution for organic and inorganic wastes recycling. Collection of materials of International University Week 2018 «*The Protection of Nature and the Environment in Southeast Europe: Players, Discourses, Strategies of Action*» (Electronic Collection) (Tutzing, 1–5 October 2018), Tutzing, 2018. P.17.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

58. Установка анаеробної переробки органічних відходів: пат. 87422 Україна. № u201309173; заявл. 22.07.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 3. 7 с.

59. Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів: пат. 103687 Україна. № u201506324; заявл. 26.06.2015; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24. 10 с.

60. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми: пат. 114664 Україна. № а 2015 09035; заявл. 21.09.2015; опубл. 10.07.2017. Бюл. № 13. 10 с.

61. Пляцук Л. Д., Черныш Е. Ю. Разработка минерального носителя на основе фосфогипсовых отходов для систем биологической газоочистки. *V Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових праць* (Вінниця, 23–26 вересня, 2015). Вінниця, 2015. С. 182.

62. Черныш Е. Ю., Яхненко О. М. Шляхи утилізації відходів фосфогіпсу за допомогою біотехнологічних процесів. *Сборник публикаций Научно-информационного центра «Знание» по материалам IV Международной заочной научно-практической конференции: «Развитие науки в XXI веке* (Харків, 24 липня 2015). Харків, 2015. С. 103–106.

63. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Мониторинговые исследования процесса накопления и складирования фосфогипсовых отходов в окружающей среде. *Збірник тез доповідей X Міжнародної науково-практичної конференції «Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіону»* (Харків, 20–21 жовтня 2015). Харків, 2015. С. 99–101.

64. Черныш Е. Ю., Сафонова Я. О. Еколого-енергетичні аспекти використання тепла стічних вод. *Екологічна безпека держави: тези доповідей IX Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів* (Київ, 16 квітня 2015). Київ, 2015. С. 44.

65. Лего К. В., Черныш Е. Ю. Еколого-системний підхід до характеристики бар'єрної ролі Чорнобильської зони відчуження. *Екологія та екологічна безпека : матеріали науково-практичної конференції*

всеукраїнського студентського конкурсу (Полтава, 16–18 березня 2016). Полтава, 2016. С. 35.

66. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Визначення впливу вапна та солі манган сульфату на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу при використанні їх в якості мінерального носія в біофільтрах. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми та інновації» (Івано-Франківськ, 22–25 березня 2017). Івано-Франківськ, 2017. С. 53–54.

67. Черныш Е. Ю., Яхненко Е. Н. Разработка экспериментальной модели биоочистки газовых потоков с использованием гранулированного фосфогипса. Материалы VII Международной конференции «Обмен результатами исследований в рамках международного сближения ученых» (Монреаль, 27 марта 2016). Монреаль (Канада), 2016. С. 68–72.

68. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М. Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні завантаження із фосфогіпсу. Сборник публикаций XIII Международной научно-практической конференции «Наука в современном мире» (Київ, 25 січня 2017). Київ, 2017. С. 92–95.

69. Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю., Алієва М. О. Огляд проблематики комплексної переробки фосфогіпсу. *Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи*: матеріали II Всеукраїнської науково-методичної конференції (Шостка, 20 квітня 2017). Суми, 2017. С. 17–18.

70. Горова А. А., Черниш Є. Ю. Економічне обґрунтування ефективності анаеробної технології рециклінгу відходів. *STABICONsystems–2017* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Суми, 27–29 квітня 2017). Суми, 2017. С. 35–37.

71. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Перспективи використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Збірник тез семінару «Сталий розвиток – погляд у майбутнє» (приурочений 60-річчю д-ра техн. наук, професора, зав. кафедри екології та збалансованого

природокористування М. С. Мальованого) (Львів, 15 вересня 2017). Львів, 2017. С. 21.

72. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Збірник матеріалів науково-практичної конференції «*VI Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю*» (Вінниця, 21–24 вересня 2017). Вінниця, 2017. Т. I. С. 220.

73. Chernysh Y. Y., Plyatsuk L. D. Phosphogypsum utilization in the dephosphotation treatment of wastewater and sewage sludge. Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «*Водопостачання та водовідведення : проектування, будова, експлуатація, моніторинг*» (Львів, 18–20 жовтня 2017). Львів, 2017. С. 10.

74. Черниш Є. Ю. Напрямки природної регуляції захисних властивостей ґрунтового комплексу. *Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства* : матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Тернопіль, 27–28 квітня 2017). Тернопіль, 2017. С. 131–133.

75. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Науково-методичні засади досліджень процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2018* : зб. тез доповідей XXI Міжнародної науково-практичної конференції (Харків, 18–20 квітня 2018 року). Харків, 2018. С. 194–197.

76. Черниш Є. Ю., Чубур В. С. Еколого-біохімічний підхід до проблеми утворення та накопичення фосфогіпсу у довкіллі. *Екологічна безпека держави: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, присвяченої пам'яті професора Я. І. Мовчана (з міжнародною участю)* (Київ, 19 квітня 2018). Київ, 2018. С. 214.

77. Черныш Е. Ю. Закономерности биогеохимических процессов миграции тяжелых металлов в экосистеме. Матеріали XXV Міжнародної

науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Актуальні проблеми життєдіяльності суспільства» (Кременчук, 25–26 квітня 2018). Кременчук, 2018. С. 137–138.

78. Chernysh Y., Yakhnenko O. Environmentally safe recycling of technogenic wastes. Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи» (Львів, 14 вересня 2018). Львів, 2018. С. 5.

79. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. Застосування процесів біокаталізу в технологічних системах захисту навколишнього середовища. 5-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» : збірник матеріалів (Львів, 26–29 вересня 2018). Львів, 2018. С. 103.

80. Шуліпа Є., Черниш Є. Засади екологічного моніторингу вмісту важких металів у ґрунті. Збірник матеріалів Міжнародної науково-технічної конференції молодих вчених «GeoTerrace–2018» (Львів, 13–15 грудня 2018). Львів, 2018. С. 52–55.

ДОДАТОК Б

Б.1 Фотографічний матеріал з польових досліджень відвалу фосфогіпсу



Рисунок Б.1.1 – Рекультивовані тераси відвалу фосфогіпсу (західна частина відвалу)



Рисунок Б.1.2 – Верхня площадка масиву відвала із свіжим фосфогіпсом та насипом із піску та суглинку для перекриття платформи

Продовження додатку Б



Рисунок Б.1.3 – Нерекультивована частина діючого відвалу фосфогіпсу після інтенсивних атмосферних опадів: стрілкою наведено напрямок руху поверхневого стоку

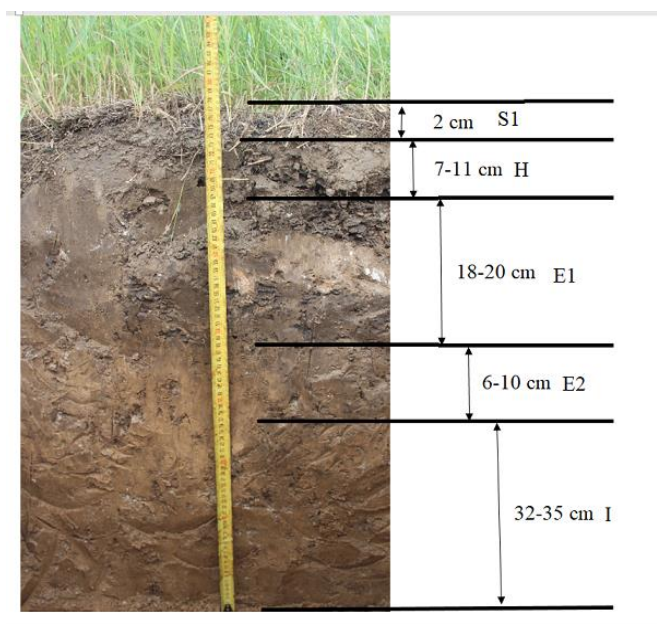


Рисунок Б.1.4 – Профіль сірого лісового ґрунту поблизу відвалу фосфогіпсу

Б.2 Хімічний склад фосфогіпсу

Таблиця Б.2.1 – Хімічний склад фосфогіпсу в перерахунку на дигідрат в залежності від виду сировини (в %):

Зразок фосфогіпса	Актюбінський	Апатитово – фосфоритовий	Апатитовий	Каратауський
Сао	24,4	30,0	32,4	31,2
SO ₃	34,8	39,8	46,2	40,2
P ₂ O ₅ заг.	1,9	6,2	1,3	1,6
P ₂ O ₅ р-р	1,1	3,3	0,7	0,8
Fe ₂ O ₃	0,9	0,7	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	0,8	0,8	0,3	0,4
F	0,1	0,3	0,3	0,3
Нерозч.зал-к	21,7	4,3	0,7	8,1
Вода крист.	15,6	17,4	18,6	18,0

Продовження додатку Б

Таблиця Б.2.2 – Хімічний склад фосфогіпсу ПАТ «Сумхімпром» в перерахунку на оксиди (вміст домішок)

Опис зразка	Компоненти, мас. %			
	MgO	ZnO	CuO	SrO
Свіжий фосфогіпс з верхньої платформи	0,0001	0,02	0,0015	0,0005
Фосфогіпс з I тераси	0,002	0,02	0,0019	0,00051
Фосфогіпс з II тераси	0,0025	0,03	0,002	0,00035
Фосфогіпс з III тераси	0,004	0,06	0,0035	0,0004
Фосфогіпс з IV тераси	0,004	0,05	0,0041	0,00031

ДОДАТОК В

Методика відбору проб ґрунту для хімічного аналізу

Мета відбору проб – визначити хімічний склад та властивості фосфогіпсу та ґрунтів на території відвалу фосфогіпсу та прилеглих до нього територій для контролю забруднення і оцінки якісного стану ґрунтів природного й порушеного складення.

Програма відбору проб.

При визначенні моделі закладання пробних майданчиків базувалися на виборі моделі попередніх досліджень, що проводилися для даної території в період 2006–2008 рр. на базі СумДУ. Модель розташування пробних майданчиків – уздовж векторів «рози вітрів».

Враховуючи неоднорідність рельєфу місцевості пробні майданчики в межах відвалу розташовувалися по елементах рельєфу, а також з врахуванням переважних напрямків повітряних та водних потоків. Пробні майданчики закладали на ділянках з однорідним ґрунтовим і рослинним покривом, а також з урахуванням господарського використання основних ґрунтових різновидів навколо території відвалу.

У межах пробного майданчика проби відбирались методом конверта.

Безпосередньо на території відвалу відбирались поверхневі та глибинні точкові та об'єднані проби, на територіях поблизу відвала – поверхневі та глибинні точкові та об'єднані проби до ґрунтоутворюючої породи (1,5 м).

Спосіб виймання проб – ручне розкопування. Точкові проби відбирали пластиковим шпателем із прикопок.

При відборі точкових проб і складанні об'єднаної проби була виключена можливість їх вторинного забруднення.

На карти наносили розташування джерела забруднення й місця відбору точкових проб.

Відбір проб ґрунту

Точкові проби відбирали на пробному майданчику з декількох шарів або горизонтів методом конверта з таким розрахунками, щоб кожна проба являла собою частину ґрунту, типового для генетичних горизонтів або шарів даного типу ґрунту. Кількість точкових проб відповідала ДСТ 17.4.3.01-83.

Об'єднану пробу складали шляхом квартування – змішування точкових проб, відібраних на одному пробному майданчику. Для хімічного аналізу об'єднану пробу складали з п'яти точкових проб, узятих з одного пробного майданчика. Маса об'єднаної проби була не менше ніж 1 кг.

Для контролю забруднення речовинами, що поверхово розподіляються (важкі метали) – точкові проби відбирали пошарово із глибини 0–5 і 5–20 см масою не більше ніж 200 г кожна.

Для контролю забруднення ґрунтів територій прилеглих до відвалу точкові проби відбирали по генетичних горизонтах на всю глибину ґрунтового профілю.

Точкові проби ґрунту, призначені для визначення важких металів, відбирали інструментом, що не містить металів – пластиковим шпателем. Перед відбором точкових проб стінку прикопки зачищали пластиковим шпателем.

Точкові проби ґрунту, призначені для визначення летких хімічних речовин (флуор), відразу поміщали в скляні банки із притертими пробками, заповнивши їх повністю до пробки.

Усі об'єднані й точкові проби були зареєстровані в журналі й пронумеровані.

У процесі транспортування й зберігання ґрунтових проб були вжиті заходи по попередженню можливості їх вторинного забруднення.

Проби ґрунту для хімічного аналізу висушували до повітряно-сухого стану за ДСТ 5180-84. Повітряно-сухі проби зберігали в скляній тарі.

Продовження додатку В

Проби ґрунту, призначені для визначення летких і хімічно нестійких речовин, доставляли в лабораторію й відразу аналізували.

Підготовка проб до аналізу

Для визначення хімічних речовин пробу ґрунту в лабораторії розсипали на папері й розминали товкачем великі грудки. Потім вибирали включення й новоутворення.

Ґрунт розтирали в ступці товкачем і просівали через сито з діаметром отворів 1 мм. Відібрані новоутворення аналізували окремо, готуючи їх до аналізу так само, як пробу ґрунту.

Для визначення валового вмісту мінеральних компонентів із просіяної проби відбирали представницьку пробу масою не більше ніж 20 г і розтирали її в ступці до пудроподібного стану.

Для аналізу на вміст летучих речовин наважки ґрунту брали без описаних вище попередніх операцій.

ДОДАТОК Г

Г.1 Визначення кристалічної фази мінеральних сполук

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 - Brentano $\theta - 2\theta$ (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 додатку Г

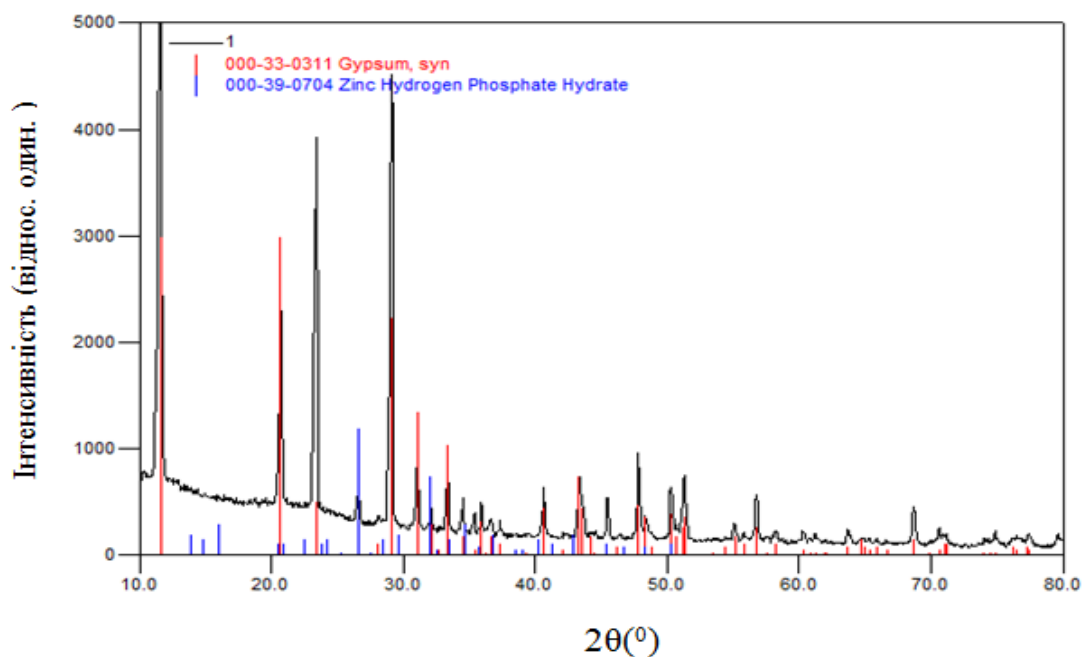


Рисунок Г.1.1 – Спектр мінеральної складової фосфогіпсу
(відображено вміст $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

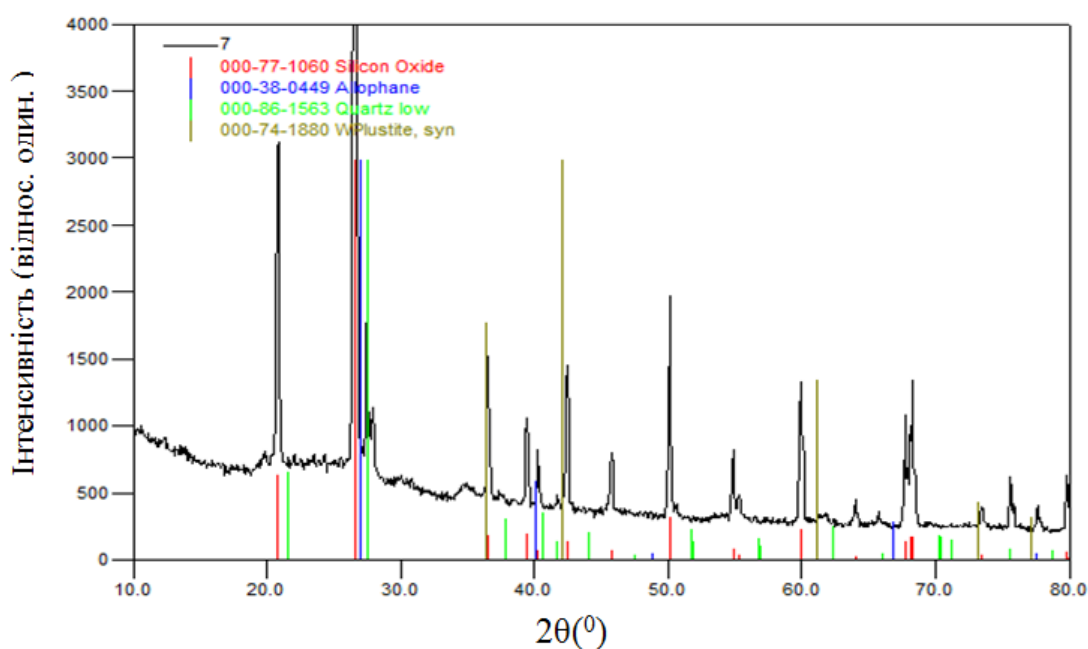


Рисунок Г.1.2 – Спектр мінеральної складової фосфогіпсу
(відображено вміст SiO_2 , $\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та FeO)

Продовження додатку Г

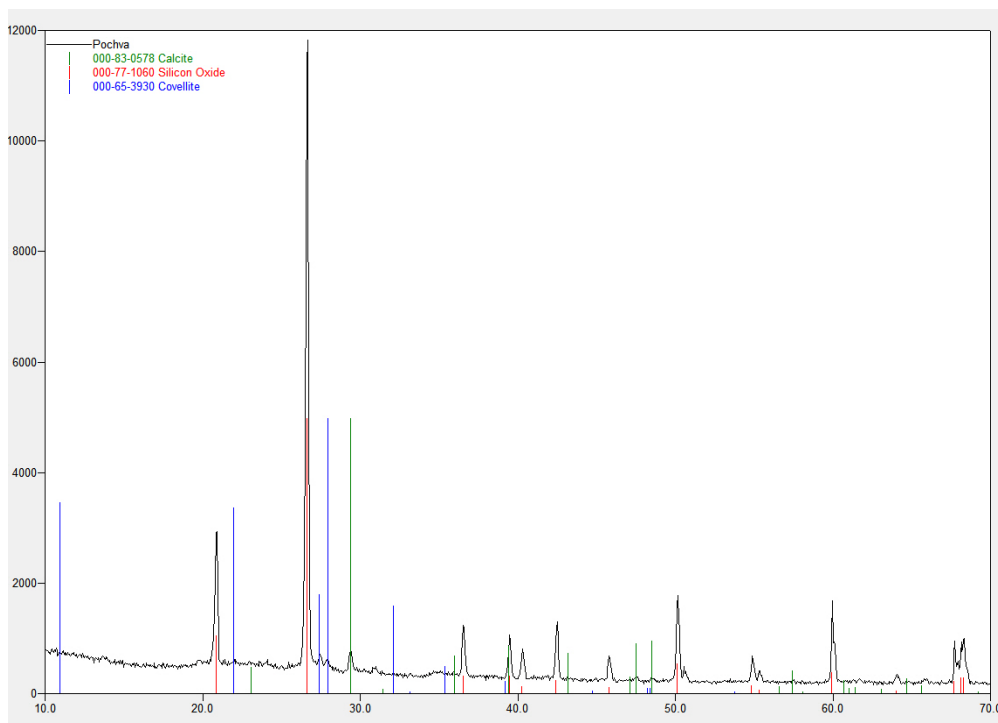


Рисунок Г.1.3 – Спектр основної мінеральної складової зразків ґрунту

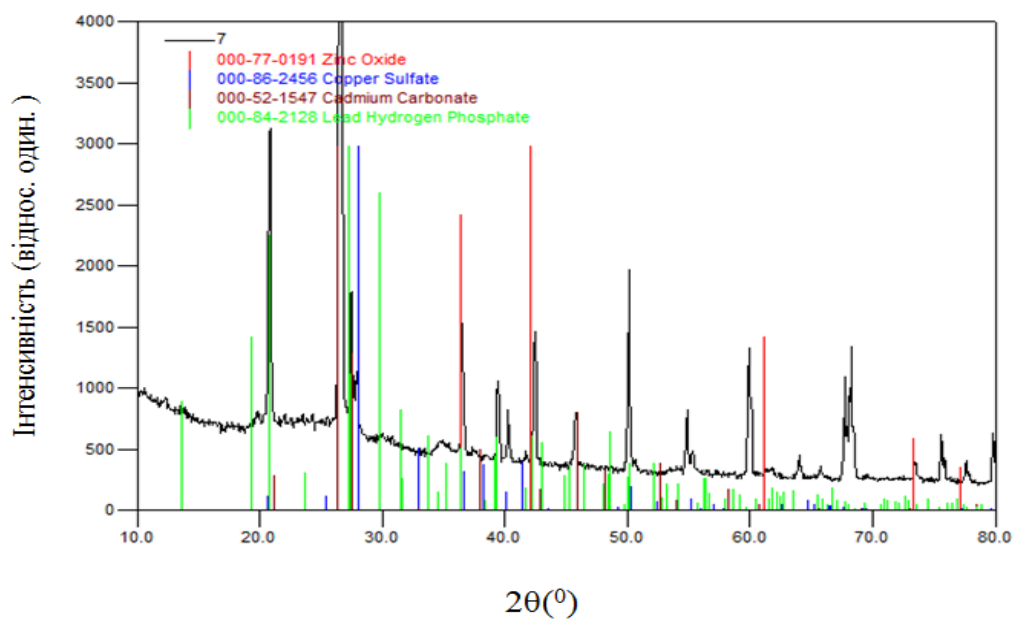


Рисунок Г.1.4 – Спектр мінеральної складової ґрунту, де відображено сполуки важких металів

