

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ЯХНЕНКО ОЛЕНА МИКОЛАЇВНА

УДК 502.5:661.21

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА УТИЛІЗАЦІЯ ФОСФОГІПСУ У ТЕХНОЛОГІЯХ  
ЗАХИСТУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Науковий керівник –  
кандидат технічних наук, докторант  
Черниш Єлізавета Юріївна

Суми – 2017

## ЗМІСТ

|  | С. |
|--|----|
| Перелік умовних позначень, символів, одиниць скорочень і термінів  | 6  |
| Вступ.....   | 9  |
| Розділ 1 Аналіз сучасного стану проблеми накопичення фосфогіпсу в довкіллі та напрямків її вирішення.....  | 17 |
| 1.1 Екологічна проблематика процесу виробництва фосфоровмісних добрив.....   | 17 |
| 1.2 Аналіз впливу процесу накопичення і складування фосфогіпсу на довкілля.....  | 21 |
| 1.3 Аналіз методів зниження екологічної небезпеки від місць складування та накопичення відвалів фосфогіпсу.....  | 25 |
| 1.3.1 Використання фосфогіпсу в різних галузях промисловості   | 26 |
| 1.3.2 Використання фосфогіпсу в сільському господарстві.....   | 38 |
| 1.3.3 Альтернативні рішення щодо утилізації фосфогіпсу.....  | 40 |
| 1.4 Обґрунтування доцільності використання фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....  | 44 |
| 1.4.1 Проблематика розвитку екологічно безпечних технологічних рішень у системі захисту атмосферного повітря.....  | 44 |
| 1.4.2 Екологічні аспекти утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....   | 48 |
| Постановка завдань досліджень.....   | 50 |
| Розділ 2 Характеристика об'єкта та опис методів дослідження.....   | 52 |
| 2.1 Характеристика об'єкта і предмета дослідження.....   | 52 |
| 2.2 Комплексна еколого-гігієнічна характеристика об'єкта дослідження.....  | 53 |
| 2.3 Визначення екологічних властивостей відвального фосфогіпсу та обґрунтування еколого-біохімічних процесів його впливу на біотичну складову навколишнього середовища ..... | 60 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.4    | Опис експериментальних установок. Методи дослідження.....   | 66 |
| 2.4.1  | Лабораторна експериментальна установки для проведення процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу.....   | 66 |
| 2.4.2  | Лабораторні експериментальні установки для дослідження процесу утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря .....     | 68 |
| 2.4.3  | Методи дослідження .....  | 71 |
| 2.5    | Методика проведення досліджень.....   | 74 |
| 2.5.1. | Методика дослідження процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу .....   | 76 |
| 2.5.2  | Методика проведення дослідження утилізації завантаження із модифікованого фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....                      | 78 |
| 2.5.3  | Методика проведення мікробіологічних досліджень.....  | 82 |
| 2.6.   | Методика оброблення результатів експериментальних досліджень.....   | 85 |
| 2.6.1  | Визначення похибок вимірювань у процесі проведення досліджень.....  | 85 |
| 2.6.2  | Визначення похибки приладів.....  | 87 |
|        | Висновки до розділу 2.....  | 90 |
|        | Розділ 3 Експериментальне моделювання процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу для використання в технологіях захисту атмосферного повітря..... | 92 |
| 3.1    | Постановка проблеми.....  | 92 |
| 3.2    | Експериментальне встановлення екологічно безпечного складу та властивостей модифікованих гранул фосфогіпсу для інтенсифікації процесу газоочищення .....  | 93 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.2.1 | Визначення оптимального середнього розміру гранул з урахуванням особливостей розвитку біоплівки .....   | 95  |
| 3.2.2 | Визначення впливу часу окатування та вологості фосфогіпсу на процес формування модифікованих гранул фосфогіпсу.....                             | 98  |
| 3.2.3 | Визначення впливу вапна на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу .....  | 100 |
| 3.2.4 | Визначення впливу солі біоактивного металу на біохімічну активність і тривалість процесу зміцнення гранул фосфогіпсу.....                       | 102 |
| 3.2.5 | Характеристика завантаження з фосфогіпсу.....   | 105 |
| 3.3   | Імобілізація мікроорганізмів на модифікованих гранулах фосфогіпсу.....  | 107 |
|       | Висновки до розділу 3.....  | 112 |
|       | Розділ 4 Математичне моделювання використання завантаження з фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....                         | 114 |
| 4.1   | Постановка проблеми.....  | 114 |
| 4.2   | Дослідження процесу очищення газового потоку з використання завантаження з фосфогіпсу в технологічній системі захисту атмосферного повітря..... | 115 |
| 4.2.1 | Визначення фізико-хімічних параметрів роботи системи біодесульфуризації біогазу з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу.....            | 117 |
| 4.2.2 | Визначення фізико-хімічних параметрів роботи високонавантажених систем біодесульфуризації з використанням завантаження з фосфогіпсу .....       | 122 |
| 4.2.3 | Дослідження показників залежності величини втрати завантаження з фосфогіпсу від процесу утворення біосірки та її вимивання із системи.....      | 127 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.4 Дослідження впливу дози дозавантаження з фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації.....   | 133 |
| 4.2.5 Дослідження процесу промивання біофільтра для видалення біосірки з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу.....  | 136 |
| 4.3 Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні завантаження з фосфогіпсу..... | 139 |
| Висновки до розділу 4.....  | 143 |
| Розділ 5 Техніко-екологічне обґрунтування процесу утилізації фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря.....   | 145 |
| 5.1 Проектування екологічно безпечного процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....  | 145 |
| 5.2 Розрахунок біофільтра із завантаженням із фосфогіпсу.....   | 151 |
| 5.3 Розроблення технологічних схем очищення газових потоків від сполук сірки з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу.....                                 | 153 |
| 5.3.1 Установа біофільтра для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу .....   | 153 |
| 5.3.2 Установа біоскрубера для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу .....  | 156 |
| 5.4 Аналіз напрямків використання вторинного продукту утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.....                                       | 157 |
| Висновки до розділу 5.....  | 161 |
| Загальні висновки.....  | 162 |
| Список використаних джерел.....   | 165 |
| Додатки.....  | 184 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