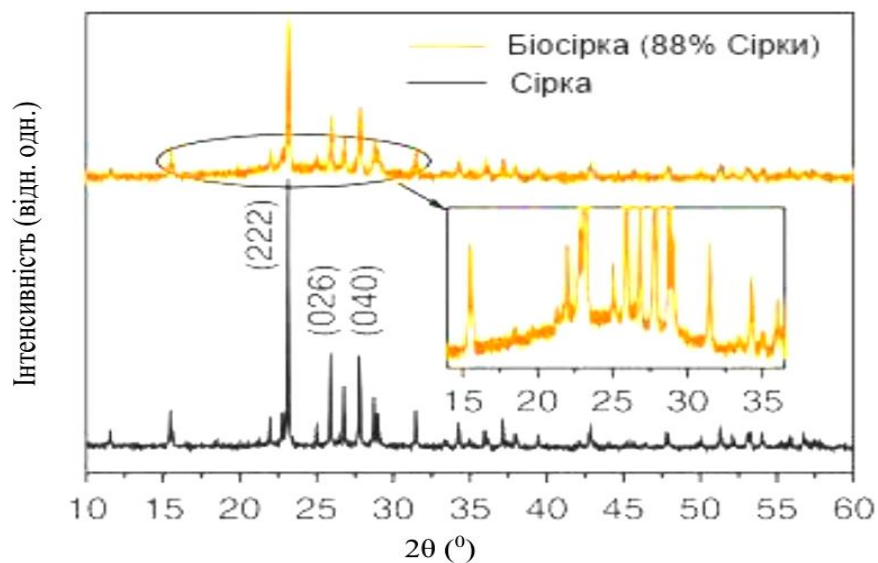


Рисунок Г.1.5 – Спектр мінеральної складової зразків біосірки (порівняно зі спектром неорганічної сірки)

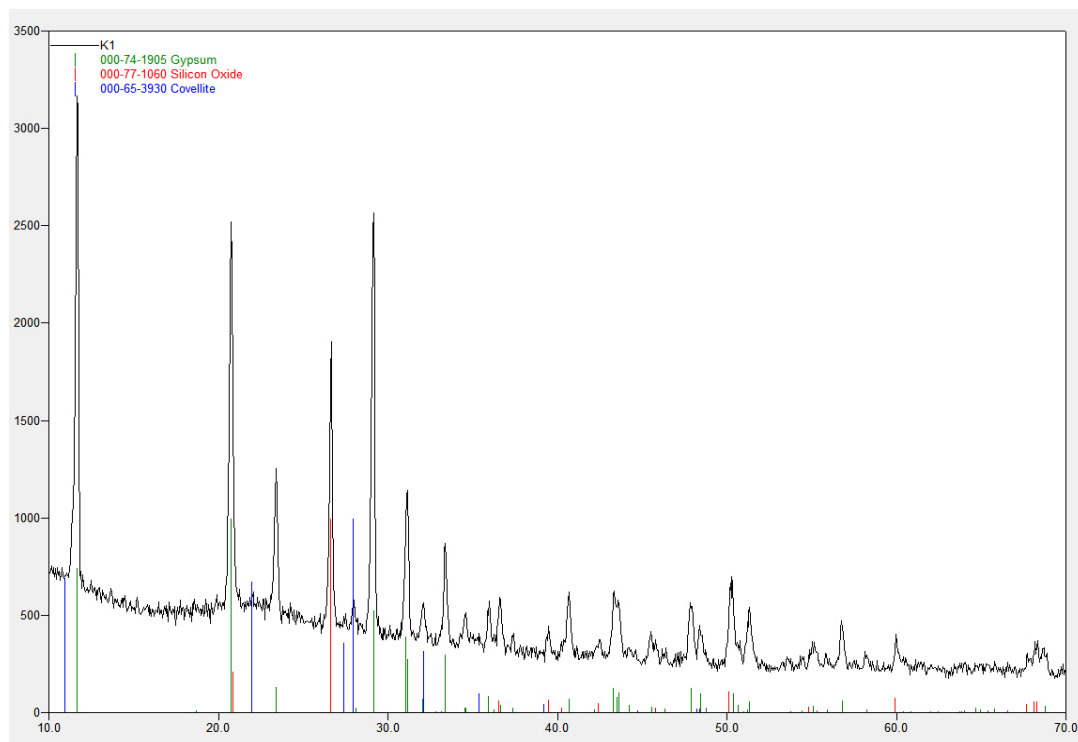


Рисунок Г.1.6 – Спектр основної мінеральної складової зразку біокомпозиту на основі дигідратного фосфогіпсу

ДОДАТОК Г

Г.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: Calcium Sulfate Hydrate
Gypsum, syn
Formula: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
PDF Number: 000-33-0311
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral CP FOR NBS CEM PIG

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)
a: 6.2845 **b:** 15.2079 **c:** 5.6776
b: 114.09
Density (Dm): 2.320 **Density (Dx):** 2.308 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.540598
Instrument(d): diffractometer **Standard:** Si
Instrument(I): diffractometer **I type:** unknown
I/Icor: 1.83

Comments and Additional Information

Optical: A=1.521, B=1.523, Q=1.530, Sign=+, 2V=58 degrees
Colour: Colorless
Preparation: Sample prepared by adding H₂SO₄ to a Ca(NO₃)₂ solution; the precipitate was filtered out, washed in water and bottled while moist; the crystals were dried immediately before use with care taken to prevent dehydration.
Temperature: Pattern taken at 25 C.
Pattern: To replace 6-46 and validated by calculated pattern 36-432.
General: Preferred orientation enhances 0 k 0 reflections.
Pattern: See ICSD 2057 (PDF 70-982).

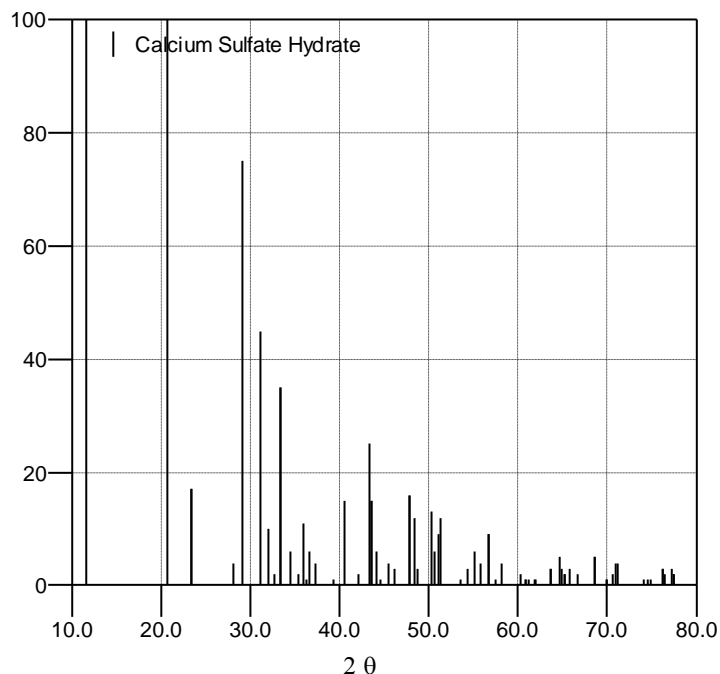
Literature References

General: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25 17 16 (1980)
Optical: Winchell, A. *Elements of Optical Mineralogy* 2 157 (1951)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

Intensity 000-33-0311 (Calcium Sulfate Hydrate)

**Card Information****Names:** Zinc Hydrogen Phosphate Hydrate**Formula:** $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **PDF Number:** 000-39-0704**Quality:** indexed**Subfiles:** inorganic FOR COR**Cell and Symmetry Information****System:** orthorhombic **Space Group:** Pmc21 (no. 26)**a:** 10.986 **b:** 8.456 **c:** 25.69**Density (Dx):** 2.400 **Z:** 16**Instrument Information****Radiation:** CuKα **Wavelength:** 1.5418**Instrument(d):** unknown**Instrument(I):** unknown **I type:** unknown**Comments and Additional Information****Pattern:** To replace 23-742.**Literature References**

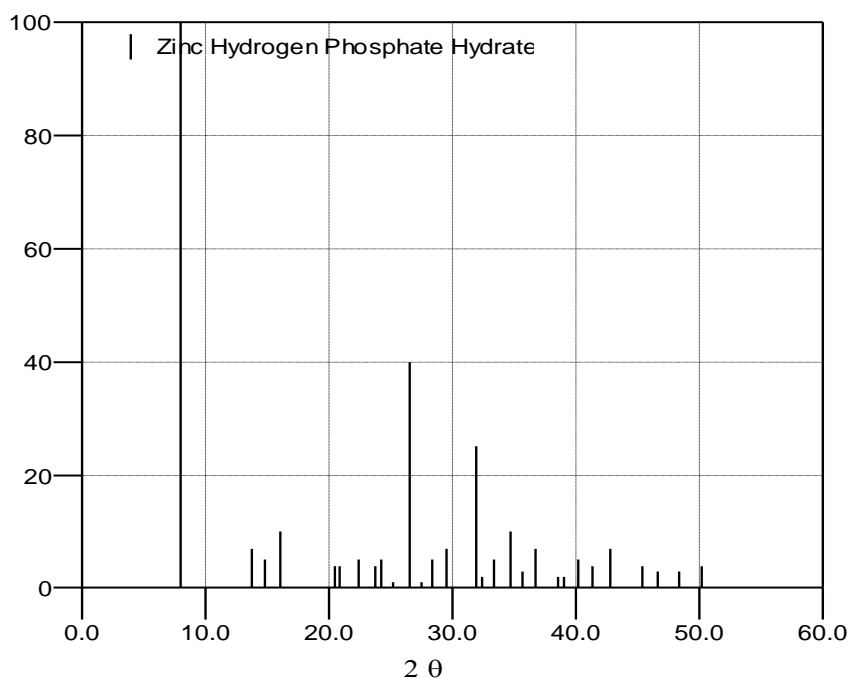
General: Cudennec, Y., Institut National des Sciences Appliquees, Cedex, France. *Private Communication* (1988)

Unit Cell: Cudennec, Y., Lecerf, A., Riou, A., Gerault, Y. *Rev. Chim. Miner.* **24** 234 (1987)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

000-39-0704 (Zinc Hydrogen Phosphate Hydrate)



Card Information

Names: Silicon Oxide

Formula: SiO₂

PDF Number: 000-77-1060

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(I): calculated **I type:** peak heights
I/Cor: 1.04

Comments and Additional Information

ICSD Number: 039830

Temperature factor: ATF

TT At least one TF implausible.

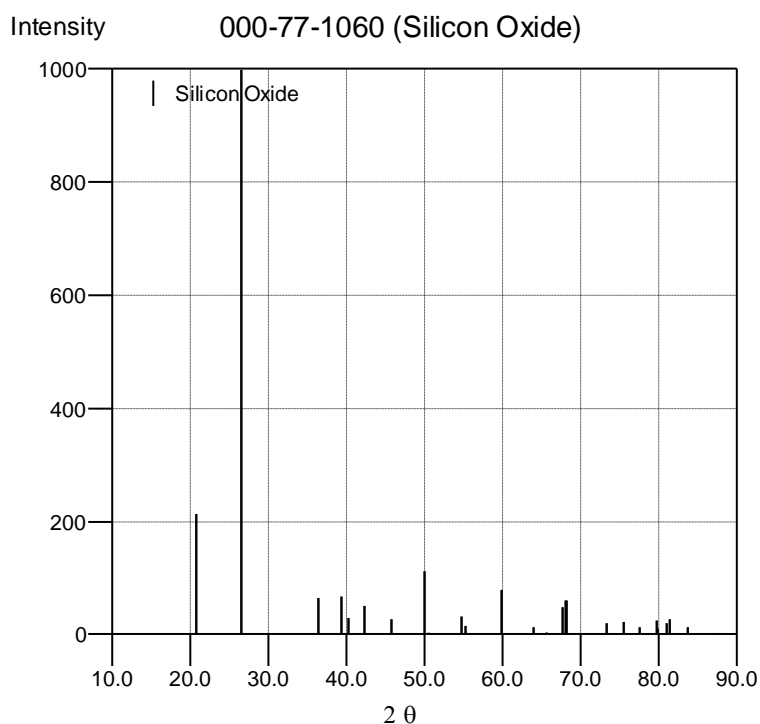
Literature References

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

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



Card Information

Names: Aluminum Silicate Hydrate
Allophane

Formula: $\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PDF Number: 000-38-0449

Quality: unknown

Subfiles: inorganic mineral COR

Cell and Symmetry Information

System: unknown **Space Group:** (no.)
b: 9.0 **c:** 7.0
Density (Dm): 1.870

Instrument Information

Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418
Instrument(d): unknown
Instrument(I): unknown **I type:** unknown

Comments and Additional Information

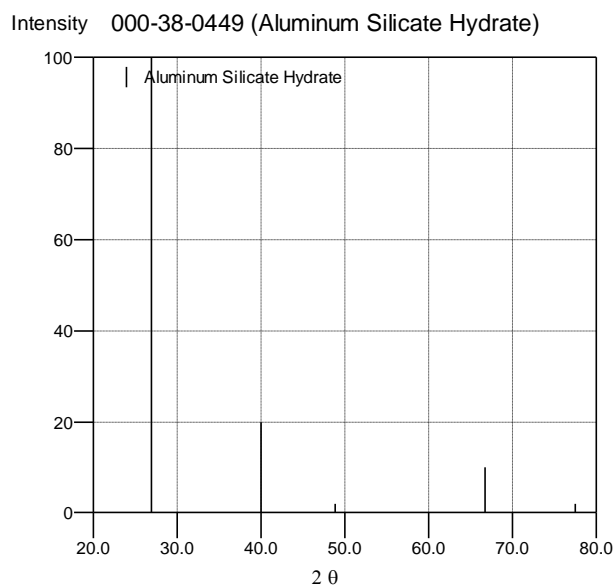
Source: Specimen from Uemura, Kumamata, Japan.
General: Al₂O₃ !1.3-2.0 Si O₂ !2.5-3.0 H₂O.
Pattern: To replace 2-39.
Optical: B=1.48
General: Locality unspecified on optical data.

Literature References

General: Yoshinaga, Aomine. *Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo)* **8** 6 (1962)
Optical: *Winchell 4th II* 531 (1951)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



Card Information

Names: Silicon Oxide
 Quartz low
Formula: SiO₂
PDF Number: 000-86-1563
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy MAP PHR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P3221 (no. 154)
a: 4.73900 **c:** 5.27850
Density (Dx): 2.915 **Z:** 3

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(I): calculated **I type:** peak heights
I/Icor: 2.93

Comments and Additional Information

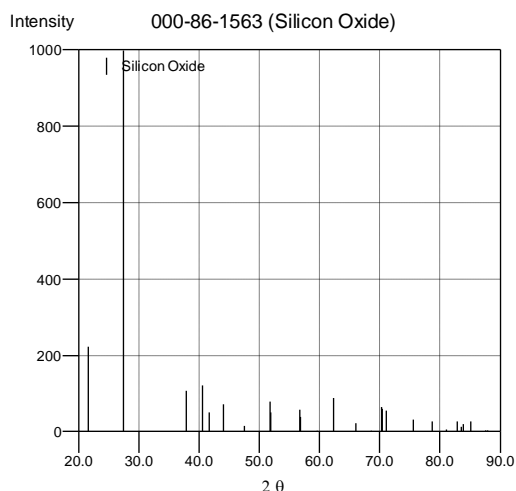
ICSD Number: 100344
SD ICSD SG: P3221S **IT # is:** 154 **SG short form:** P3221
Temperature factor: ATF
RM REM PRE 48.6+5 KBAR.
Pattern: See PDF 86-1562 and PDF 85-0461.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Levien, L., Prewitt, C.T., Weidner, D.J. *Am. Mineral.* **65** 920 (1980)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



Card Information

Names: Iron Oxide

WPlustite, syn

Formula: Fe_{0.9536}O

PDF Number: 000-74-1880

Quality: calculated

Subfiles: inorganic mineral alloy COR MAP

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm-3m (no. 225)

a: 4.2816

Density (Dm): 5.610 **Density (Dx):** 5.658 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060

Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7

Instrument(I): calculated **I type:** peak heights

I/Icor: 4.63

Comments and Additional Information

ICSD Number: 027850

TT Calc. density unusual but tolerable.

TT No R value given.

TT At least one TF missing.

Pattern: See PDF 74-1885 and PDF 46-1312.

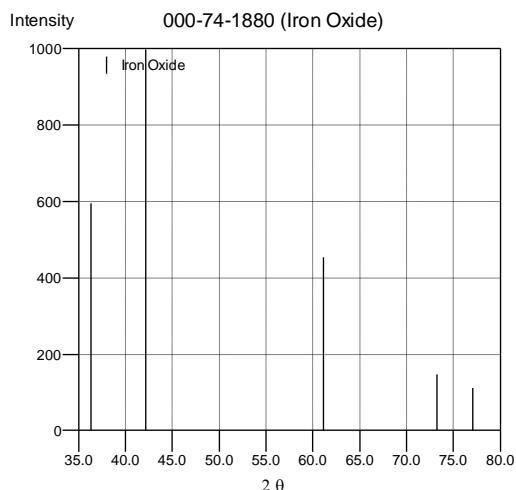
Preparation: Prepared at 1323 K for 1 day, rapidly cooled.

Analysis: Lower limit of Fe-contents (76.08 wt.%).

Polymorphism: Only metastable below 843 K.

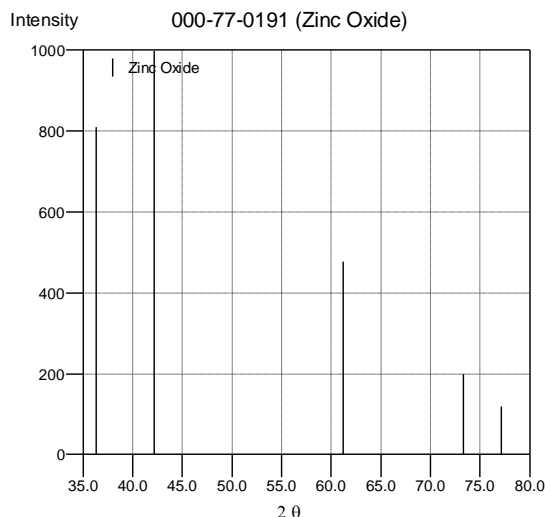
Literature References**General:** *Calculated from ICSD using POWD-12++* ()**Structure:** Jette, E.R., Foote, F. *J. Chem. Phys.* **1** 29 (1933)**Peak Data**

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

**Card Information****Names:** Zinc Oxide**Formula:** ZnO**PDF Number:** 000-77-0191**Quality:** calculated**Subfiles:** inorganic alloy COR MAP PHR**Cell and Symmetry Information****System:** cubic **Space Group:** Fm-3m (no. 225)**a:** 4.28000**Density (Dx):** 6.892 **Z:** 4**Instrument Information****Radiation:** CuKα1 **Wavelength:** 1.54060**Instrument(d):** calculated **Cut Off:** 17.7**Instrument(I):** calculated **I type:** peak heights**I/Cor:** 5.84**Comments and Additional Information****ICSD Number:** 038222**TT** No R value given.**TT** At least one TF missing.**RM** REM PRE Mentioned.

Literature References**General:** *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)**Structure:** Bates, C.H., White, W.B. *Science* **137** 993 (1962)**Peak Data**

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

**Information****Names:** Copper Sulfate**Formula:** $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)$ **PDF Number:** 000-86-2456**Quality:** calculated**Subfiles:** inorganic MAP COR**Cell and Symmetry Information****System:** orthorhombic **Space Group:** Fddd (no. 70)**a:** 4.748 **b:** 13.96 **c:** 10.86**Density (Dm):** 4.100 **Density (Dx):** 4.117 **Z:** 8**Instrument Information****Radiation:** CuKα1 **Wavelength:** 1.54060**Instrument(d):** calculated **Cut Off:** 17.7**Instrument(I):** calculated **I type:** peak heights**I/Cor:** 4.52**Comments and Additional Information****ICSD Number:** 040452**RM** REM M PDF 28-401(unindexed).**TT** Calc. density unusual but tolerable.**Temperature factor:** ITF

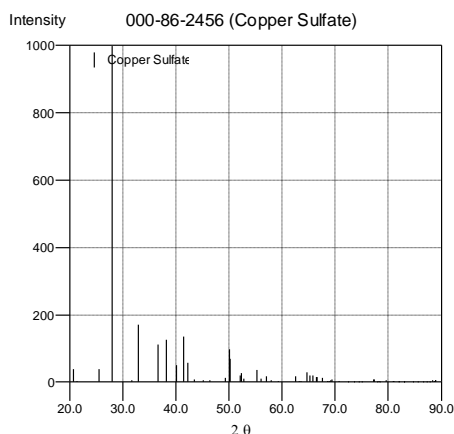
Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()

Structure: Berthold, H.J., Born, J., Wartchow, R. *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **183** 309 (1988)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

**Card Information**

Names: Cadmium Carbonate

Formula: CdCO₃

PDF Number: 000-52-1547

Quality: unknown

Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic **Space Group:** Pmcn (no. 62)

a: 4.989 **b:** 7.822 **c:** 5.713

Z: 4

Instrument Information

Radiation: CoKα **Wavelength:** 1.7902 **Filter:** Fe

Instrument(d): Debye-Scherrer

Instrument(I): visual estimate **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Preparation: Powdered Cd C O₃ was mixed with a trace amount of graphite, compressed in a diamond anvil to 250 kbar and irradiated with a YAG laser to heat the sample to 1000 C. The sample was then quenched.

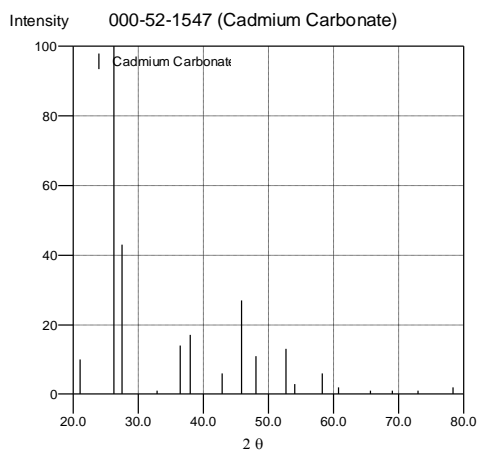
General: The preparation technique produces a mixture of calcite (otavite) and aragonite form of Cd C O₃.

Literature References

General: Liu, L.-G., Lin, C.-C. *Am. Mineral.* **82** 643 (1997)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

**Card Information**

Names: Lead Hydrogen Phosphate

Formula: Pb(HPO₄)

PDF Number: 000-84-2128

Quality: calculated

Subfiles: inorganic MAP COR

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** P2/c (no. 13)

a: 4.6153 **b:** 6.4899 **c:** 5.7070

b: 96.529

Density (Dx): 5.927 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060

Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7

Instrument(I): calculated **I type:** peak heights

I/Icor: 5.77

Comments and Additional Information

ICSD Number: 203163

RM ATOM H 1 +1 2.00 Atoms not located in unit cell.

RM REM PRE 2.3 GPa.

TT At least one TF missing.

Temperature factor: ITF

General: TF are of mixed type.

General: TF are converted prior to pattern calculation.

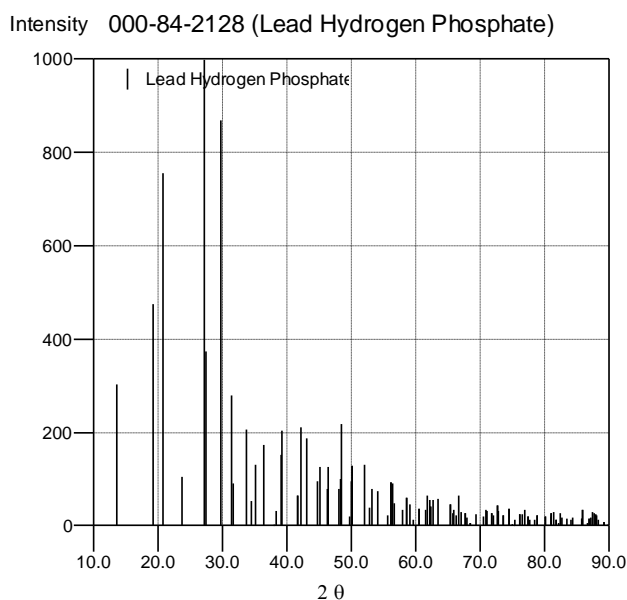
Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()

Structure: Katrusiak, A., Nelmes, R.J. *J. Phys.: Condens. Matter* 1 10165 (1989)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



Card Information

Names: Calcium Carbonate
Calcite

Formula: Ca (C O₃)

PDF Number: 000-83-0578

Quality: calculated

Subfiles: inorganic mineral MAP PHR

Cell and Symmetry Information

System:	rhombohedral 167)	Space Group:	R-3c (no.
a:	4.98870	c:	17.05290
Density (Dx):	2.713	Z:	6

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}: 3.21

Comments and Additional Information

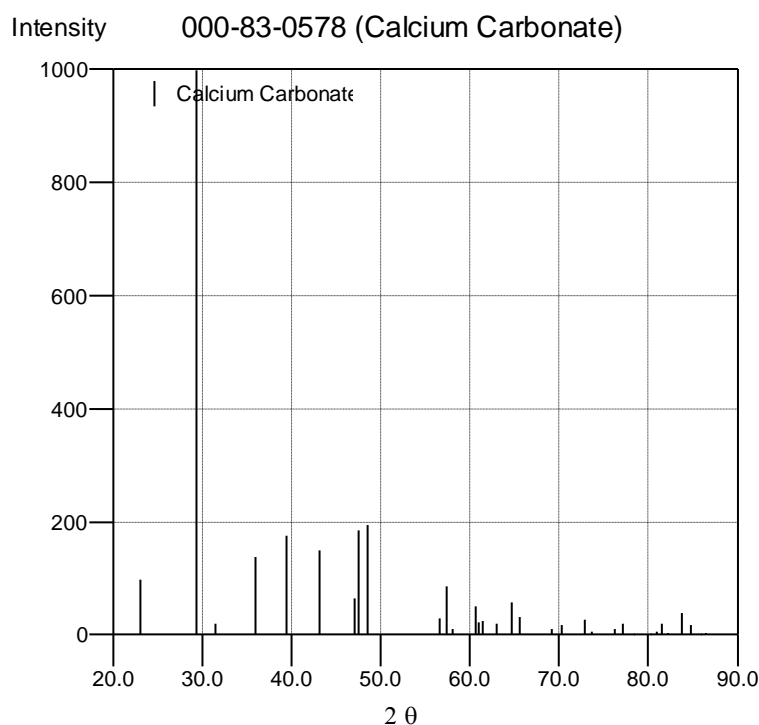
ICSD Number: 079674
Temperature factor: ATF
RM REM K Refinement by the 'Background Peak Background' method.
Pattern: See PDF 5-586 and 85-1108.
RM For "learnt profile" results cp. 79673.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Wartchow, R. Z. *Kristallogr.* **186** 300 (1989)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

**Card Information**

Names: Calcium Sulfate Hydrate
 Gypsum
Formula: Ca (S O₄) (H₂ O)₂
PDF Number: 000-74-1905
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral MAP

Продовження додатку Г

Cell and Symmetry Information

System:	monoclinic	Space Group:	I2/c (no. 0)
a:	5.680	b:	15.180
β:	118.38	c:	6.520
Density (Dm):	2.310	Density (Dx):	2.312
		Z:	4

Instrument Information

Radiation:	CuKα1	Wavelength:	1.54060
Instrument(d):	calculated	Cut Off:	17.7
Instrument(l):	calculated	I type:	peak heights
I/I_{cor}:	1.90		

Comments and Additional Information

ICSD Number: 027876

SD ICSD SG: I12/C1 IT # is: 15 SG short form: I2/c

RM ATOM H 1 +1. 16.00 Atoms not located in unit cell.

RM (Setting C2/c with: =114.1:).

TT No R value given.

TT At least one TF missing.

Source: Specimen from Utah, USA.

Pattern: See PDF 6-46, PDF 21-813, PDF 21-816, PDF 33-311 and PDF 74-1433.

TT Calc. density unusual but tolerable.

Literature References

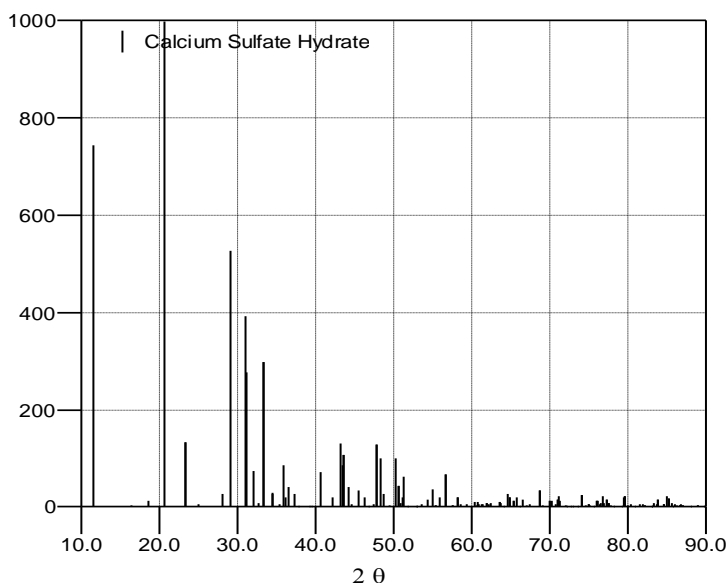
General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()

Structure: Atoji, M., Rundle, R.E. *J. Chem. Phys.* **29** 1306 (1958)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

Intensity 000-74-1905 (Calcium Sulfate Hydrate)



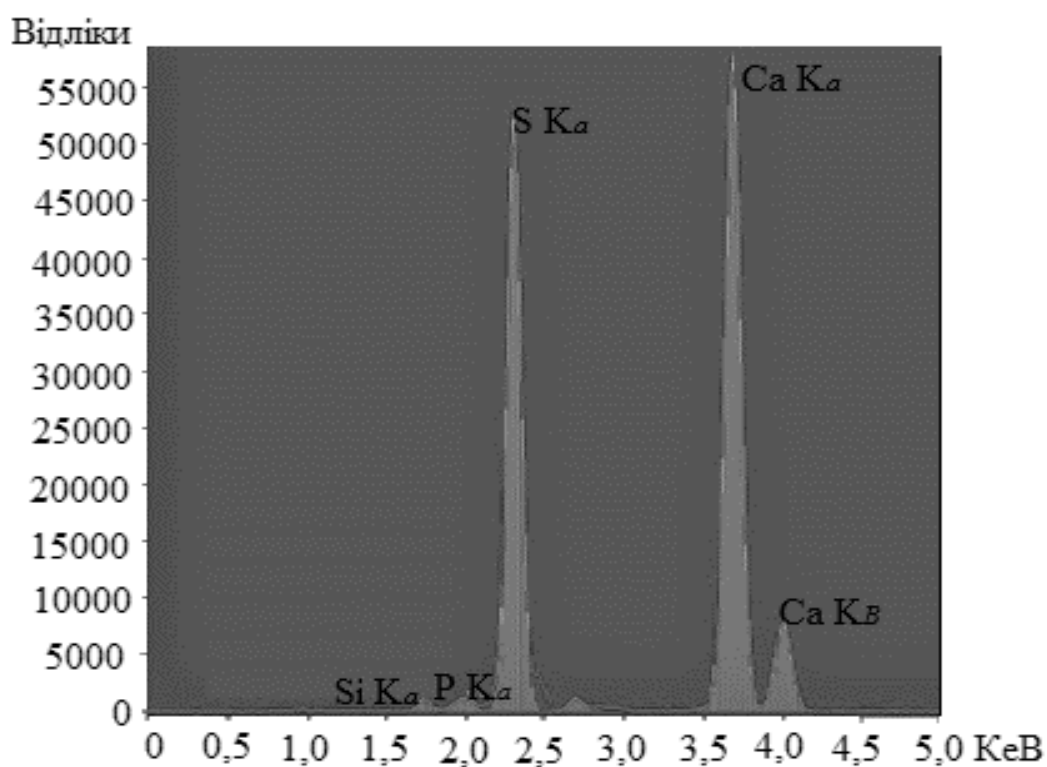
ДОДАТОК Д

**Д.1 Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків
відвального фосфогіпсу та гранул на його основі**

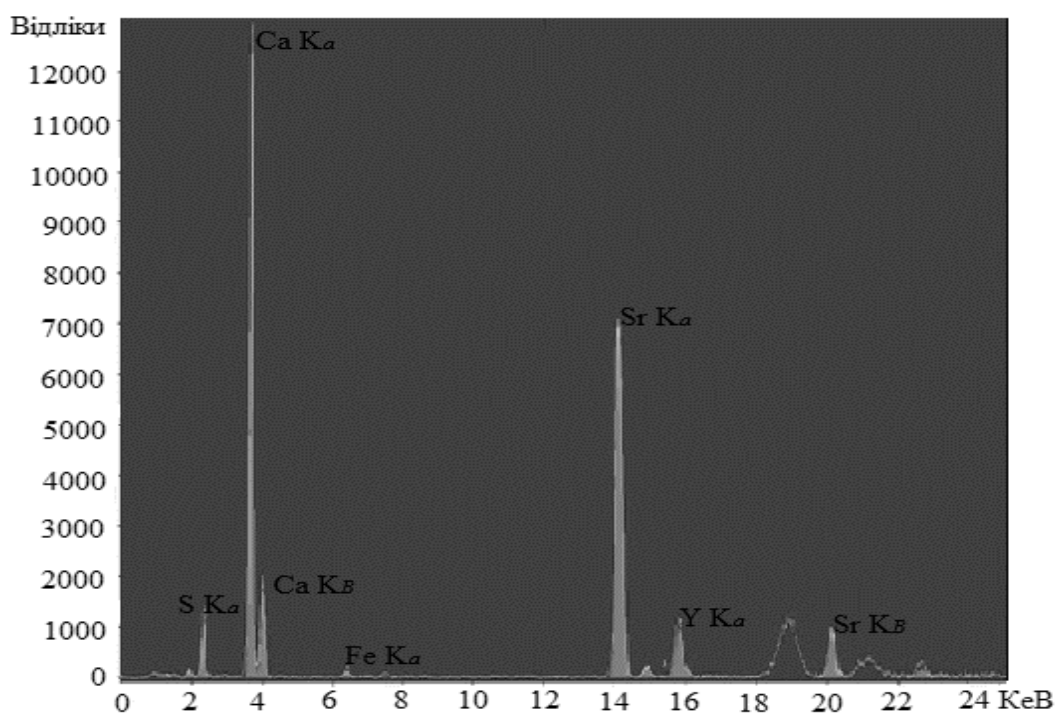
Таблиця Д.1.1 – Результати аналізу інтенсивності піків за хімічними елементами в зразках фосфогіпсу з різних за рівнями терас у порівнянні із гіпсом

Z	Елемент	Гіпс	Зразки фосфогіпсу				
			з верх. площадки	I тераса	II тераса	III тераса	IV тераса
14	Si	540	524	831	992	37642	53670
15	P	0	2604	2065	888	897	734
16	S	298574	228430	274085	255895	249021	210325
20	Ca	357972	289351	341769	313713	313713	316283
26	Fe	1695	40855	52120	52930	65297	67543
38	Sr	103017	372	367	1938	2005	2351

Продовження додатку Д



а)



б)

Рисунок Д.1.1 – Спектрограми зразку свіжого фосфогіпсу:

а) легке завдання; б) звичайне завдання

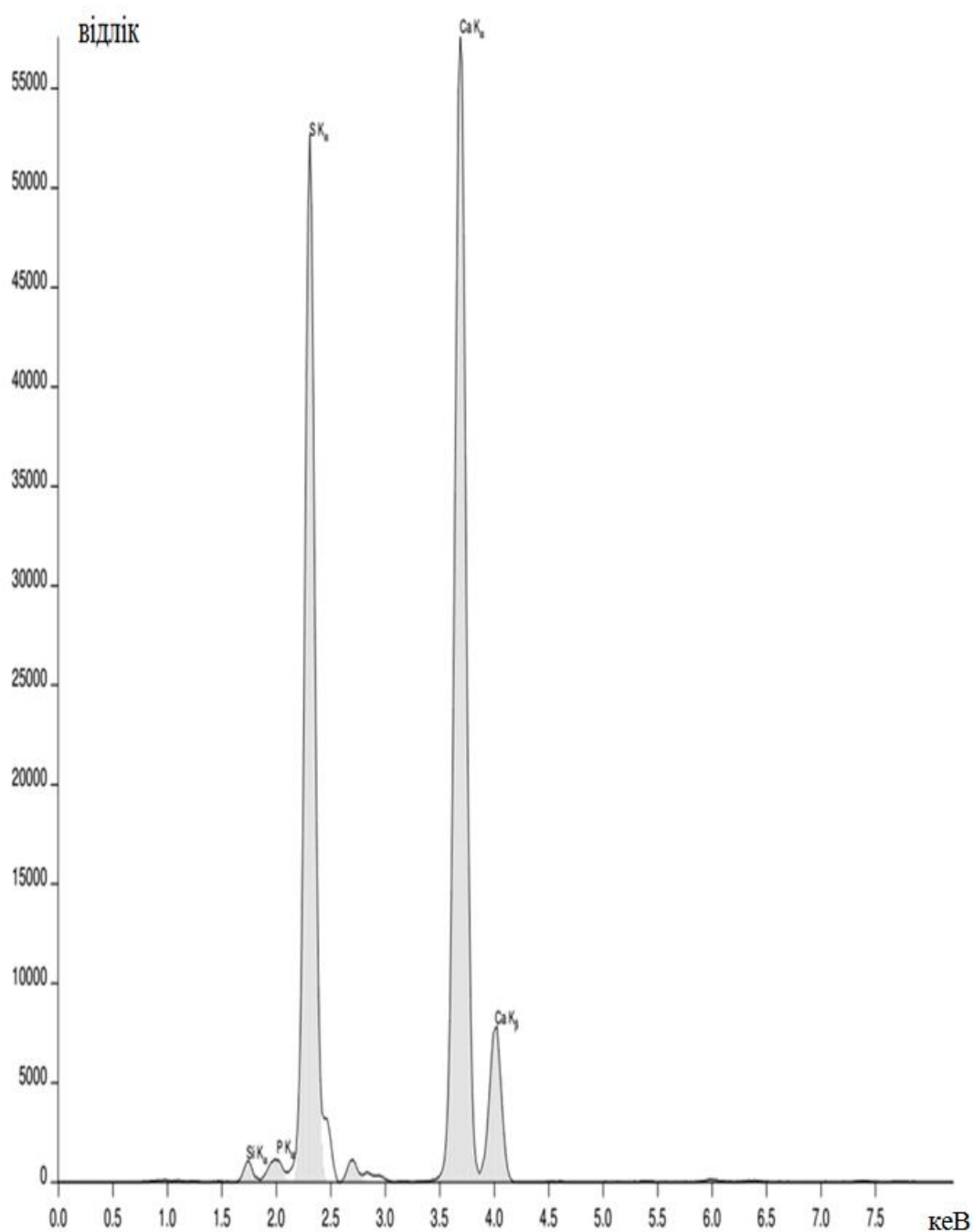


Рисунок Д.1.2 – Спектрограма матеріалу витяжки залишку модифікованих гранул фосфогіпсу в постексплуатаційний період (використовували ацетатно-амонійний буферний розчин рН=4,8)

Додаток Д

Д.2 Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків ґрунту

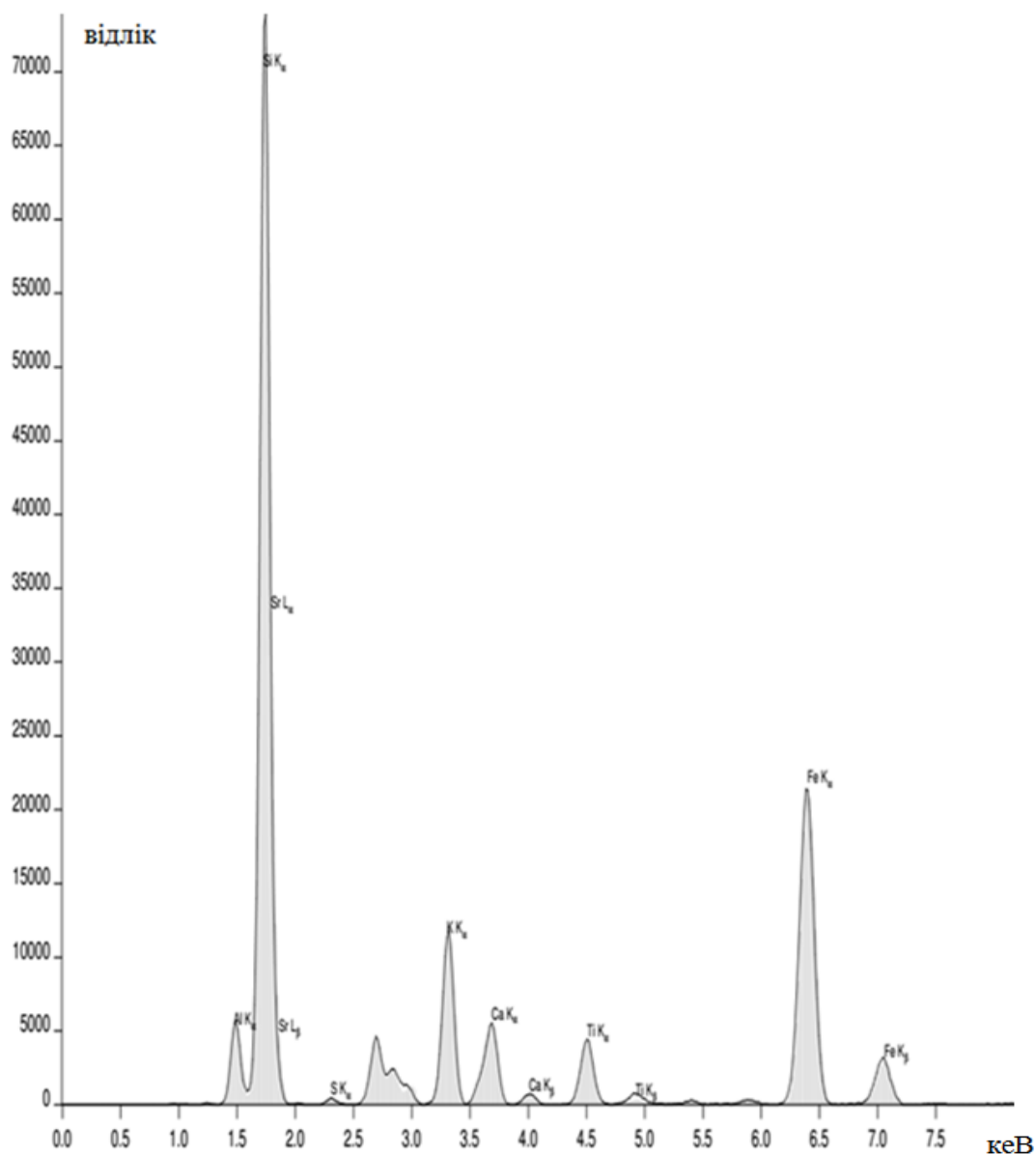


Рисунок Д.2.1 – Спектрограма мішаної проби ґрунту ділянки сільськогосподарського угіддя № 1 (приватна с. – г. ділянка, що найближче розташована до масиву відвалу фосфогіпсу) (параметр зйомки – легке завдання)

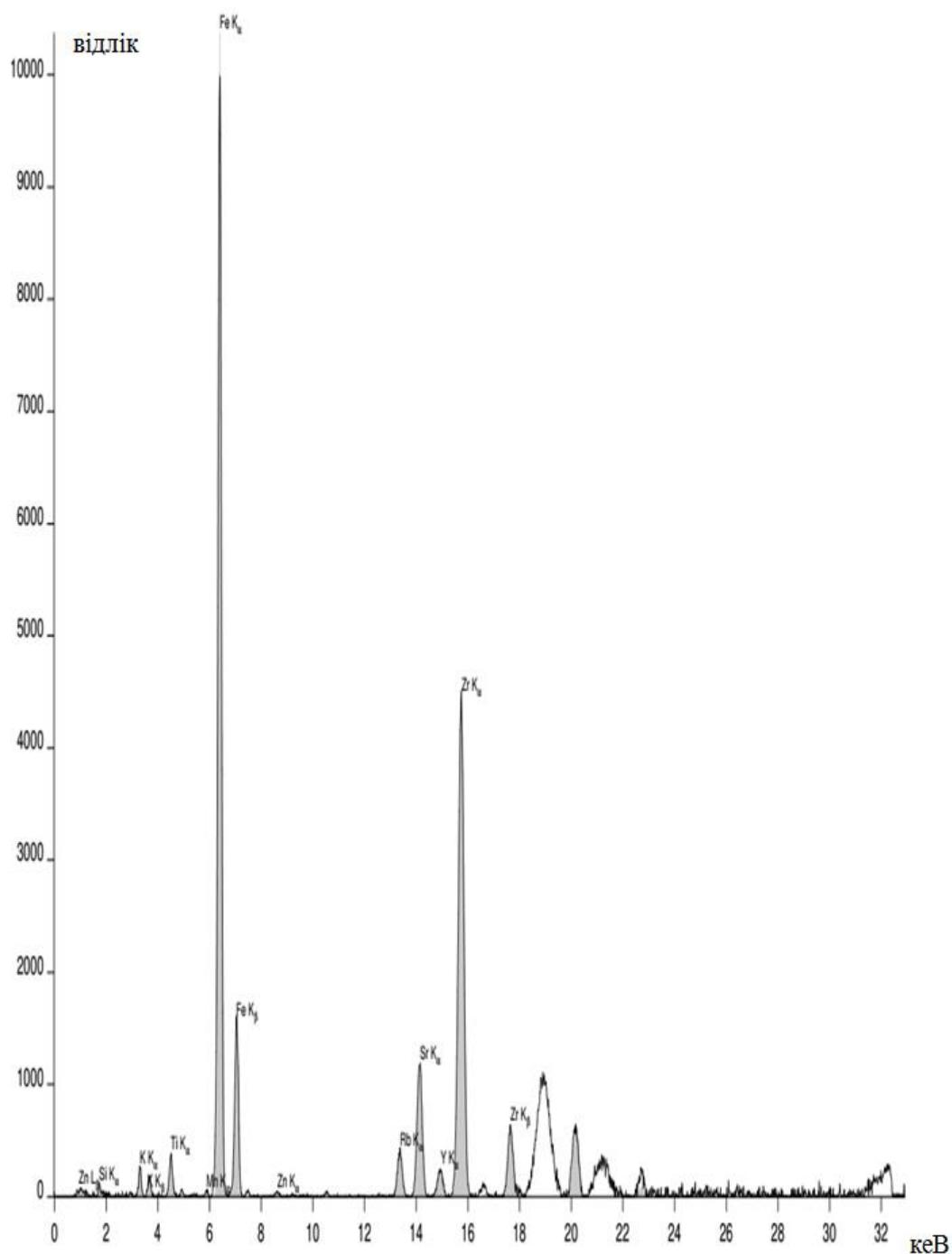


Рисунок Д.2.2 – Спектрограма мішаної проби ґрунту ділянки сільськогосподарського угіддя № 1 (приватна с. – г. ділянка, що найближче розташована до масиву відвалу фосфогіпсу) (параметр зйомки – звичайне завдання)