### Скорочення

|     |   |
|-----|---|
| ЕФК | – екстракційна фосфорна кислота;                        |
| НС  | – навколишнє середовище;                                |
| ГДК | – гранично допустима концентрація;                      |
| РЗМ | – рідкісноземельні метали;                              |
| РЗЕ | – рідкісноземельні елементи;                            |
| КУО | – колонієутворюючі одиниці                              |
| ЕФО | – ефективність очищення                                 |
| ВМ  | – важкі метали  |
| ПГС | – перевірна газова суміш                                |
| БЮх | – біохімічна активність модифікованих гранул фосфогіпсу |

### Умовні позначення, символи

|          |  |
|----------|--|
| $pH$     | – водневий показник, од.;  |
| $Eh$     | – окисно-відновний потенціал, МВ;  |
| $t$      | – температура, К;  |
| $\tau$   | – час контакту, діб;   |
| $D_{ГФ}$ | – доза завантаження нової партії модифікованих гранул фосфогіпсу, %;   |
| $V_i$    | – обсяг модифікованих гранул фосфогіпсу на $i$ -й момент часу, г/дм <sup>3</sup> біофільтра;                           |
| $V_0$    | – обсяг початкового завантаження з фосфогіпсу, г/дм <sup>3</sup> біофільтра (з розрахунку 70 % від об'єму біофільтра); |
| $E_{ГО}$ | – ефективність газоочищення;   |

- $\xi_{\Gamma\Phi}$  – біохімічна ємність завантаження з фосфогіпсу, г/см<sup>3</sup>;
- $C$  – концентрація H<sub>2</sub>S у газовому потоці, мг/дм<sup>3</sup>;
- $\mu_m$  – питома швидкість росту тіобактерій, год<sup>-1</sup>;
- $Y_{XS}$  – економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобактерій за субстратом-сірководнем;
- $\lambda$  – константа швидкості інактивації, частота відмов, що призводять до втрати здатностей клітин тіобактерій до розмноження, доба<sup>-1</sup>;
- $F_{\Gamma}$  – вхідні витрати газового потоку, що містить сірководень, дм<sup>3</sup>/хв;
- $\tau$  – час контакту, хв (досягнення значення менше ніж 50 ppm);
- $V_{\Phi}$  – об'єм біофільтра, дм<sup>3</sup>;
- $V_{\Gamma\Phi}$  – питомий об'єм шару модифікованих гранул із фосфогіпсу в біофільтрі або біоскрубері, дм<sup>3</sup>;
- $R$  – радіус установки біофільтра, м;
- $H$  – висота установки біофільтра;
- $F$  – площа фільтра;
- $q_{\Gamma}$  – витрати потоку, що очищається, м<sup>3</sup>/год;
- $\nu_{\Gamma}$  – швидкість фільтрування потоку через фільтраційний шар завантаження, м/год;
- $m_{\Gamma}$  – масова витрата газового потоку, кг/хв;
- $\rho_{\Gamma}$  – густина газового потоку, кг/м<sup>3</sup>;
- $\rho_{\Gamma\Phi}$  – об'ємна густина завантаження з фосфогіпсу;
- $A$  – площа поперечного перерізу шару завантаження з фосфогіпсу, м<sup>2</sup>;
- $l$  – довжина шару модифікованих гранул з фосфогіпсу в біофільтрі, м;
- $\alpha_B$  – окисна здатність біоплівки, г/см<sup>3</sup>·ч;
- $\sigma_{\Gamma\Phi}$  – ширина зони біоокиснення на поверхні гранул, м;