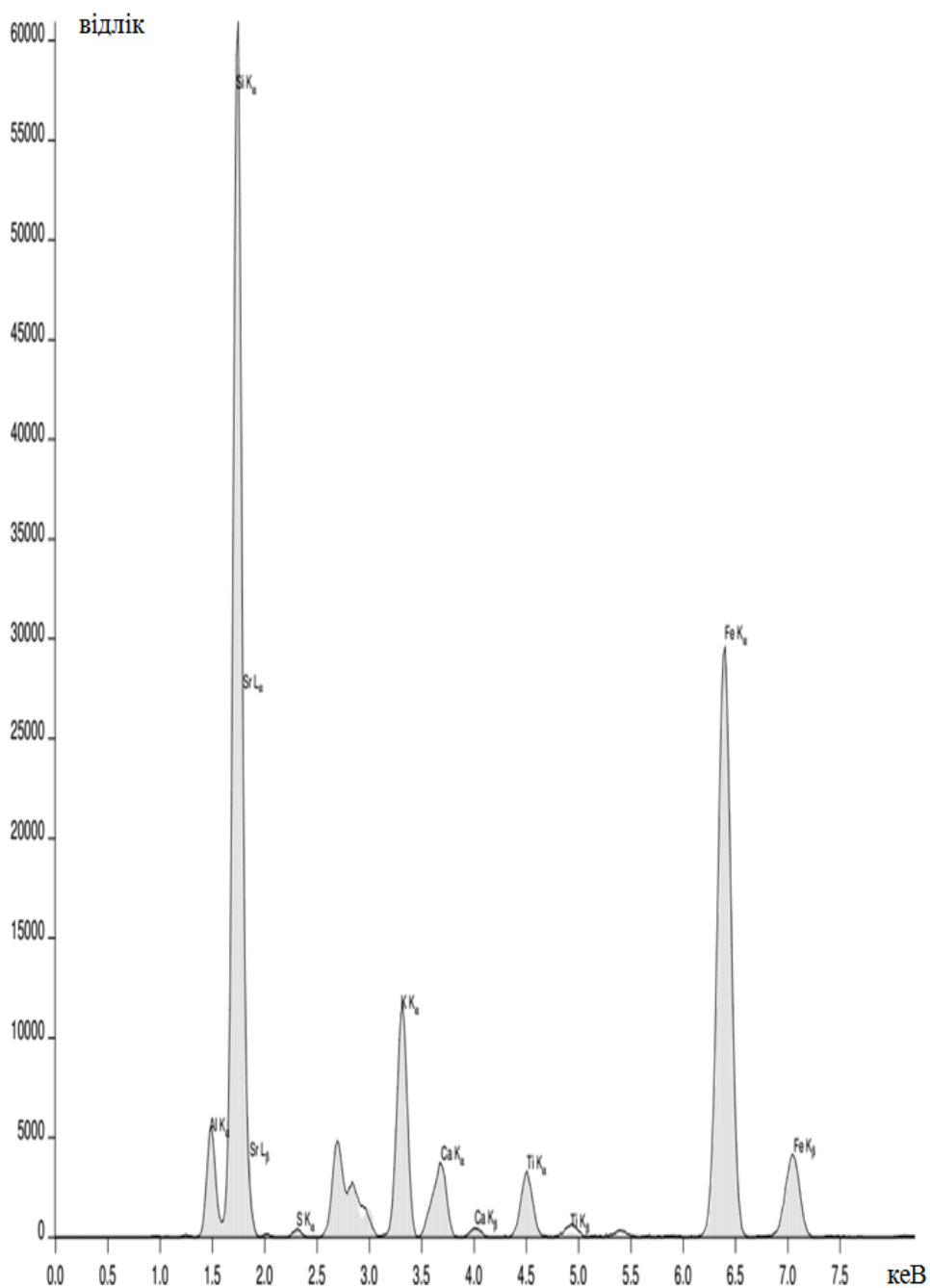


Рисунок Д.2.3 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони лісової ділянки (параметр зйомки – легке завдання)

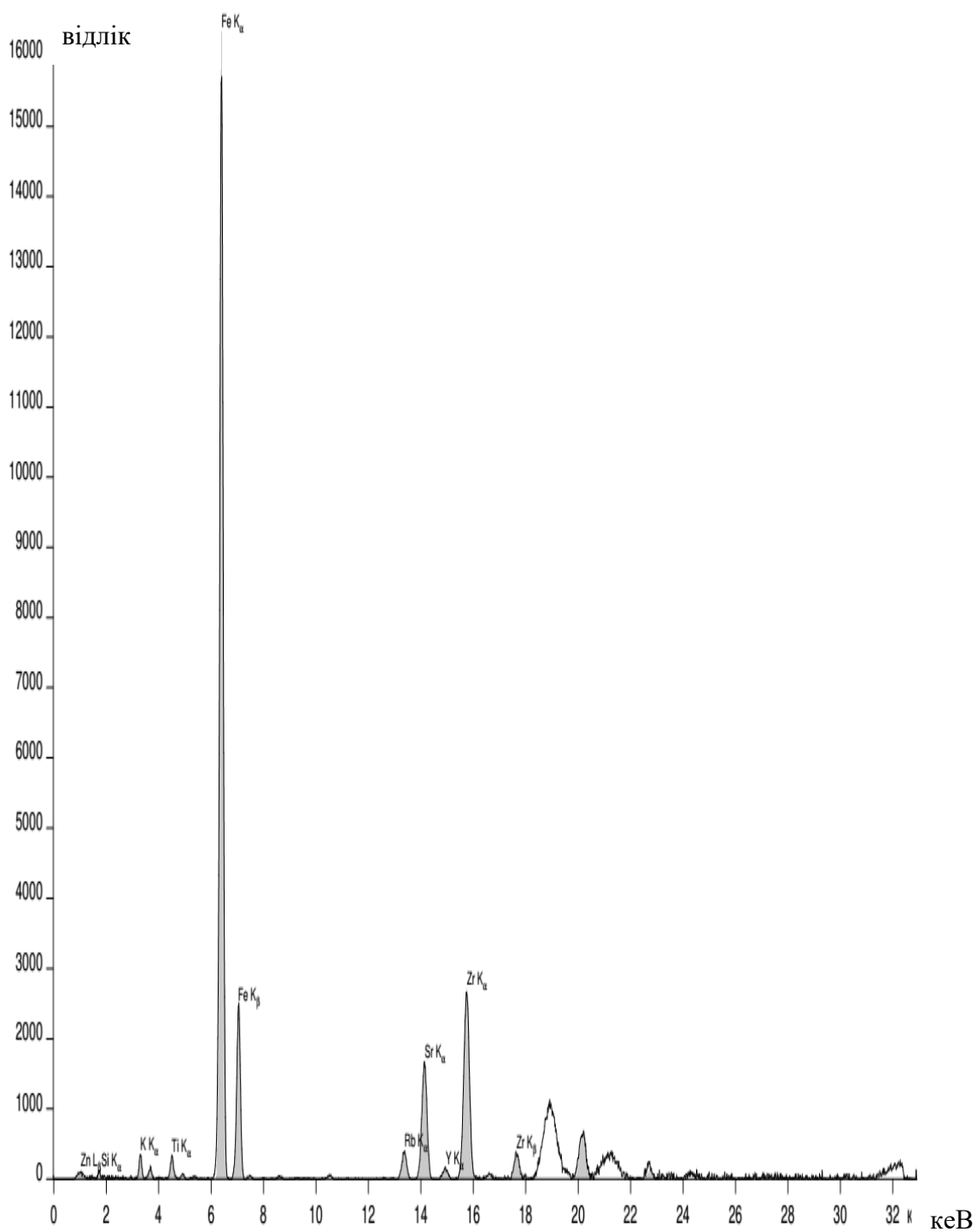


Рисунок Д.2.4 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони лісової ділянки (параметр зйомки – звичайне завдання)

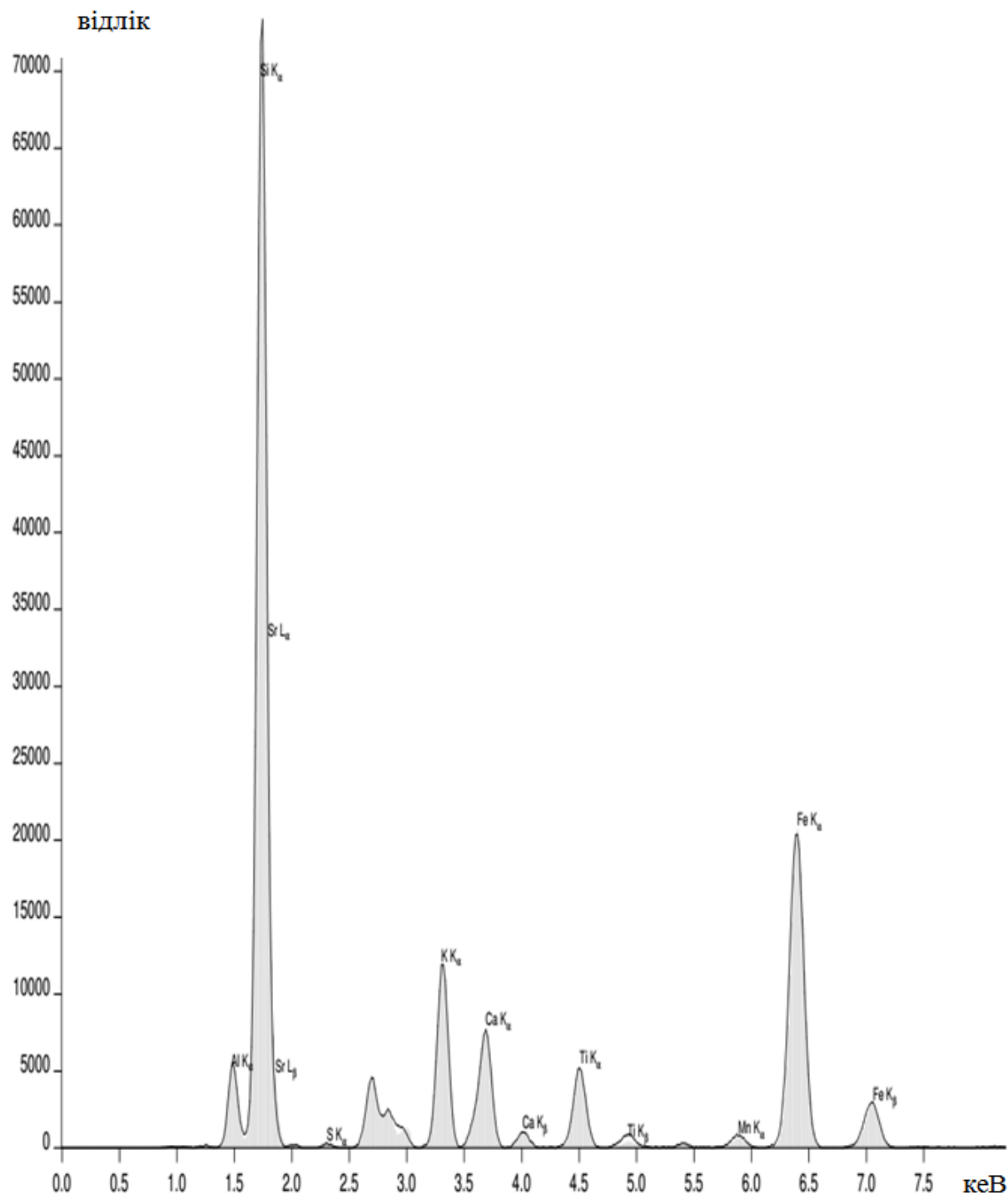


Рисунок Д.2.5 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони сільськогосподарського угіддя № 2 (фермерське угіддя під посівом вівса) (параметр зйомки – легке завдання)

Продовження додатку Д

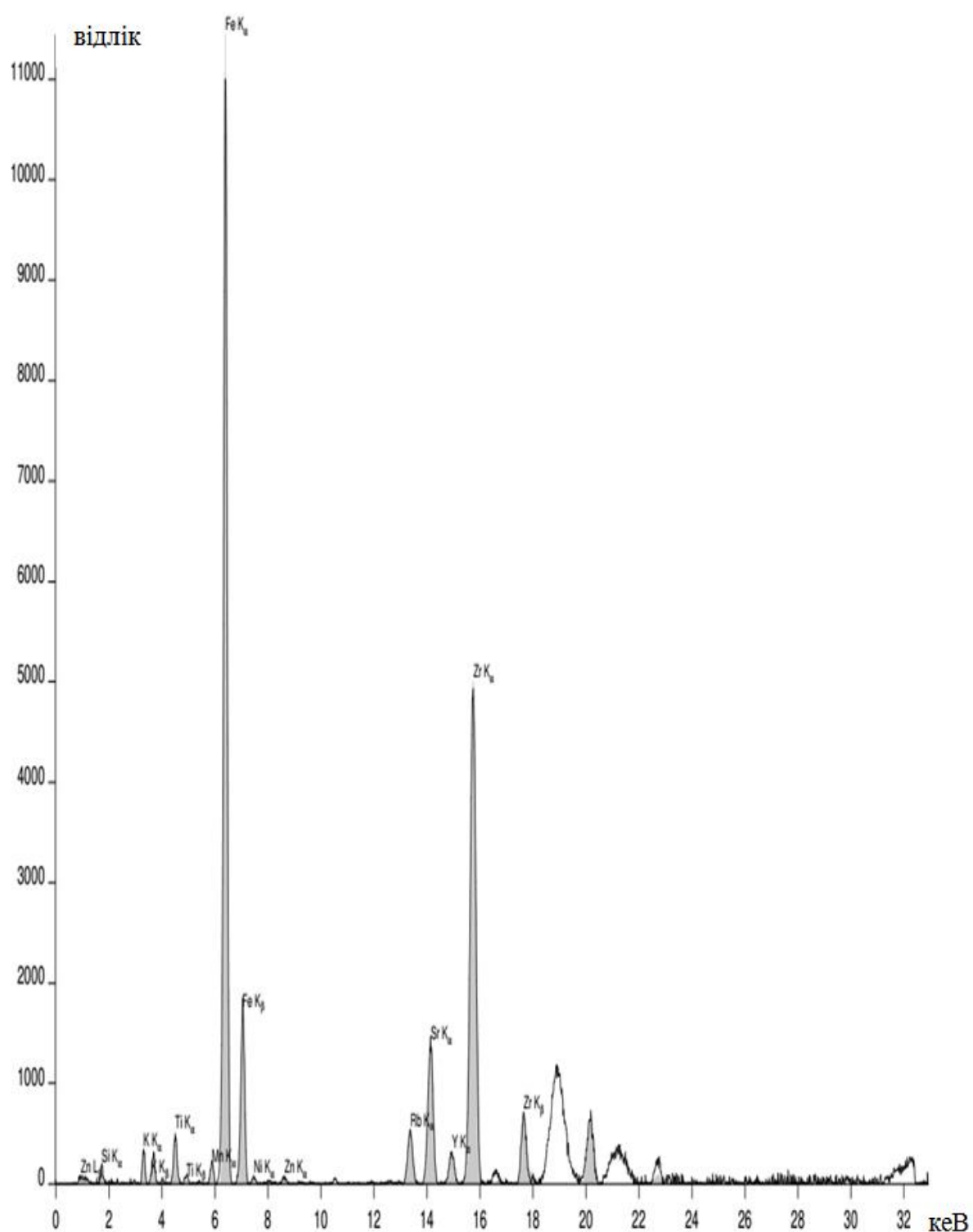


Рисунок Д.2.6 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони сільськогосподарського угіддя № 2 (фермерське угіддя під посівом вівса) (параметр зйомки – звичайне завдання)

Продовження додатку Д

Таблиця Д.2.1 – Результати порівняльного аналізу інтенсивності піків за хімічними елементами у зразках ґрунту, відібраних поблизу відвалу фосфогіпсу (символ ↑ означає появу елемента в аналізованих зразках)

Z	Елемент	С.-г. ділянка № 1	Лісова ділянка	С.-г. ділянка № 2
13	Al	19198	0	-3
14	Si	301622	-19	-2
15	P	0	↑	↑
16	S	1624	-9	-41
19	K	55163	-1	2
20	Ca	25454	-35	41
22	Ti	1650	-12	44
25	Mn	319	-100	283
26	Fe	61674	59	11
30	Zn	213	-14	46
37	Rb	3111	-5	38
38	Sr	10520	37	17
39	Y	1383	-55	22
40	Zr	41530	-44	11
82	Pb	142	35	71

ДОДАТОК Е
Особливості проходження сукцесійних змін на поверхні субстрату
відвалу фосфогіпсу

Таблиця Е.1 – Рослини, що домінують на рекультивованих схилах відвала фосфогіпсу ПАТ «Сумихімпром»

Названа родини	Представники
Трав'янисті форми	
Злакові	куничник наземний (<i>Calamagrostis epigéios</i>) пирій повзучий (<i>Elytrigia repens</i>) плоскуха звичайна (<i>Echinochloa crusgalli</i>) мишій зелений (<i>Setaria viridis</i>) тонконіг однорічий (<i>Poa annua</i>)
Бобові	лядвенець рогатий (<i>Lotus corniculatus</i>) конюшина лучна (<i>Trifolium pratense</i>) конюшина повзучий (<i>Trifolium repens</i>) конюшина блідо – жовта (<i>Trifolium ochroleucum</i>) буркун лікарський (<i>Melilotus officinalis</i>)
Складноцвіті	підбіл звичайний (<i>Tussilago farfara</i>) злінка канадська (<i>Erigeron canadensis</i>) деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i>) нетреба звичайна (<i>Erigeron annuus</i>) пижмо звичайне (<i>Tanacetum vulgare</i>) полин звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i>) осот жовтий (<i>Sónchus arvensis</i>) осот рожевий (<i>Cirsium arvense</i>)
Гречишні	горець пташиний, шпориш (<i>Polygonum aviculare</i>)
Кіпрейні	енотера дворічна (<i>Onagra biennis</i>)
Норичникові	льонок звичайний (<i>Linaria vulgaris</i>)
Дерев'янисті форми	
Вербові	осика звичайна (<i>Populus tremula</i>)
Вербові	тополею білою (<i>Populus alba</i>)
Березові	береза звичайна (<i>Betula pendula</i>)
Бобові	робінія псевдоакація (<i>Robinia pseudoacacia</i>).



Рисунок Е.1 – Деревні рослини на старших за віком терасах відвалу фосфогіпсу

ДОДАТОК Ж

Платформа контролю та регулювання рівня зволоження у модельному ґрунтовому профілі

У наведеному нижче проекті використані датчик рівня вологості плати Arduino і LCD дисплей, на якому виводяться дані про рівень вологості ґрунту.

LCD дисплей підключений до 5 В, ґрунту і цифровому піну 2 для обміну даними з мікроконтролером по серійному протоколу зв'язку.

У програмі використані різні мінімальні і максимальні значення. В результаті середнє значення може характеризувати вологість в залежності від того, ґрунт зволожується або сушиться. Експерименти показують, що запропонований підхід дозволяє більш точно характеризувати процеси, які відбуваються в ґрунті. Певного точного середнього значення в реальних умовах не існує (табл. Ж.1).

Таблиця Ж.1 – Стандартний вміст води, які звичайно вимірюються та використовуються в системах зрошення

Назва	Позначення	Тиск всмоктування (Дж / кг або кПа)	Типовий вміст води (vol / vol)	Умови
1	2	3	4	5
Стандартний вміст води	θ_s	0	0,2–0,5	Повністю насичений ґрунт, еквівалентний ефективній пористості
Поле потенціалу	θ_{fc}	–33	0,1–0,35	Вологість ґрунту 2-3 дні після зрошення

Продовження таблиці Ж.1

1	2	3	4	5
Постійна точка в'янення	θ_{pwp} або θ_{wp}	-1500	0,01–0,25	Мінімальна вологість ґрунту, при якій рослина починає засихати
Залишковий вміст води	θ_r	$-\infty$	0,001–0,1	Залишкова вода при високій напрузі

При налаштуванні повинні враховувати особливі умови проведення експерименту: тип ґрунту, необхідний рівень зволоження.

Після організації зчитування даних з датчика рівня вологості і їх відображення, була організована система автоматичного поливу зрошувальної системи в модулі ґрунтового профілю.

Схема підключення системи Arduino наведена на рисунку Ж.1.

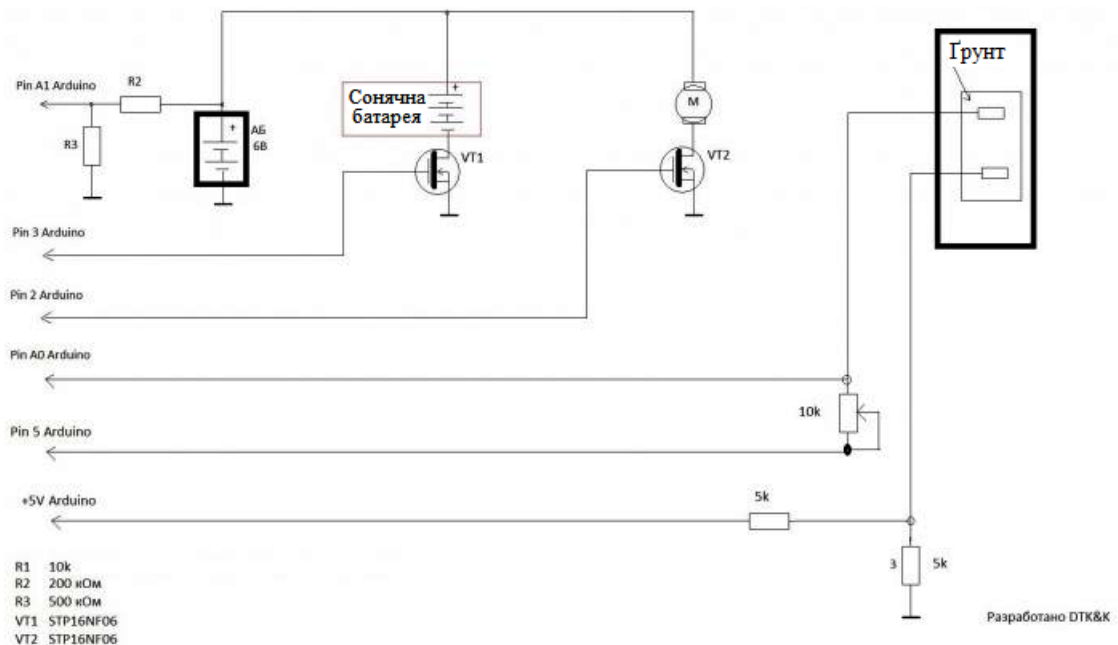


Рисунок Ж.1– Схема підключення системи автоматизації процесу зрошення модельного ґрунтового профілю на основі платформи Arduino

Продовження додатку Ж

Датчики (електроди) були виготовлені з нержавіючої дроту діаметром близько 1 мм. Живлення датчика - симетрична змінна напруга (меандр) від Arduino. Arduino управляє насосом, зарядкою акумулятора від сонячної батареї і визначає вологість ґрунту.

Програма для Arduino

Скетч для Arduino (з доповненням для управління двигуном насосу). Для передачі даних на LCD дисплей було зроблено підключення до бібліотеки Software Serial library (через офіційний сайт Arduino GitHub).

Додаткові пояснення наведені в коментарях до коду:

```
// У скетчі зчитуються дані з датчика і відображається рівень
// вологості ґрунту
// якщо ґрунт сухий, починає працювати двигун
// Для роботи з дисплеєм використовується бібліотека
// softwareserial library
#include
// Підключіть пін для обміну даними з використанням
// LCD дисплея за серійним протоколом RX до цифрового піну
// 2 Arduino
SoftwareSerial mySerial(3,2); // pin 2 = TX, pin 3 =
// RX (unused)
// Управління двигуном за допомогою Піна 9.
// Цей пін повинен обов'язково підтримувати ШІМ-
// модуляцію.
const int motorPin = 9;
// налаштування деяких констант.
// Налаштування констант залежить від умов зовнішнього
// середовища, в якій використовується датчик
int thresholdUp = 400;
int thresholdDown = 250;
// Налаштовуємо пін A0 на Arduino для роботи з
// датчиком:
```

Продовження додатку Ж

```
int sensorPin = A0;

void setup(){
  pinMode(motorPin, OUTPUT); // встановлюємо пін, до
якого підключений двигун в якості виходу
  mySerial.begin(9600); // встановлюємо швидкість обміну
даними на 9600 baud
  delay(500); // чекаємо поки дисплей завантажиться
}

void loop(){
  // Оголошуємо строку, в якій зберігаються дані для
відображення
  // на рідкокристалічному дисплеї. Значення будуть
змінюватися
  // в залежності від рівня вологості ґрунту
  String DisplayWords;
  // В змінній sensorValue зберігається аналогове
значення датчика з піна A0
  int sensorValue;
  sensorValue = analogRead(sensorPin);
  // переміщення курсору до початку першого рядка LCD
дисплея:
  mySerial.write(254);
  mySerial.write(128);
  // очистка дисплею:
  mySerial.write(" ");
  mySerial.write(" ");
  // переміщення курсору до початку першого рядка LCD
дисплея:
  mySerial.write(254);
  mySerial.write(128);
  // запис необхідної інформації на дисплеї:
  mySerial.write("Water Level: ");
```

Продовження додатку Ж

```
mySerial.print(sensorValue); //Використання.print
замість .write для значень

// Проведення перевірки рівня вологості в порівнянні
із заданими попередньо числовими константами.

// Якщо значення менше thresholdDown, відображаються
слова:

// "Dry, Water it!"
if (sensorValue <= thresholdDown){
// переміщення курсору на початок другого рядка
дисплея:
mySerial.write(254);
mySerial.write(192);
DisplayWords = "Dry, Water it!";
mySerial.print(DisplayWords);

// запуск двигателю на невеликих оборотах (0 -
остановка, 255 - максимальна швидкість):
analogWrite(motorPin, 75);

// Якщо значення не нижче thresholdDown треба провести
перевірку, чи не буде

// чи воно більше заданого thresholdUp та, якщо,
більше,

// відобразити напис "Wet, Leave it!":
} else if (sensorValue >= thresholdUp){
// переміщення курсору на початок другого рядка
дисплея:
mySerial.write(254);
mySerial.write(192);
DisplayWords = "Wet, Leave it!";
mySerial.print(DisplayWords);

// вимкнення двигуна (0 - зупинка, 255 - максимальна
швидкість):
```

Продовження додатку Ж

```
analogWrite(motorPin, 0);  
// Якщо отримане значення в діапазоні між мінімальною  
і максимальною  
// і ґрунт був раніше вологим, а тепер відносно сухий,  
// відображається напис "Dry, Water it!" (тобто,  
// при наближенні до thresholdDown). Якщо ґрунт був  
сухий, а тепер  
// швидко зволожується, відображаємо слова "Wet, Leave  
it!" (тобто,  
// при наближенні до thresholdUp):  
} else {  
// переміщення курсору на початок другого рядка  
дисплея:  
mySerial.write(254);  
mySerial.write(192);  
mySerial.print(DisplayWords);
```

ДОДАТОК И

И.1 Фракціонування сполук металів

Таблиця И.1.1 – Послідовність фракціонування сполук металів

Сполуки металів	Екстрагент	Співвідношення ґрунт : розчин	Умови екстрагування
Обмінні	1 М $MgCl_2$, рН 7,0	1:8	Збовтування 1 год. за кімнатної температури
Пов'язані з карбонатами	1 М CH_3COONa , рН 5,0	1:8	Збовтування 5 год. за кімнатної температури
Пов'язані з оксидами та гідрооксидами залізу, мангану	0,04 М $NH_2OH \cdot HCl$ в 25% CH_3COOH , рН 3,0	1:20	Нагрівання 8 год. при температурі 95 °С, періодичне збовтування
Пов'язані з органічною речовиною	0,02М HNO_3 +30 % H_2O_2 , рН 2,0	1:20	Нагрівання 5 год. при температурі 85 °С, періодичне збовтування
Залишкова фракція (силікати, сульфід)	$HClO_4 + HF$	1:25	Випарювання

И.2 Методика проведення експерименту з визначення рухомих форм важких металів в ґрунті

Методика експерименту полягала в такому:

1. Пробу висушеного ґрунту масою 10 г поміщали в конічну колбу місткістю $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ м³, доливали $5 \cdot 10^{-5}$ м³ 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 $5 \cdot 10^{-5}$ м³ 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. У отриманому фільтраті визначали елементи атомно-абсорбційним методом.

Приготування ацетатно-амонійного буферного розчину

Буферний розчин з $pH = 4,8$: для приготування $1 \cdot 10^{-3}$ м³ цього розчину брали $10,8 \cdot 10^{-5}$ м³ 98 % оцтової кислоти (CH₃COOH) та $7,5 \cdot 10^{-5}$ м³ 25 % розчину аміаку (NH₄OH), вимірювали ареометром густину оцтової кислоти та аміаку і за таблицями довідників знаходили їх масові частки у вагових відсотках.

Продовження додатку И

Якщо знайдені значення масових часток відрізнялися від вищезгаданих, об'єми реактивів, необхідні для приготування буферних розчинів, обчислювали за формулою:

$$V_2 = V_1 \frac{c_1 \cdot d_1}{c_2 \cdot d_2}, \quad (\text{И.2.1})$$

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 К

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 К.1 – Параметри зйомки

Вид задачі	Легка	Звичайна
Напруга	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.

Перевіряють прийнятність отриманих результатів двох визначень, зіставляючи їх розбіжність з нормативом – d (допускаються розбіжністю результатів в умовах повторюваності для ймовірності $P = 0,95$). Два результату визначень визнають прийнятними, якщо їх розбіжність не перевищує значення d , обчисленого за формулами, наведеними в таблиці К.2.

Продовження додатку К

При задовільних результатах перевірки середнє арифметичне значення, приймають в якості результату аналізу.

Таблиця К.2 – Допустимі розбіжності результатів двох визначень (для довірчої ймовірності $P = 0,95$)

Компонент, що визначається	Одиниці виміру	Діапазон вимірювань масової частки компонента	d
Cr	ppm	80–180	$3,4+0,866\cdot\sqrt{C}$
MnO	ppm	100–950	$-1,0+1,29\cdot\sqrt{C}$
Fe ₂ O ₃	%	1,0–8,0	$0,04+0,029\cdot\sqrt{C}$
Ni	ppm	10–40	$-0,14+0,32\cdot\sqrt{C}$
Cu	ppm	20–310	$-8,7+4,2\cdot\sqrt{C}$
Zn	ppm	10–610	$-0,4+1,23\cdot\sqrt{C}$
Sr	ppm	50–310	$-30+6,4\cdot\sqrt{C}$
Pb	ppm	25–280	$3,8+1,17\cdot\sqrt{C}$

Примітка: С – середнє арифметичне результатів двох визначень.

ДОДАТОК Л
Л.1 Вимірювання оптичної густини

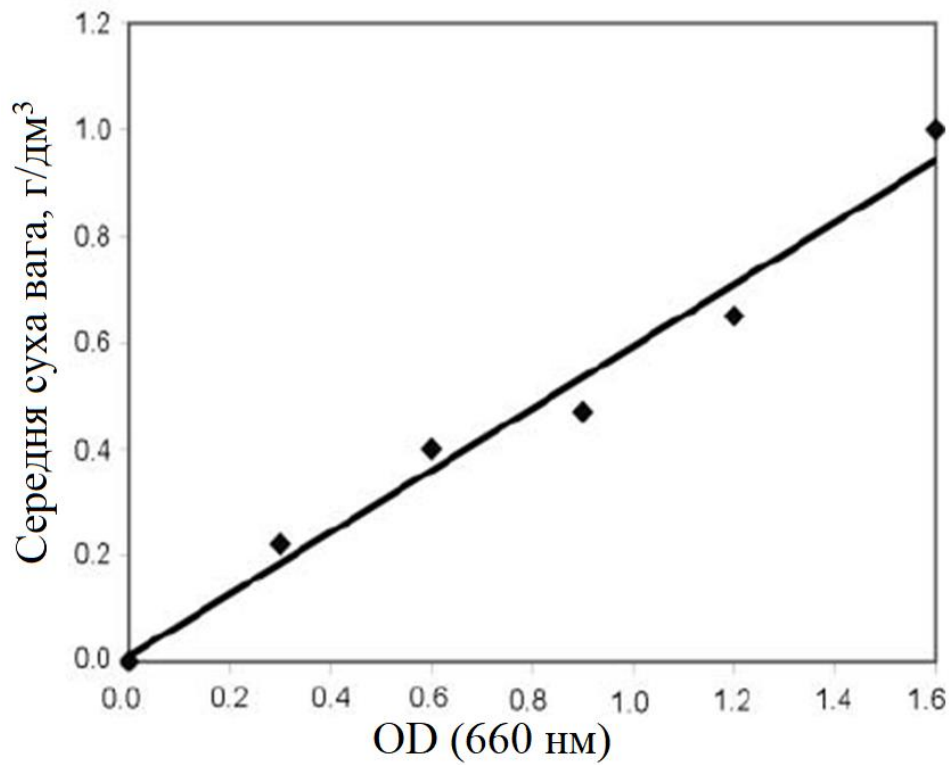


Рисунок Л.1.1 – Стандартна крива залежності маси сухих клітин бактерій від оптичної густини OD 660 нм.

Згідно з діючими протоколам: OD 600 1,0 становить приблизно $3 \cdot 10^7$ клітин / см³.

Таблиця Л.1.1 – Діаграма залежності між кількістю клітин та OD660

OD660	Cells x 10⁷	OD660	Cells x 10⁷	OD660	Cells x 10⁷
1	2	1	2	1	2
0.000	0.000	0.520	0.733	1.040	2.000
0.010	0.015	0.530	0.750	1.050	2.040
0.020	0.025	0.540	0.766	1.060	2.080
0.030	0.040	0.550	0.783	1.070	2.120
0.040	0.053	0.560	0.800	1.080	2.163
0.050	0.065	0.570	0.817	1.090	2.205
0.060	0.078	0.580	0.833	1.100	2.250
0.070	0.090	0.590	0.850	1.110	2.296
0.080	0.103	0.600	0.866	1.120	2.343
0.090	0.110	0.610	0.883	1.130	2.390
0.100	0.128	0.620	0.900	1.140	2.433
0.110	0.140	0.630	0.917	1.150	2.476
0.120	0.153	0.640	0.933	1.160	2.520
0.130	0.165	0.650	0.950	1.170	2.566
0.140	0.178	0.660	0.966	1.180	2.613
0.150	0.190	0.670	0.983	1.190	2.660
0.160	0.204	0.680	1.000	1.200	2.705
0.170	0.216	0.690	1.023	1.210	2.753
0.180	0.229	0.700	1.046	1.220	2.800
0.190	0.241	0.710	1.070	1.230	2.850
0.200	0.255	0.720	1.093	1.240	2.900
0.210	0.268	0.730	1.115	1.250	2.950
0.220	0.280	0.740	1.140	1.260	3.002
0.230	0.293	0.750	1.160	1.270	3.055
0.240	0.305	0.760	1.180	1.280	3.107
0.250	0.319	0.770	1.200	1.290	3.150

Продовження таблиці Л.1.1

1	2	1	2	1	2	1	2
0.260	0.303	0.780	1.220	1.300	3.220	1.560	4.925
0.270	0.342	0.790	1.240	1.310	3.280	1.570	5.000
0.280	0.356	0.800	1.260	1.320	3.340	1.580	5.075
0.290	0.370	0.810	1.283	1.330	3.400	1.590	5.150
0.300	0.385	0.820	1.306	1.340	3.460	1.600	5.225
0.310	0.399	0.830	1.330	1.350	3.520	1.610	5.300
0.320	0.412	0.840	1.353	1.360	3.580	1.620	5.380
0.330	0.426	0.850	1.375	1.370	3.640	1.630	5.450
0.340	0.440	0.860	1.400	1.380	3.700	1.640	5.540
0.350	0.455	0.870	1.430	1.390	3.750	1.650	5.530
0.360	0.470	0.880	1.460	1.400	3.820	1.660	5.700
0.370	0.484	0.890	1.490	1.410	3.880	1.670	5.800
0.380	0.499	0.900	1.520	1.420	3.940	1.680	5.890
0.390	0.514	0.910	1.550	1.430	4.000	1.690	5.960
0.400	0.530	0.920	1.580	1.440	4.065	1.700	6.070
0.410	0.547	0.930	1.610	1.450	4.130		
0.420	0.564	0.940	1.640	1.460	4.200		
0.430	0.580	0.950	1.670	1.470	4.270		
0.440	0.600	0.960	1.703	1.480	4.340		
0.450	0.617	0.970	1.736	1.490	4.410		
0.460	0.633	0.980	1.770	1.500	4.450		
0.470	0.655	0.990	1.810	1.510	4.550		
0.480	0.666	1.000	1.850	1.520	4.625		
0.490	0.683	1.010	1.890	1.530	4.700		
0.500	0.700	1.020	1.926	1.540	4.775		
0.510	0.717	1.030	1.963	1.550	4.850		

Л.2 Методика визначення приросту бактеріального матриксу, що відповідає біохімічній активності модифікованих гранул фосфогіпсу та біогенного композиту на його основі

Етапи проведення визначення:

1 На поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали 1 г зразка гранул фосфогіпсу чи біокомпозиту на його основі.

2 Інкубацію й підрахунок колоній, що утворювалися, проводили, враховуючи, що кожна колонія – результат розмноження однієї життєздатної клітки мікроорганізму.

При цьому з кожного розведення робили посів на набір чашок із щільним поживним середовищем (метод паралельних висівів).

3 При значному збільшенні кількість колоній для зручності використовували сітку, нанесену на задню поверхню чашки, яка складається із квадратів $0,5 \text{ см} \times 0,5 \text{ см}$, і підраховували колонії в одному квадраті й множили їх на 20 або 80, в залежності від кількості квадратів і щільності покриття колоніями поверхні. Для автоматизації процесу підрахунку використовували спеціальне програмне забезпечення за допомогою цифрової системи виведення зображення «SEO Scan ICX 285 AK-F IEE-1394» і морфометричної програми «SEO Image Lab 2.0» (Суми, Україна).

При врахуванні результатів визначали середню кількість колоній, що вирости при посіві кожного розведення. Для одержання достовірних результатів відбирали чашки, де число колоній бактерій перебувало в межах від 30 до 300.

Якщо чашки із двох послідовних розведень попадають у цю область, кількість колонієутворюючих одиниць (КУО) в 1 мл розраховують як їхнє середнє значення.

4 Розраховують середню кількість КУО (N) в 1 мл за формулою:

$$N = \frac{c}{(n_1 + 0,1 \cdot n_2) \cdot d} \quad (\text{Л.2.1})$$

де c – сума підрахованих колоній на всіх чашках;

n_1 – кількість чашок першого розведення;

n_2 – кількість чашок другого розведення;

d – коефіцієнт першого розведення;

0,1 – коефіцієнт, що враховує кратність першого й другого розведення.

Одержаний результат відносили до масової ваги гранул фосфогіпсу.

Таблиця Л.2.1 – Статистична обробка експериментальних даних: залежності приросту бактеріального матриксу (КУО/г) на поверхні гранул від факторів d_ϕ , X_3 , X_4 при X_1 та $X_2 = \text{const}$

d_ϕ	Серія експериментів №1	Серія експериментів №2	Серія експериментів №3	Серія експериментів №4
	КУО/г			
1	2	3	4	5
1,0	1500000,00	1595000,00	1601000,00	1587000,00
2,0	2599000000,00	2637000000,00	2713000000,00	2604000000,00
3,0	6995000000,00	6849000000,00	7015000000,00	6539000000,00
4,0	11900000000,00	11818000000,00	11873000000,00	11789000000,00
5,0	12100000000,00	12340000000,00	12090000000,00	12140000000,00
6,0	11800000000,00	11560000000,00	11740000000,00	11840000000,00
7,0	11200000000,00	11178000000,00	11240000000,00	11185000000,00
X_3	КУО/г			
3,0	36137530000	35945730000	36200930000	37001780000
4,0	34128630000	33919780000	35000680000	34326720000
5,0	12589000000	11998000000	12309000000	12498000000
6,0	6124000000	6215000000	6158000000	6093000000
7,0	527360000	519540000	520990000	530210000

Продовження таблиці Л.2.1

1	2	3	4	5
X4	КУО/г			
2,0	38995000000,00	39007100000,00	38707000000,00	39090000000,00
3,0	80100000000,00	81078000000,00	80960000000,00	81000054000,00
4,0	82100000000,00	81907800000,00	83000009700,00	82007400000,00

Таблиця Л.2.1 – Активність гетерогенних біокаталізаторів на основі адсорбованих бактеріальних клітин

Домінантні роди та види в формуванні біоплівки	Носій	Вихідна сировина	Насипна щільність, г/дм ³	Активність, %	N
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	БАУ	Березове деревне вугілля	220±20	63	7
<i>Chemotrophic thiobacteria</i>	Войлок	Віскоза-войлок	250±20*	74	5
<i>Thiobacillus sp.</i> (<i>thioparus, thiobacilli, denitricans, thiooxidans, ferroxidans</i>)	Керамзит, М350	Глина, глинистий сланець	300±50	91	6
	Цеоліти NaX, NaA	Алюмосилікати	650±50	92	6
	Тип «Йорш»	Полімерне волокно	350±20*	89	7
	МГФ	Фосфогіпс	630±35	94	8

100 % – максимальна активність суспензії клітин; N – кількість циклів, в яких зберігається 50 % активності біокаталізатора

*поверхнева щільність, г/см²

Л.3 Методика проведення еколого-мікробіологічних досліджень

Зразок ґрунту перемішують та формують із нього навески від 1 г до 30 г. Перше розведення навески ґрунту (1:10) здійснюють у стерильній посудині з додаванням стерильної водопровідної води у співвідношенні 1;10 до ваги ґрунту (10 г ґрунту – 100 мл води). Потім використовують попередню обробку ґрунту, мета якої – вилучення клітин мікроорганізмів із ґрунтових агрегатів, що досягається руйнуванням останніх та десорбцією мікроорганізмів із поверхні ґрунтових часток, що проводиться таким чином: 3-ох хвилинна обробка ґрунтової суспензії першого розведення на мішалці механічного диспергатора (марки РТ-2). Ґрунтову суспензію, що містить в 1 см^3 0,1 г ґрунту, через 30 секунд після попередньої обробки (час осадження грубих мінеральних часток) використовують для приготування наступних розведень. Для цього із першого розведення, що міститься у флаконі із вмістом ґрунту $0,1 \text{ г/см}^3$ відбирають стерильною піпеткою 1 мл та переносять в пробірку з 9 мл водопровідної води. При цьому отримують друге розведення, що істить $0,01 \text{ г/см}^3$ ґрунту. Повторюють операцію для досягнення розведення до $0,0001 \text{ г/см}^3$.

Приготовані децимальні розведення використовують для посіву ґрунту на поживні середовища. Із проб зброджених мулових осадів також здійснювали виділення анаеробних мікроорганізмів методом висіву з розведень на спеціально розроблене агаризоване середовище.

Варіант 1 – використання стандартних поживних середовищ:

1) ґрунтовий агар (ГА, для педотрофних мікроорганізмів) – ґрунтова витяжка 250 см^3 (0,5 кг ґрунту прогривають у $2,5 \text{ дм}^3$ води на водяній бані протягом 12 год; фільтрують і рідину стерилізують при 1 атм; рН 7,0); агар –

2) для культивування фосфатмобілізуєчих бактерій використовували модифіковане елективне живильне середовище Муромцева наступного складу (в г/дм³): глюкоза – 10,0; аспарагін – 1,0; Са₃(РО₄)₂ – 1,0; фосфогіпс – 0,03; MgSO₄ · 7H₂O – 0,07; K₂SO₄ – 0,2; агар-агар – 20,0; рідка фаза мулових осадів – 1 дм³.

3) середовище Ешбі (для виділення азотобактерій в ґрунті) наступного складу, г: маніт або глюкоза – 20,0; K₂HPO₄ – 0,2; MgSO₄ – 0,2; NaCl – 0,2; K₂SO₄ – 0,1; СаСО₃ – 5,0; агар-агар – 20,0; вода дистильована – 1000 см³.

Приготовлене середовище розливають в чашки Петрі і дають їй застигнути. Для оцінки родючості ґрунтів за щільністю популяції в них азотобактера використовують ґрунт до і після внесення біокомпозиту на основі фосфогіпсу. При цьому днище чашки Петрі по склу ділять на дві рівні частини і відзначають їх цифрами (1 і 2). Проводять посів грудочок ґрунту діаметром приблизно 2 мм за допомогою скляної палички, змоченої в воді (25 грудочок ґрунту № 1 на половину чашки з номером один і 25 грудочок ґрунту № 2 на половину чашки з номером два). Грудочки розкладають на деякій відстані один від одного і добре змочують водою.

Чашки закривають, обертають папером, підписують і поміщають в термостат при температурі 301–303 К.

Елективні умови для розвитку азотобактера:

- 1) відсутність в середовищі азоту;
- 2) аеробні умов, так як посів поверхневий;
- 3) присутність в середовищі фосфору і мінеральних елементів для харчування;
- 4) нейтральне середовище за рахунок внесення карбонату кальцію;
- 5) достатня вологість при хорошому зволоженні грудочок.

Варіант 2 – використання спеціально розроблених поживних середовищ.

Агаризоване середовище готують із суміші фосфогіпсу й осаду з мулових карт міських очисних споруд. Відношення осадів : 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.

Для отримання накопичувальної культури нітрифікуючих бактерій необхідно додавати до поживного середовища азот у амонійній формі, яке є джерелом одержання енергії при окиснюванні його до нітратів.

У конічні колби з 50 см^3 поживного середовища для нітрифікуючих бактерій вносять невелику кількість ґрунту (приблизно 1/2 чайної ложки).

Отриману суспензію ретельно перемішують протягом 1–2 хв.

Колби закривають ватно-марлевими пробками та ставлять у термостат при температурі 303 К на 14–21 добу.

Таким чином, на поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали ґрунтову суспензію або активного мулу (рідка фаза) залежно від напрямку досліджень: використання в технологічних рішеннях відновлення ґрунтів або в технологіях захисту водних екосистем та атмосферного повітря.

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

Стабільність бактеріальної асоціації сульфуроокислюючих бактерій забезпечувалася за рахунок створення умов оптимальних для їх розвитку (метод збагачення): 1) наявність у газовій фазі джерела сульфурвмісних сполук; 2) рН поживного середовища в кислому діапазоні значень; 3) температура культивування – 309 К. Крім того, в процесі життєдіяльності бактерій відбувалося виділення органічної сірки (біосірки).

Для культивування потрібних тіобактерій, які потім інокулювали на модифіковані гранули фосфогіпсу, використовували поживне середовище наступного складу: NH_4Cl , 1,0 г; K_2HPO_4 , 0,6 г; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,2 г; $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,02 г; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 мг; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфогіпс), 80 мг; MnSO_4 , 15 мг; дистильованої води, 1000 мм³; рН, 5,0.

ДОДАТОК М
Визначення насипної щільності ґрунту
на приладі Bettersize BT-1000

Проводять навішення масою 5,0 г порошку. Точність навішування до 0,001 г. Далі засипають навішення в мірний циліндр. Встановлюють на приладі амплітуду коливань (35–40 мм) за допомогою регульовального гвинта. Встановлюють позначку за шкалою і фіксують положення за допомогою контргайки. Далі, за допомогою трансформатора встановлюють частоту коливань. Частота встановлюється в інтервалі від 100 колив. / хв. до 120 колив. / хв. за лічильником. Після включення приладу тумблером оператор стежить за відміткою, по якій встановлено рівень порошку в циліндрі. Як правило, під час роботи приладу протягом 10 хвилин, рівень порошку або суміші стає постійним, і його необхідно відключити.

Насипну щільність розраховують за формулою:

$$\rho_n = \frac{m}{V} = \frac{5 \cdot 10^3}{V}, \quad (\text{M.1})$$

де ρ_n – насипна щільність, кг/м³;

m – маса сипучого матеріалу, кг;

V – об'єм порошку в циліндрі після ущільнення, м³.

ДОДАТОК Н
Результати рентгенофлуоресцентного аналізу лізіметричних
розчинів

Таблиця Н.1 – Результати порівняльного аналізу інтенсивності піків за хімічними елементами у лізіметричних розчинах (усереднені значення)

Z	Елемент	Інтенсивність		
		горизонт Н (1)	горизонт Е (2)	горизонт І (3)
13	Al	15385	29381	1901
14	Si	163825	248496	1188
15	P	1641	682	0
16	S	106822	85087	64959
19	K	35960	58394	19829
20	Ca	241560	263970	109431
22	Ti	165	334	0
24	Cr	1216	1252	1936
26	Fe	10997	14810	10845
28	Ni	5340	5793	7250
29	Cu	2200	2624	0
38	Sr	0	5738	5045

Продовження додатку Н

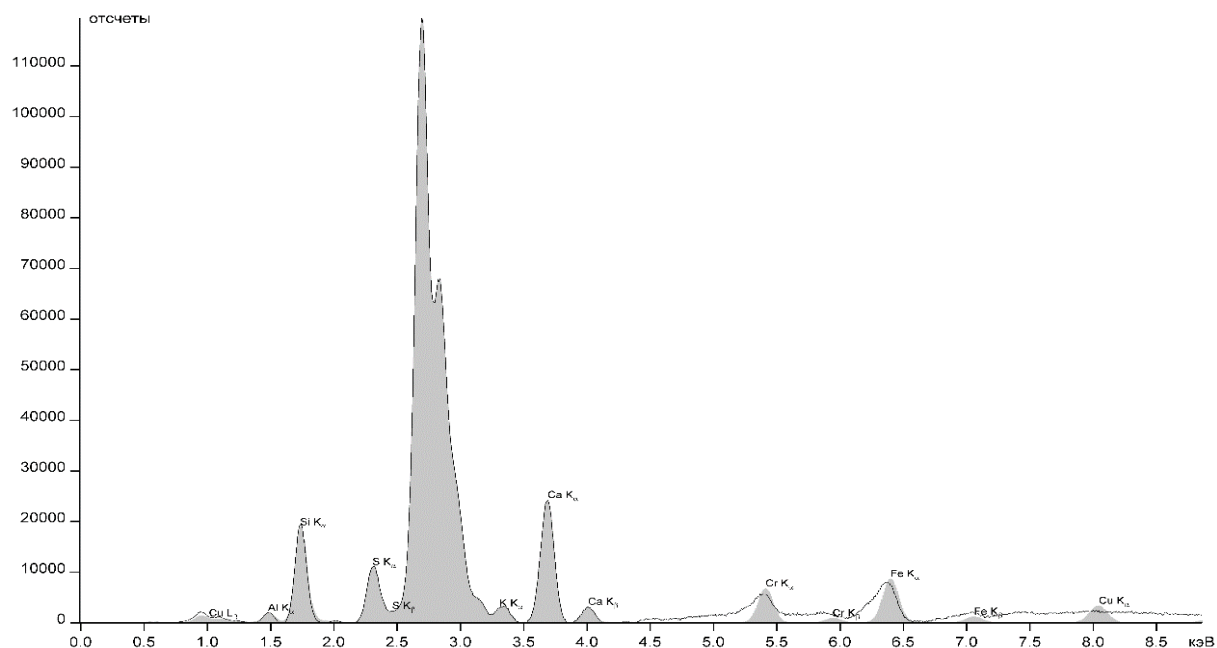


Рисунок Н.1 – Спектрограма мішаної проби лізіметричного розчину з генетичного горизонту Н (параметр зйомки – звичайне завдання)

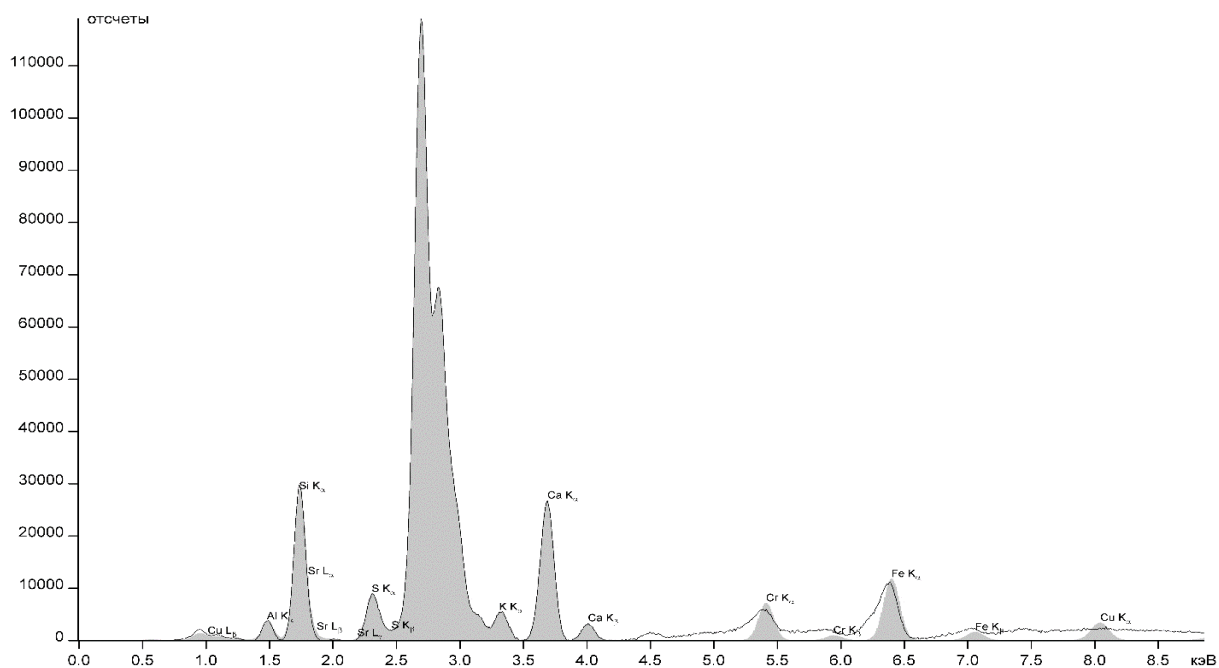


Рисунок Н.2 – Спектрограма мішаної проби лізіметричного розчину з генетичного горизонту Е (параметр зйомки – звичайне завдання)

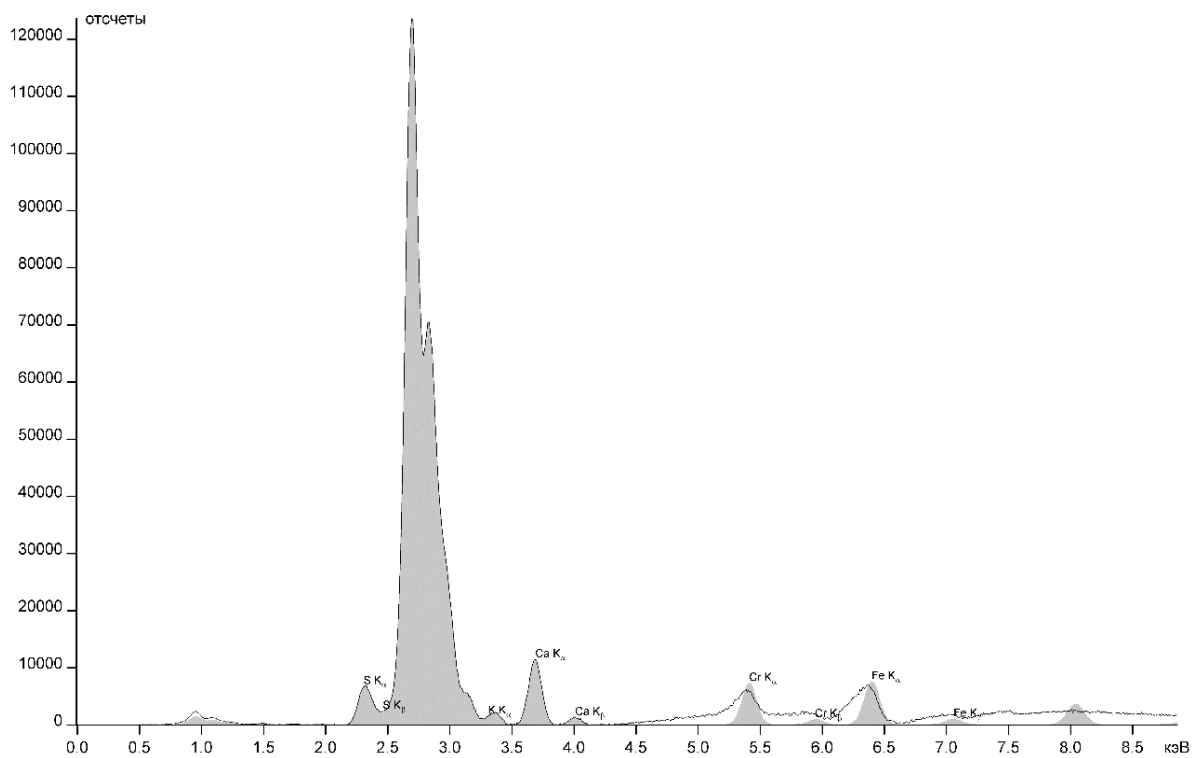


Рисунок Н.3 – Спектрограма мішаної проби лізіметричного розчину з генетичного горизонту І (параметр зйомки – звичайне завдання)

ДОДАТОК П

Обґрунтування впливу температурного режиму ґрунту та його фізико-хімічних властивостей на процес міграції біогенних і токсичних компонентів із масиву відвалу

Основні положення:

1. Імобілізація важких металів відбувається за участю гумусових речовин ґрунту, а власне процеси гуміфікації та мінералізації у рамках біохімічних трансформацій в ґрунтовому комплексі залежать від температурного режиму та розподілу температури за глибиною ґрунтового профілю.

2. Розподіл температури в ґрунтовому профілі залежить від інтенсивності теплообміну ґрунту з довкіллям. Відповідно темп зміни температури в ґрунті визначається не лише внутрішніми тепловими характеристиками, але й умовами на поверхні ґрунту. За відсутності перешкод для теплообміну на поверхні інтенсивність теплообміну ґрунтового профілю із середовищем визначається його внутрішніми властивостями. Тому коефіцієнт перепаду температур на глибині і на поверхні ґрунту, відповідно до закону Фур'є, залежить від теплових властивостей і пропорційний температуропровідності. Теплопровідність істотно залежить від вологості, а отже, і від щільності ґрунту. У ділянках із низькою вологістю вода міцно зв'язана, і процеси теплообміну визначаються кондуктивним механізмом перенесення тепла в ґрунті.

Коефіцієнт теплопровідності λ ґрунту визначається за формулою Вт/(м·К):

$$\lambda = \frac{\varepsilon \cdot \nu \cdot h}{T_B - T_H}, \quad (\text{П.1})$$

де ε – вимірювана е.р.с., мВ (останнє показання термоміра);

ν – градуїований коефіцієнт, який визначається згідно з загальноприйнятою методикою, Вт/(м²· мВ);

h – висота досліджуваного зразка ґрунту, м;

$T_{\text{в}}$ і $T_{\text{н}}$ – середні значення температур відповідно верхньої і нижньої поверхонь зразка при сталому тепловому потоці, °С.

Значення теплопровідності λ обчислюють з точністю до 0,01 Вт/(м·К) [0,01 ккал/(м·год·°С)].

При цьому в умовах модельного ґрунтового профілю розподіл температур змінюється і для врахування дії короткочасного джерела тепла у момент часу $\tau_1 > \tau_0$ надлишкової температури $\Delta T = \Delta T_{\text{н}}$ можна записати у такому вигляді:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi \cdot \Delta T_{\text{н}}} \cdot \ln \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_0}, \quad (\text{П.2})$$

де q – потік тепла.

Так, в ущільненому ґрунті порозність $\varepsilon = 0,25-0,4$, а значить, в ґрунті недостатньо вологи. Якщо ж ґрунт надміру пухкий ($\varepsilon > 0,7$), поровий простір досить розвинений, внаслідок чого коріння рослин не має контакту з поверхнею твердої фази, де містяться в поглиненому стані багато елементів живлення. Тому для створення оптимального діапазону щільності ґрунту необхідно розглядати механізми і процеси, які забезпечують рослини вологою і повітрям. Якщо піщаний ґрунт буде сипким, зі щільністю менше 1,25 г/см³ (т/м³), то такий ґрунт не здатен утримувати вологу. Але, якщо щільність піщаного ґрунту перевищить 1,6 г/см³ (т/м³), його повітропроникність буде низькою.

Продовження додатку П

3. Досліджуваний зразок ґрунту непорушеної структури мав сумарну вологість 0,3 % і щільність 1880 кг/м³. Результати серії вимірювань в однакових умовах в діапазоні температур від 283 К до 293 К. Виміри проводилися в камері термостатування, зразок разом з вимірювальним елементом витримувався достатній час для встановлення термодинамічної рівноваги. Залежність теплопровідності сірого ґрунту з району відбору проб від вологості та від щільності ґрунтового шару наведено на рисунку П.1.

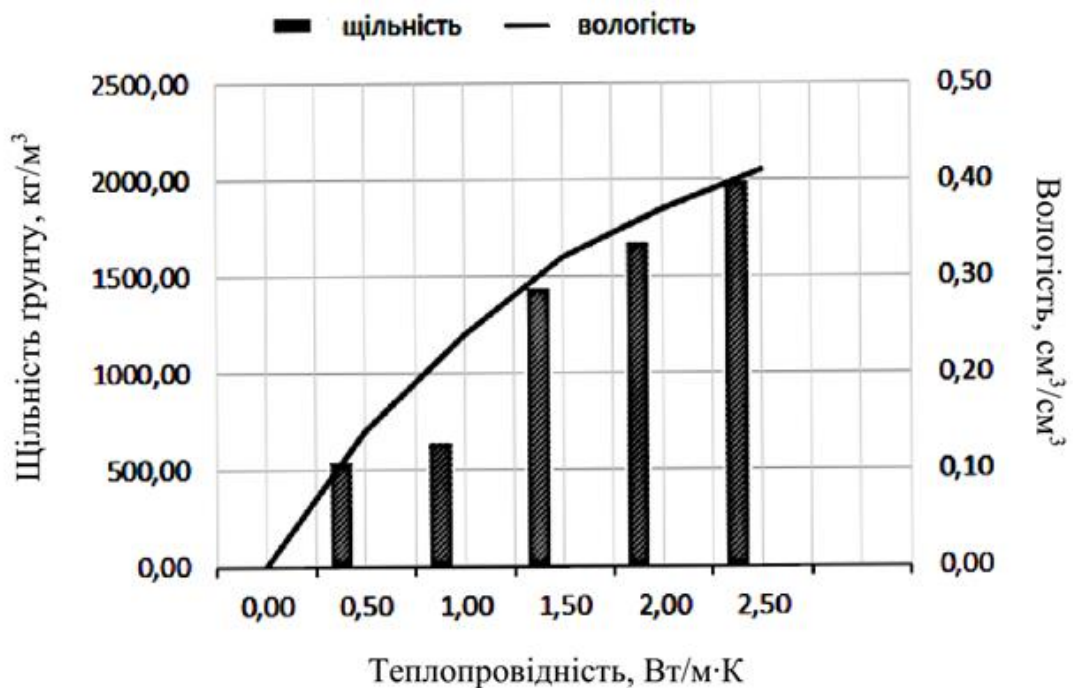


Рисунок П.1 – Залежність теплопровідності від щільності ґрунтового комплексу (сірі лісові ґрунти)

4. Повітряно-водні властивості і тепловий режим ґрунту залежать також від його фізико-механічного складу. Ґрунт складається з елементарних частинок, які згруповані в складну систему мікро- та макроагрегатів, і біотичної складової, що формує умови трансформації різних хімічних сполук.

5. Міграційна здатність важких металів залежить як від розчинності самих елементів, так і від інших факторів і зокрема, від здатності твердої фази ґрунтів до обміну катіонів – катіонообмінної ємності. Катіонообмінна ємність є одним з головних властивостей ґрунту, які впливають на кругообіг важких металів, так як від неї залежить кількість іонів, необхідну для заняття здатних до адсорбції місць на поверхні ґрунтових частинок. Поверхневі властивості ґрунтових частинок визначають ємність адсорбції елементів - катіонів і сильно впливають на можливість вимивання їх із ґрунтового комплексу. Катіонообмінна ємність різних за генезисом і гранулометричним складом ґрунтів змінюється в широких межах від декількох одиниць до 100 мекв на 100 г ґрунту. Залежно від переважання конкретних мінералів тверда фаза ґрунтів володіє різною поверхнею. Чим більше площа поверхні, тим більше величина катіонообмінної ємності і тим важче вимиваються з інфільтраційними водами поглинені елементи. Так, наприклад, монтморилоніт гіпотетично може сорбувати кількість кадмію, що відповідає 100 ГДК цього елемента в ґрунті.

6. Адсорбційна здатність має тісний кореляційний зв'язок зі швидкістю вилуговування. Рухливість пріоритетних за токсичністю важких металів (Pb, Cd) та їх міграційна здатність визначаються, головним чином властивостями ґрунтового середовища. При цьому важливим є вивчення природних захисних властивостей ґрунтового комплексу та розробки методів стимулювання та регулювання буферних властивостей ґрунту. Відповідно одним із напрямів біохімічної утилізації фосфогіпсу спрямований на реалізацію протекторної функції біонеорганічних систем в технологіях відновлення забруднених ґрунтів.

ДОДАТОК Р

Р.1 Картографічний матеріал

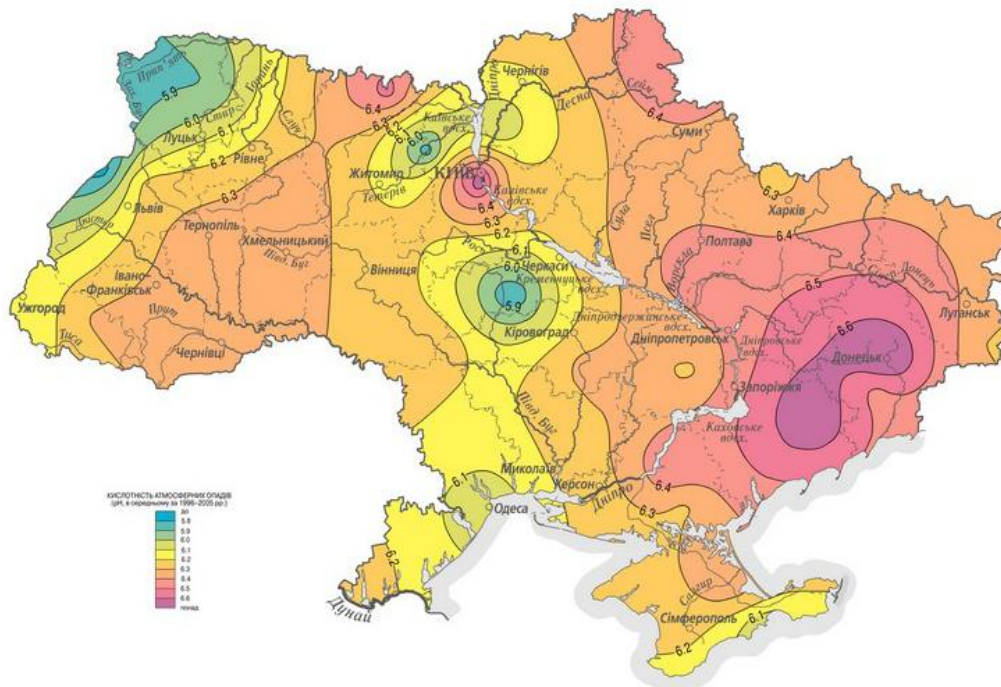


Рисунок Р.1.1– Картограма кислотності атмосферних осадів України

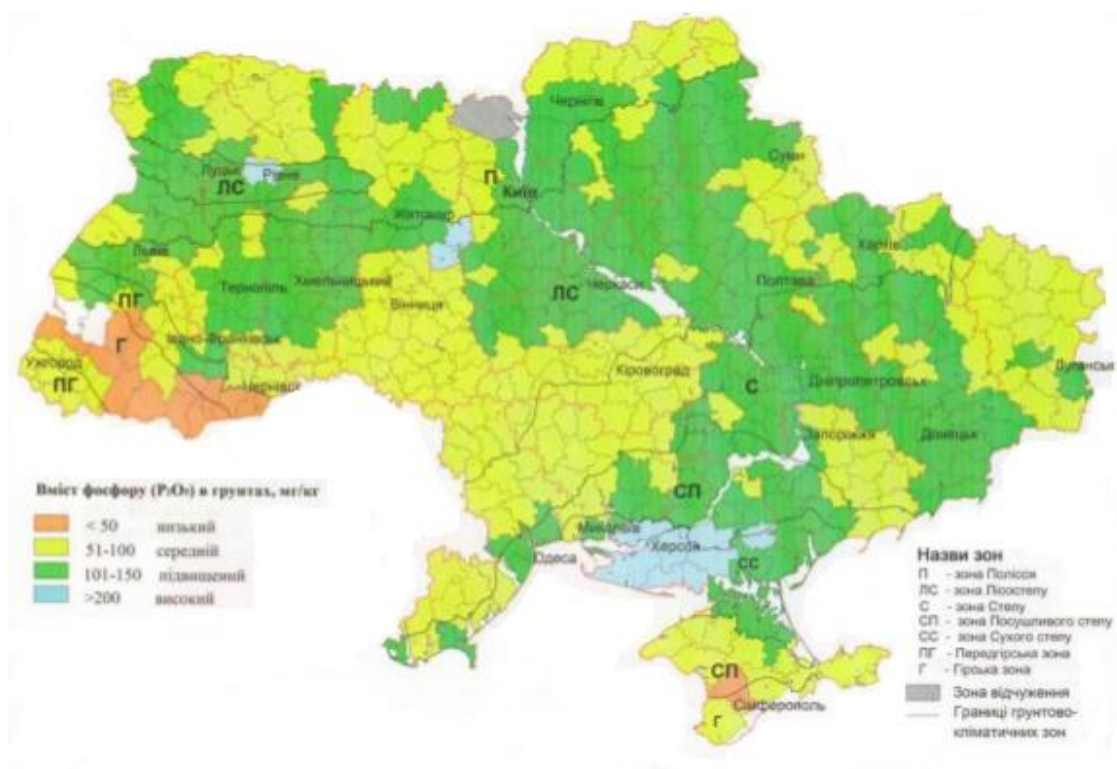


Рисунок Р.1.2– Картограма вмісту рухомого фосфору в ґрунтах України

Продовження додатку Р

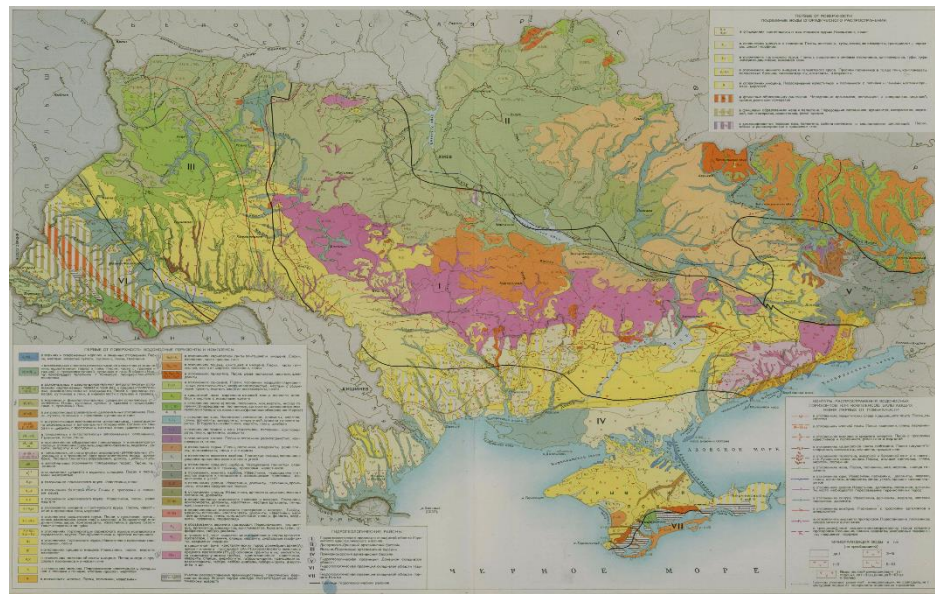


Рисунок Р.1.4 – Гідрогеологічна карта перших від поверхні водоносних горизонтів

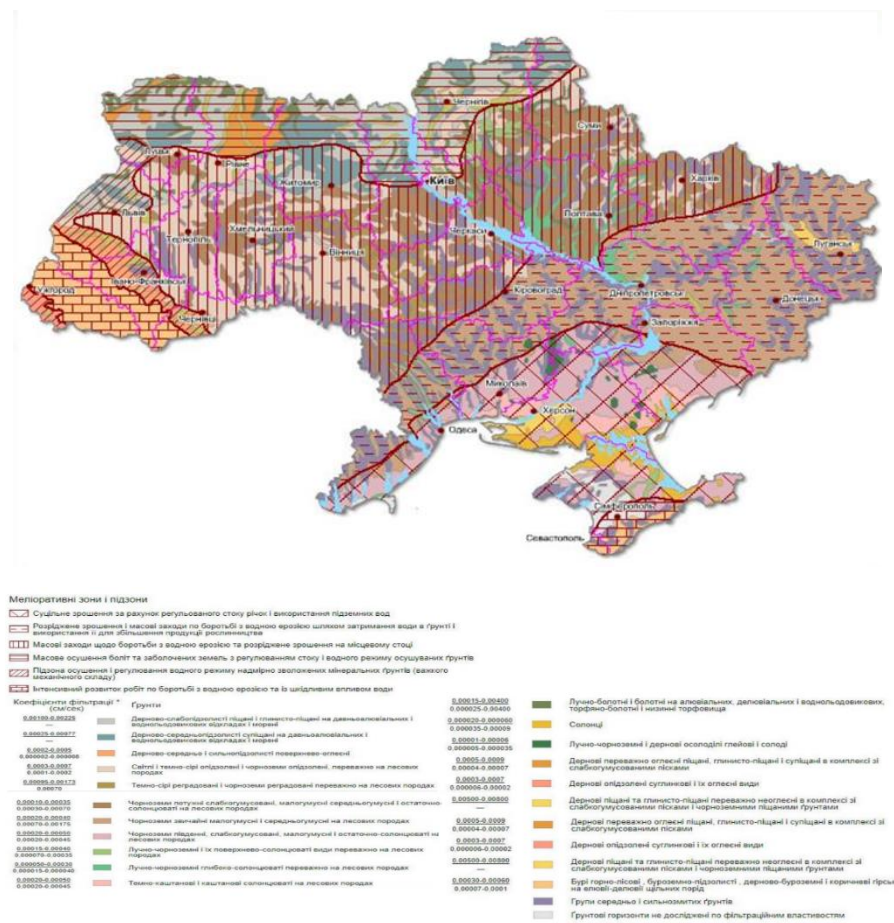
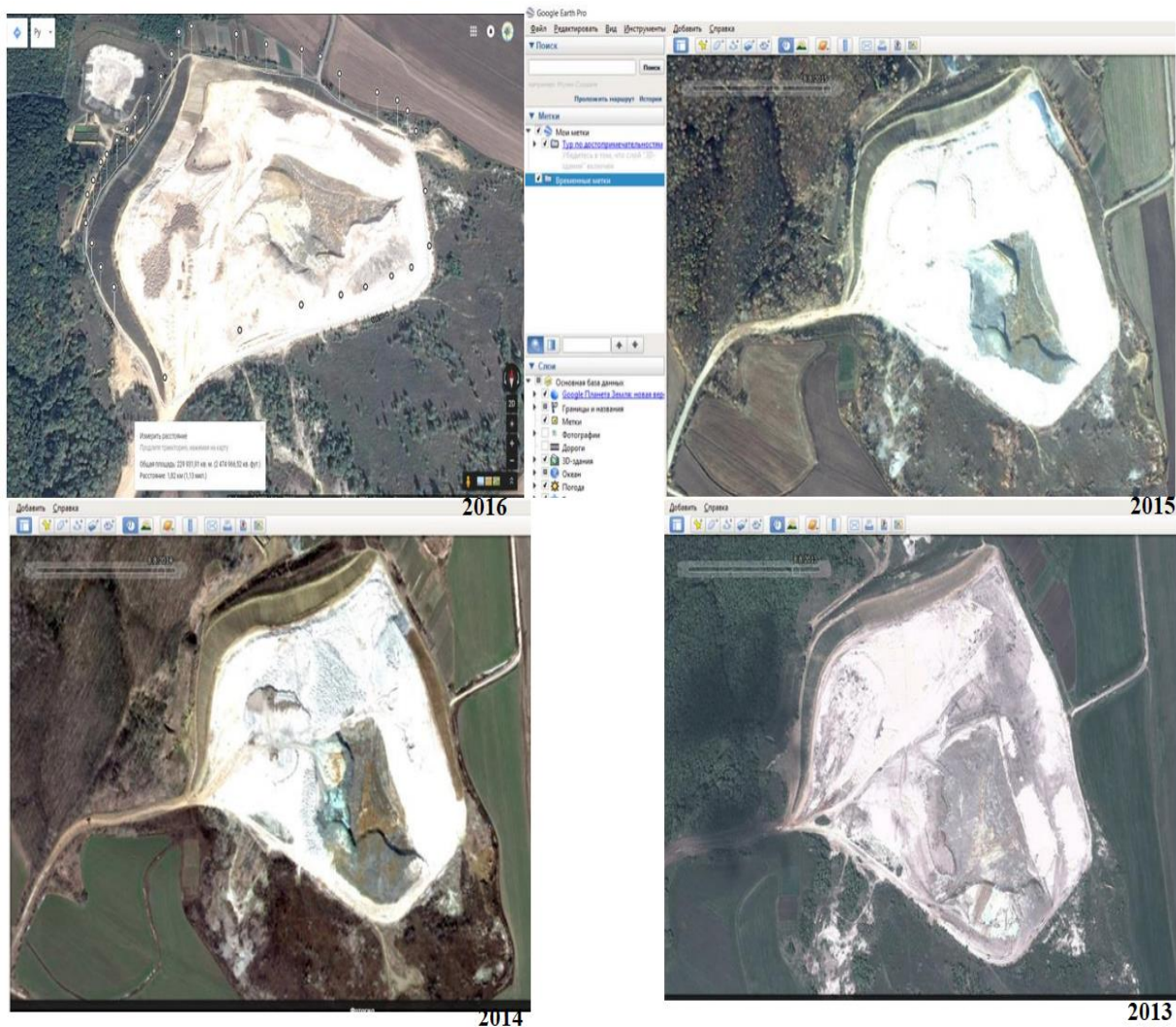


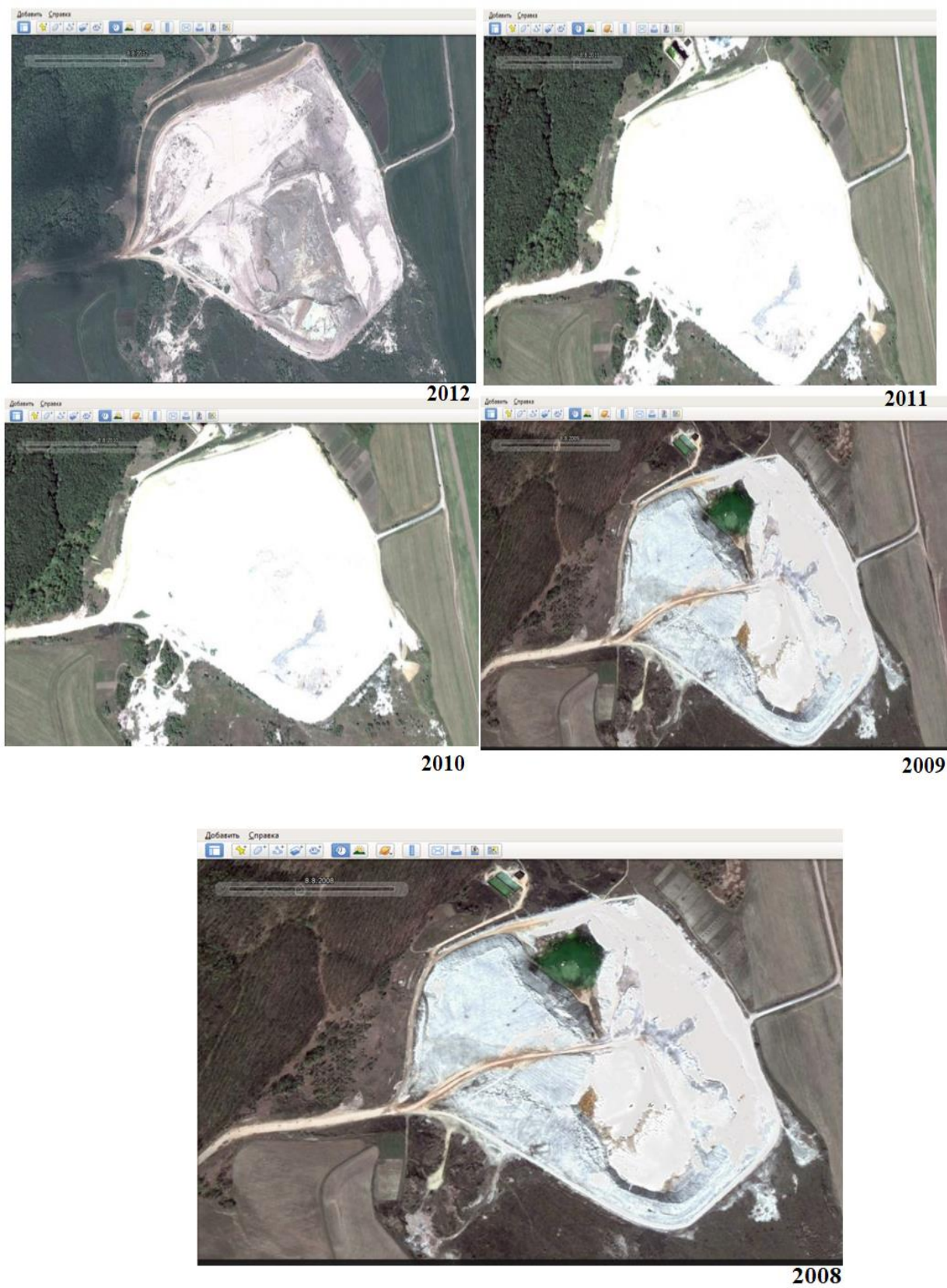
Рисунок Р.1.5 – Карта фільтрації ґрунтів

Продовження додатку Р

Р.2 Знімки із супутника масиву фосфогіпсового відвалу за роками моніторингу у програмі Google Earth Pro



Продовження додатку Р



ДОДАТОК С

Патент на винахід «Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми»

(11) **114664**(19) **UA**(51) **МПК****C12N 11/04 (2006.01)****C12N 11/14 (2006.01)**

- | | |
|--|---|
| <p>(21) Номер заявки: а 2015 09035</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.09.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2017</p> <p>(41) Дата публікації відомостей про заявку та номер бюлетеня: 27.03.2017, Бюл. № 6</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 10.07.2017, Бюл. № 13</p> | <p>(72) Винахідники:
Черниш Єлизавета Юріївна, UA,
Пляцук Леонід Дмитрович, UA</p> <p>(73) Власник:
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
вул. Римського-Корсакова, 2,
м. Суми, 40007, UA</p> |
|--|---|

(54) Назва винаходу:

СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО НОСІЯ, ЩО МІСТИТЬ ІММОБІЛІЗОВАНІ МІКРООРГАНІЗМИ

(57) Формула винаходу:

1. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми, який включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у гелеутворюючому реагенті, за який використовують 3-5 %-ний розчин альгінату натрію, з подальшим гранулюванням, який відрізняється тим, що додатково до гелеутворюючого реагенту додають фосфогіпс, а процес гранулювання здійснюють в обертовому тарілчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з золою виносу теплових електростанцій (ТЕС), при цьому швидкість обертання тарілки гранулятора підтримують на рівні 70-80 об./хв., а час гранулювання складає 10-30 хвилин, та отримують гранули діаметром 4-5 мм, при вихідному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

суспензія мікроорганізмів	10-15
3-5 %-ний розчин альгінату натрію	3-5
фосфогіпс	11-20
зола виносу ТЕС	7-10,

потім отримані гранули сушать протягом щонайменше шести годин при температурі 25-30 °С.

2. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який відрізняється тим, що концентрацію суспензії мікроорганізмів забезпечують на рівні 10^8 - 10^9 КУО/г при температурі 25-45 °С.

3. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який відрізняється тим, що фосфогіпс попередньо промивають водою та висушують при температурі 60 °С.

4. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який відрізняється тим, що процес гранулювання проводять при температурі 25 °С.

5. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який відрізняється тим, що вологість суміші при змішуванні іммобілізованих мікроорганізмів з золою виносу ТЕС підтримують на рівні до 35 %.

6. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який відрізняється тим, що як суспензію мікроорганізмів використовують ацидофільну асоціацію видів *Thiobacillus*, а саме *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*.

ДОДАТОК Т

**Статистична обробка експериментальних даних: залежності $E\Phi O$
від факторів X^*_1 та X^*_2 газоочищення**

Таблиця Т.1 – Залежність ефективності очищення біогазу ($E\Phi O$) від рН та часу утримання

Час контакту (X^*_1)	Ефективність очищення біогазу при вмісті сірководню 250 ppm ($E\Phi O$)	рН, од (X^*_2)
0,5	13,7	6,5
1	44	6,5
1,5	63,5	6,5
2	63	6,5
0,5	15,7	6
1	45,9	6
1,5	68	6
2	67,8	6
0,5	34,2	5,5
1	76,1	5,5
1,5	99,9	5,5
2	99,9	5,5
0,5	32,8	5
1	76,4	5
1,5	99,3	5
2	99,2	5
0,5	28,7	4,5
1	55,1	4,5
1,5	71	4,5
2	71	4,5
0,5	16	4
1	31,5	4
1,5	65	4
2	64,9	4

Продовження таблиці Т.1

Час контакту (X_1^*)	Ефективність видалення сірководню з біогазу при його вмісті 400 ppm ($E\Phi O$)	pH, од (X_2^*)
0,5	14	6,5
1	45	6,5
1,5	64,7	6,5
2	64	6,5
0,5	18	6
1	47,3	6
1,5	68	6
2	68,3	6
0,5	35,6	5,5
1	78,9	5,5
1,5	99,8	5,5
2	99,8	5,5
0,5	36	5
1	85,6	5
1,5	99	5
2	99	5
0,5	31	4,5
1	57,7	4,5
1,5	72	4,5
2	70	4,5
0,5	18	4
1	34	4
1,5	65	4
2	64	4

Продовження таблиці Т.1

Час контакту(X^*_1)	Ефективність очищення біогазу при його вмісті 500 ppm ($E\Phi O$)	pH, од (X^*_2)
0,5	14,5	6,5
1	39,8	6,5
1,5	53	6,5
2	65	6,5
0,5	17	6
1	41,1	6
1,5	67	6
2	67	6
0,5	33,2	5,5
1	73,4	5,5
1,5	98,9	5,5
2	99	5,5
0,5	31	5
1	71	5
1,5	98	5
2	99	5
0,5	20,6	4,5
1	57,9	4,5
1,5	68	4,5
2	70	4,5
0,5	17	4
1	43,2	4
1,5	68	4
2	68	4

Продовження таблиці Т.1

Час контакту (X^*_1)	Ефективність очищення біогазу при його вмісті 700 ppm ($E\Phi O$)	pH, од (X^*_2)
0,5	16	6,5
1	44	6,5
1,5	65,5	6,5
2	63	6,5
0,5	17,1	6
1	47,5	6
1,5	66,3	6
2	67	6
0,5	27,6	5,5
1	87	5,5
1,5	98	5,5
2	100	5,5
0,5	26,4	5
1	74,7	5
1,5	97	5
2	100	5
0,5	25,6	4,5
1	56	4,5
1,5	77	4,5
2	84,1	4,5
0,5	14,2	4
1	45,9	4
1,5	65,4	4
2	65	4

Продовження таблиці Т.1

Час контакту (X_1^*)	Ефективність видалення сірководню з біогазу при його вмісті 850 ppm ($E\Phi O$)	pH, од (X_2^*)
0,5	14	6,5
1	53	6,5
1,5	65	6,5
2	68,2	6,5
0,5	16,8	6
1	67,9	6
1,5	72,1	6
2	88	6
0,5	32,2	5,5
1	72,5	5,5
1,5	99,8	5,5
2	100	5,5
0,5	30,1	5
1	70	5
1,5	98,9	5
2	99	5
0,5	18	4,5
1	65	4,5
1,5	72	4,5
2	72	4,5
0,5	18	4
1	54	4
1,5	72	4
2	65	4

Продовження додатку Т

Таблиця Т.2 – Залежність ефективності очищення газового потоку ($E\Phi O$) від часу утримання (X^{**}_1) та рН середовища біофільтра (X^*_2)

X^{**}_1 (час,год)	0	5	10	15
	X_2 (рН)	$E\Phi O$ (ефективність очищення газового потоку при вмісті сірководню $10\%\pm 1,3\%$)		
6,5	0	14,46	68,20	61,56
6	0	15,34	69,56	68,35
5,5	0	25,89	95,56	90,8
5	0	28,24	99,89	96,38
4.5	0	27,43	96,35	90,11
4	0	24,00	96,11	72,3
	Y_2 (ефективність видалення сірководню з газового потоку при його вмісті $20\%\pm 1,3\%$)			
6,5	0	12,65	67,20	60,21
6	0	14,33	67,56	65,30
5,5	0	20,33	89,56	70,30
5	0	24,65	98,22	90,32
4.5	0	25,76	95,32	89,11
4	0	21,23	90,10	66,30
	Y_2 (ефективність видалення сірководню з газового потоку при його вмісті $30\%\pm 1,3\%$)			
6,5	0	11,76	65,2	60,34
6	0	13,53	66,22	65,66
5,5	0	19,35	87,53	70,65
5	0	22,15	98,1	90,22
4.5	0	22,66	95,31	89,00
4	0	20,53	90,00	64,30

ДОДАТОК У

Аналіз напрямів використання вторинного продукту утилізації фосфогіпсу в системах біодесульфуризації у технологіях відновлення ґрунтів у системі органічного землеробства

1. У результаті біоочистки відхідних газів тіобацилами від сірководню в ході реакцій утворюється біосірка, склад якої близький до газової сірки, що одержується хімічних шляхом з використанням реакції Клауса й окисно-відновних процесів.

2. Біосірка може застосовуватися як компонент органо-мінерального добрива. Невеликий розмір часточок сірки гарантує їхній рівномірний розподіл по поверхні органів рослин і має пролонгуючу дію. Так як популяції тіобактерій є нешкідливою для навколишнього середовища, то й продукти їх життєдіяльності також нешкідливі, і у разі залишку тіл мертвих бактерій серед гранул біосірки, вони поповнять склад ґрунтового гумусу без шкоди навколишньому середовищу.

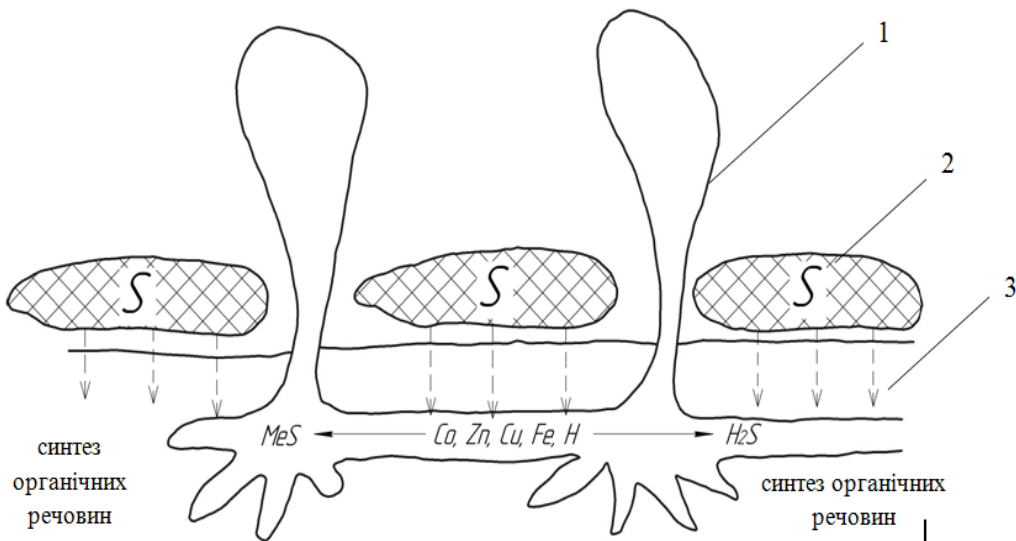
3. Біосірка не токсична, є можливість дозування цього продукту при розчиненні залежно від варіантів використання (наприклад, позакоренева або коренева обробка). Вона також може застосовуватися як акарицид для боротьби з рослиноїдними кліщами і як фунгіцид, у першу чергу, проти мучнисторосистих грибів.

4. Фунгіцидність сірки обумовлена продуктами її відновлення або окиснення, оскільки сама сірка не активна як фунгіцид, може виступати одночасно й у якості позакореневого добрива для рослини.

5. Частинки сірки, що проникають у міцелій і спори гриба, завдяки розчиненню в речовинах клітини гриба, є акцептором водню й сприяють порушенню нормального перебігу реакцій гідрування й дегідрування. Речовина в оболонці або усередині життєздатних спор перетворюється в сірководень, що пригнічує ферменти дихання.

Продовження додатку У

Елементарна сірка, зв'язуючи метали, що входять до складу ферментів (цинк, мідь, залізо, марганець), утворює сульфіді. Інактивація сірководнем ферментів і зв'язування металів елементарною сіркою порушують метаболізм гриба, викликаючи його загибель (рис. У.1).



1 – епідерміс рослини, 2 – біосірка, 3 – міцелій гриба.

Рисунок У.1 – Механізм дії сірковмісного пестициду на міцелій мучнисторосяних грибів

ДОДАТОК Ф

Статистична обробка експериментальних даних: залежності ефективності очищення біогазу (*ЕФО*) від дози завантаження з фосфогіпсу та концентрації сірководню в газовому потоці

Таблиця Ф.1 – Залежність ефективності очищення біогазу від ряду факторів

Доза дозавантаження фосфогіпсу (X_4^*), %	Ефективність очищення біогазу від сірководню (<i>ЕФО</i>), %	Концентрація сірководню в газовому потоці (X_3^*), ppm
1	2	3
1	99,94	250
1	99,85	400
1	99,85	550
1	99,89	700
1	99,83	850
6	99,94	250
6	99,82	400
6	99,81	550
6	99,83	700
6	99,8	850
9	99,9	250
9	99,79	400
9	99,78	550
9	99,77	700
9	99,5	850
12	99,47	250
12	99,64	400
12	99,65	550
12	99,63	700
12	98,87	850
15	98,7	250
15	97,78	400
15	97,65	550
15	96,4	700
15	94,6	850

Продовження додатку Ф

Таблиця Ф. 2 – Залежність ефективності очищення висококонцентрованих за сполуками сірки газових потоків від ряду факторів

Доза завантаження з фосфогіпсу (X^*_4), %	Ефективність очищення газового потоку від сірчаних сполук ($E\Phi O$), %	Концентрація сірководню в газовому потоці (X^{**}_3), %
1	2	3
1	99,85	10
1	98,6	20
1	97,5	30
6	97,8	10
6	97	20
6	96,3	30
9	96,5	10
9	95,8	20
9	95	30
12	91,4	10
12	90,5	20
12	90,1	30
15	89,3	10
15	88,7	20
15	87,9	30

ДОДАТОК X

Дослідження залежності величини зміни концентрації сірки від часу промивання від початку газоочищення при заданому постійному значенні рН

Таблиця X.1 – Залежність величини зміни концентрації біосірки ($M(Y_3)$), яка видаляється з біофільтра при очищенні газової суміші від часу промивання біофільтра (X^*_5) при різних значеннях рН системи

X^*_2 (рН)	4,5	5
X^*_5 (час промивання від початку очищення)	$M(Y_3)$ (при очищенні газу з вмістом 10 % \pm 1,3 % сірководню від об'єму газової суміші)	
1	90,34	101,00
2	62,65	71,23
3	45,87	56,87
	$M(Y_3)$ (при очищенні газу з вмістом 20 % \pm 1,3 % сірководню від об'єму газової суміші)	
1	135,34	150,21
2	100,65	110,56
3	70,80	75,57
	$M(Y_3)$ (при очищенні газу з вмістом 30 % \pm 1,3 % сірководню від об'єму газової суміші)	
1	145,34	167,56
2	104,54	108,23
3	86,06	90,89

Продовження додатку X

Таблиця X.2 – Залежність величини зміни концентрації біосірки ($M(Y_3)$), яка видаляється з біофільтра при очищенні біогазу від часу промивання біофільтра (X^*_5) при різних значеннях рН системи

X^*_2 (рН)	4,5	5
X^*_5 (час промивання від початку очищення)	$M(Y_3)$ (при очищенні біогазу з вмістом сірководню 250 ppm)	
0,5	87,00	99,00
1	58,00	61,00
1,5	30,00	42,00
	$M(Y_3)$ (при очищенні біогазу з вмістом сірководню 400 ppm)	
0,5	89	98,00
1	53	65,00
1,5	32	41,00
	$M(Y_3)$ (при очищенні біогазу з вмістом сірководню 550 ppm)	
0,5	90,0	100,0
1	57	68
1,5	31,00	45,00
	$M(Y_3)$ (при очищенні біогазу з вмістом сірководню 700 ppm)	
0,5	93,00	97,00
1	52,00	64,00
1,5	29	42
	$M(Y_3)$ (при очищенні біогазу з вмістом сірководню 850 ppm)	
0,5	95	98
1	48	63
1,5	27	46

ДОДАТОК Ц

Програмування математичної моделі

Таблиця Ц.1 – Константи, що необхідні для програмної реалізації математичної моделі

Константа	Значення	Одиниці виміру	Джерело
$Y_{X/S}^*$	0,093	мг/мг	Hyeong-Kyu Namgung et al, 2015
μ_m^*	0,037	доба ⁻¹	Hyeong-Kyu Namgung et al, 2015
λ^*	0,031	доба ⁻¹	Hyeong-Kyu Namgung et al, 2015

Таблиця Ц.2 – Символьні найменування для розробки програми

Початкове позначення	Символьне найменування	Пояснення
F_{Γ}	F	вхідні витрати газового потоку, що містить сірководень, дм ³ /хв
μ_m	m_max	питома швидкість росту тіобактерій, год ⁻¹
$V_{\Gamma\Phi}$	V	питомий об'єм шару гранульованого фосфогіпса, дм ³
C_n	Cn	мінімальне значення концентрації сірководню, ppm
C_k	Ck	максимальне значення концентрації сірководню, ppm
ΔC	dC	зміна значення концентрації сірководню, ppm
α_B	a	окисна здатність біоплівки, г/см ³ ·ч
t	t	час контакту газового потоку з мінеральним носієм із фосфогіпсу, год.
$\xi_{\Gamma\Phi}$	L	біохімічна ємність завантаження із фосфогіпсу, гH ₂ S / см ³
C_{H_2S}	Chs	фактична концентрація сірководню, ppm
λ	l	константа швидкості інактивації, доба ⁻¹
e	e	постійна натуральна величина
$Y_{X/S}$	Y	економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобактерій по субстрату - сірководню

ДОДАТОК Ш

Патент на корисну модель

«Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів»



ДОДАТОК Щ

Щ.1 Статистична обробка експериментальних даних процесу відновлення фосфатів ($M(Y_3)$) від ряду факторів: дози фосфогіпсу (ФГ) – X_1 , співвідношення між величиною ХСК та ФГ – X_2 .

Таблиця Щ.1.1 – Залежність між процесом вивільнення фосфат-іонів та зменшенням концентрації добавки фосфогіпсу в анаеробному мікробіологічному процесі в умовах сульфатредукції

Фосфат-іони, мг/дм ³	ФГ, мг/дм ³ , Серія 1	ФГ, мг/дм ³ , Серія 2	ФГ, мг/дм ³ , Серія 3	ФГ, мг/дм ³ , Серія 4	ФГ, мг/дм ³ , Серія 5	ФГ, мг/дм ³ , ССЗ
20	2500,00	2560	2521	2500	2487	2513,6
40	3069,00	3045	3098	3000	3002	3042,8
60	3571,00	3601	3589	3503	3542	3561,2
80	3800,00	3789	3825	3756	3761	3786,2
100	4395,00	4328	4500	4200	4214	4327,4
120	5010,0	5003	4876	4870	4862	4924,2
140	5600	5509	5472	5324	5238	5428,6
160	6550,00	6549	6457	6376	6392	6464,8
180	6500,00	6458	6432	6374	6391	6431

Продовження додатку Щ

Таблиця Щ.1.2 – Залежність процесу виділення фосфат-іонів від співвідношення ХСК/ФГ

ХСК/ФГ	Фосфат-іони, мг/дм ³ Серія 1	Фосфат-іони, мг/дм ³ Серія 2	Фосфат-іони, мг/дм ³ Серія 3	Фосфат-іони, мг/дм ³ Серія 4	Фосфат-іони, мг/дм ³ Серія 5	Фосфат-іони, мг/дм ³ ССЗ
1	2	3	4	5	6	7
0,05	98,00	110	96	112	97	102,6
0,055	102,00	114	100	116	112	108,8
0,06	118,00	115	113	121	116	116,6
0,065	135,00	127	130	135	128	131
0,07	139,00	141	145	147	140	142,4
0,075	152,0	148	149	154	145	149,6
0,08	156	153	155	159	151	154,8
0,085	163,00	157	161	167	156	160,8
0,09	171,00	165	169	170	168	168,6
0,095	180,00	180	179	178	178	179
0,1	178	179	177	178	177	177,8
0,105	178	179	177	178	177	177,8

Продовження додатку Щ

Таблиця Щ.1.3 – Концентрація фосфатів до і після анаеробної конверсії МО разом із дигідратним фосфогіпсом

Час, діб	Фосфат-іони, мг/дм ³		Приріст, мг/дм ³	Ступінь приросту, %
	до оброблення	після оброблення		
1	2	3	4	5
10	65,00	177	112,00	63,277
15	61,00	156	95,00	60,897
20	35,00	134	99,00	73,880
25	50,00	142	92,00	64,789
30	56,00	149	93,00	62,416
35	59,0	175	116,00	66,286
40	33	127	94,00	74,016
45	45,00	149	104,00	69,799
50	43,00	136	93,00	68,382
55	34,00	135	101,00	74,815
60	33	134	101,00	75,373
65	25	112	87,00	77,679
70	41	148	107,00	72,297
75	30	121	91,00	75,207
80	55	147	92,00	62,585

**Щ.2 Статистична обробка експериментальних даних щодо визначення
зміни ХСК та фосфат-іонів до і після оброблення МО разом із
фосфогіпсом**

Таблиця Щ.2.1 – Зміна ХСК перед анаеробним біореактором та зміни
концентрації фосфатів після оброблення МО разом із фосфогіпсом

Час, діб	ХСК, мг/дм ³ Серія 1	Фосфат- іони, мг/дм ³ Серія 1	ХСК, мг/дм ³ Серія 2	Фосфат- іони, мг/дм ³ Серія 2	ХСК, мг/дм ³ Серія 3	Фосфат- іони, мг/дм ³ Серія 3
1	2	3	4	5	6	7
10	375,00	178	377,00	179	376	178,5
15	369,20	159	363,00	154	366	156,5
20	335,00	134	330,00	130	332,5	132
25	350,00	149	351,00	145	350,5	147
30	356,00	152	354,50	142	355	147
35	376,0	175	379,0	178	377,5	176,5
40	330	131	335	131	332,5	131
45	345,40	138	341,00	135	343	136,5
50	349,00	141	354,00	141	351,5	141
55	334,00	135	329,70	131	331,5	133
60	333	134	330	130	331,5	132
65	315	120	310	110	312,5	115
70	310	111	308	120	309	115,5
75	327	129	321	126	324	127,5
80	318	124	317	121	159	62

ДОДАТОК Ю
Ю.1 Результати дослідно-промислових випробувань технології
біодесульфуризації на Сумському НДІ «МІНДІП» м. Сум

Затверджено

Директор Сумського ДП «Сумський
 НДІ «МІНДІП»

С. В. Вакал
 « 18 » вересня 2016р.



Акт

Дослідно-промислових випробувань з реалізації технології
біодесульфуризації з використанням завантаження із фосфогіпсу

У відповідності до плану науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету були проведені дослідження у промислових умовах з метою апробації технології біодесульфуризації на основі роботи аеробної установки із секційним завантаженням модифікованих гранул дигідратного фосфогіпсу для очищення реальних газових потоків.

Технічні характеристики установки:

- продуктивність біофільтра:
 - а) по очищенню газу – 6000 м³ / год;
 - б) витрата рідини – 100 дм³ / год;
- гідравлічний опір – до 400 Па;
- швидкість газу – до 1 м / с;
- робочий тиск газу – до 2 кПа;
- максимальний тиск газу – до 4 кПа;
- температура процесу – 20–45 °С;

Результати випробувань:

- продуктивність біофільтра:
 - а) по очищенню газових викидів від сполук сірки – 5460 м³ / год;
 - б) витрата води (компенсація виносу) – 90–100 дм³ / год;
- ступінь очищення газових потоків від сполук сірки – 95,0–98,5 %;
- початковий аеродинамічний опір – 360 ± 120 Па;
- кінцевий аеродинамічний опір – 1200 ± 300 Па;
- початкова швидкість газового потоку – 0,49 м / с;
- номінальна споживана потужність – 0,75 (2,0) кВт;
- робочий тиск газу, не більше – 2 кПа;

Продовження додатку Ю

- максимальний тиск газу, не більше –4 кПа;
- температура процесу очищення – 35 °С;
- значення рН – 4,5 од.

У результаті проведення технологічних випробувань:

–отримано в процесі газоочищення екологічно безпечний органо-мінеральний продукт (біосірку), який має широкий спектр застосування в сільському господарстві;

–застосування установки дозволило проводити рециклінг промивних стоків, що відділяються на стадії осадження та сушення біосірки, з повторним використанням у системі зрошення біофільтру.

Від ДП «Сумський ДНДІ МІНДІП»

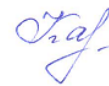
Заступник директора з впровадження,

к.т.н.



Б. А. Максименко

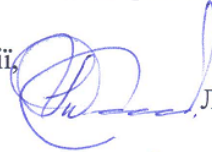
Начальник відділу



Т. В. Карпенко

Від Сумського державного університету

Завідувач кафедри прикладної екології,
д.т.н., проф.



Л. Д. Пляцук

Науковий керівник, докторант,
к.т.н



Є. Ю. Черниш


Відповідальний виконавець



О. М. Яхненко

Продовження додатку Ю

**Ю.2 Впровадження результатів дисертаційного дослідження у
навчальний процес**

ЗАТВЕРДЖУЮ
Перший проректор
Сумського державного
Університету

« _____ » 2018 р

АКТ

**Про впровадження результатів дисертаційної роботи
Черниш Єлизавети Юріївни**

на тему «Наукові засади еколого-синергетичного підходу до процесу
утилізації фосфогіпсу для зменшення техногенного навантаження на
довкілля»
у навчальний процес

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, кандидат технічних наук, доцент Савченко Є. М.

Комісія провела роботу щодо визначення фактичного впровадження дисертаційного дослідження Черниш Єлизавети Юріївни «Наукові засади еколого-синергетичного підходу до процесу утилізації фосфогіпсу для зменшення техногенного навантаження на довкілля» у навчальний процес факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (СумДУ).

За результатами розгляду дисертаційної роботи Черниш Єлизавети Юріївни «Наукові засади еколого-синергетичного підходу до процесу утилізації фосфогіпсу для зменшення техногенного навантаження на довкілля» комісією встановлено:

1. Розроблені в дисертаційній роботі науково-методичні рекомендації для виконання розрахунків установок очищення в технологічних системах

захисту навколишнього середовища, науково-практичні основи проектування технологічних схем водоочищення з утилізацією хімічних відходів; застосований синергетичний підхід до оцінювання процесів біохімічного зв'язування важких металів із їх вилученням з компонентів довкілля та відходів використовуються у курсах лекцій дисципліни «Еніоекологія» за темою «Енергетичні субсидії в природньо-антропогенних системах»; дисципліни «Техноекологія» за темою «Розрахунок основних параметрів установок очищення в технологічних системах захисту навколишнього середовища»; дисципліни «Муніципальна екологічна діяльність» за темами «Еколого-орієнтовані методи обґрунтування проектних рішень», «Моделі органічного міста»; дисципліни «Хімія геосистем» за темою «Біогеохімічні цикли міграції хімічних елементів в екосистемі» та дисципліни «Екологічні біотехнології» за темами «Аерувальні системи очищення стічних вод», «Розрахунок основних параметрів роботи біогазових установок», «Інженерно-технологічне забезпечення екологічної безпеки біотехнологічних виробництв».

2. Експериментальні лабораторні установки для дослідження процесу утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем і атмосферного повітря використовується для проведення практичних занять з дисципліни «Техноекологія».

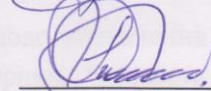
3. Експериментальний модуль для дослідження процесів трансформації компонентів фосфогіпсу та біогенного композиту на його основі в ґрунтовому профілі використовується для проведення практичних занять з дисципліни «Хімія геосистем».

Голова комісії:



О. Г. Гусак

Члени комісії:



Л. Д. Пляцук



Є. М. Савченко

ДОДАТОК Я

Патент на корисну модель «Установка анаеробної переробки органічних відходів»



(11) 87422

(19) UA

(51) МПК
C02F 11/04 (2006.01)

(21) Номер заявки:	u 2013 09173	(72) Винахідники:	Пляцук Леонід Дмитрович, UA, Черниш Єлизавета Юрївна, UA
(22) Дата подання заявки:	22.07.2013	(73) Власник:	СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ (СУМДУ), вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, UA
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	10.02.2014		
(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня:	10.02.2014, Бюл. № 3		

(54) Назва корисної моделі:

УСТАНОВКА АНАЕРОБНОЇ ПЕРЕРОБКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

(57) Формула корисної моделі:

1. Установа анаеробної переробки органічних відходів, що містить споряджений електроприводом та обладнаний мережею трубопроводів анаеробний біореактор, з'єднаний газопроводом з газгольдером, корпус біореактора виконаний у вигляді оснащеного ізоляцією днища та стінок прямокутної траншеї, в нижній частині корпусу розміщено скребковий транспортер, над середньою частиною якого розташований трубчастий теплообмінник, накопичувальну ємність для попереднього змішування відходів та водогрійний котел, який відрізняється тим, що анаеробний біореактор додатково оснащений системою зрошування, яка виконана у вигляді системи трубопроводів на покритті-куполі, яким покритий анаеробний біореактор, з отворами, які розташовані по обидві сторони від трубчастого теплообмінника, а газгольдер являє собою термостат, корпус якого виконаний у формі еластичного резервуара пірамідальної форми, накопичувальна ємність розташована на вході в анаеробний біореактор і з'єднана через насос-дозатор із одною частиною трубопроводу мережі трубопроводів, що обладнаний анаеробний біореактор, для змішування відходів і їх завантаження в анаеробний біореактор і трубчастий теплообмінник, що розміщений над скребковим транспортером в корпусі анаеробного біореактора, сполучений через трубопровід другої частини мережі трубопроводів, що обладнаний анаеробний біореактор, із водогрійним котлом, при цьому установка також додатково оснащена охолоджуючою системою, розміщеною поряд з газгольдером, герметичним резервуаром для змішування розріджених газогідратів з рідкою фракцією зброджених відходів, розташованим на покритті-куполі анаеробного біореактора, площадкою для розділення зброджених відходів на тверду та рідку фракції, виконаною з ізольованим днищем та оснащеною дренажною системою і розміщеною на виході із анаеробного біореактора, вузлами для змішування та для розподілу потоків рідкої фракції, які розміщені поблизу площадки, та водогрійного котла відповідно, при цьому за допомогою трубопроводів верхня частина корпусу газгольдера з'єднана з охолоджуючою системою, а нижня - з герметичним резервуаром, який сполучений із системою зрошування, вузол для змішування потоків рідкої фракції, сполучений через трубопроводи з трубчастим теплообмінником, площадкою, яка з'єднана з накопичувальною ємністю, та вузлом для розподілу потоків рідкої фракції, останній з'єднаний за допомогою трубопроводів відповідно з водогрійним котлом та герметичним резервуаром.
2. Установа анаеробної переробки органічних відходів за п. 1, яка відрізняється тим, що покриття-купол над анаеробним біореактором виконаний із світлонепрозакного полімерного матеріалу.
3. Установа анаеробної переробки органічних відходів за п. 1, яка відрізняється тим, що корпус газгольдера виконаний із полімерного матеріалу.