- $C_0$  – концентрація на вході  $H_2S$ , % від загального об'єму;
- $H_{\text{бф}}$  – висота завантаження біофільтра, м;
- $\tau$  – тривалість контакту потоку, що очищається, год;
- $D_{\text{max}}$  – максимальна доза модифікованих гранул фосфогіпсу,  $г/дм^3$  ( $кг/м^3$ ), визначена експериментально;
- $q_G$  – витрати потоку, що очищається,  $м^3/год$ ;
- $W_{\text{бф}}$  – об'єм завантаження фосфогіпсу,  $м^3$  . ;



## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогодні залишається невирішеним завдання перероблення й утилізації ряду хімічних відходів, зокрема й фосфогіпсу. Щорічні світові об'єми його утворення становлять 120–130 млн т [1]. На цей час на території України накопичено більше 90 млн тонн [2], на території Сумської області – понад 14 млн т цього відходу, причому до минулого року його утворювалося близько 100 тис. т щорічно. У результаті в місцях складування фосфогіпсу утворилися відвали висотою до 15 м [3].

Фосфогіпс належить до IV класу небезпеки (малонебезпечний), що свідчить про можливість його використання й перероблення, однак відсоток утилізації цього відходу невисокий. При цьому все більші площі займають техногенні масиви даного відходу в навколишньому середовищі (НС).

Зберігання фосфогіпсу у відвалах, навіть при правильній експлуатації споруд, становить потенційну екологічну небезпеку для НС. В існуючих сучасних технологіях виробництва добрив недостатньо уваги приділяється очищенню сировини від токсичних елементів-домішок, тому в твердих відходах часто містяться фтор, сліди невідмитої фосфатної кислоти та її солей, рідкісноземельні метали (РЗМ), арсен, стронцій, важкі метали (ВМ) – кадмій, свинець, ванадій, можуть бути наявні радіоактивні елементи. Свіжі відвали є, насамперед, джерелами забруднення атмосфери сполуками фтору. Низькі значення рН (від 3 до 5 одиниць залежно від віку відвалу) обумовлюють рухомість токсичних компонентів і можливість їх міграції в ґрунти навколо відвалів та підземні води.

Проблема накопичення фосфогіпсу і розвиток нових технічних рішень щодо його утилізації, які відповідають концепції сталого розвитку, є актуальними і своєчасними завданнями, вирішення яких дозволить зменшити техногенне навантаження в регіонах складування цих відходів і виробити

комплексний підхід до можливості їх утилізації в технологіях захисту довкілля.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні завдання дисертаційної роботи щодо постановки завдання екологічних досліджень, методів і засобів їх розв'язання відповідають положенням Закону України «Про відходи», Стратегії державної екологічної політики України на період до 2020 року та Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013–2020 рр.

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 і завдання дослідження.** Мета роботи – зниження рівня техногенного навантаження на довкілля шляхом розроблення екологічно безпечної технології утилізації фосфогіпсу в технологічних системах захисту атмосферного повітря.

Завдання дослідження:

- провести аналіз техногенного впливу на екосистему процесу утворення та зберігання фосфогіпсу;
- на підставі вивчення складу, властивостей і методів оброблення фосфогіпсу науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу їх утилізації;
- дослідити еколого-гігієнічні та біохімічні зміни в масиві відвального фосфогіпсу та обґрунтувати доцільність його використання в технологіях захисту атмосферного повітря;

– визначити необхідні рівні фізико-хімічних параметрів процесу оброблення фосфогіпсу для отримання модифікованих гранул з високою біохімічною активністю, що відповідає максимальному приросту матриксу тіобактерій на їх поверхні при очищенні газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря;

– визначити оптимальні фізико-хімічні параметри проведення процесу газоочищення та утворення біосірки в системі біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;

– здійснити математичне моделювання кінетики очищення газових потоків у системі біодесульфуризації з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;

– здійснити проектування технологічної схеми утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря на принципах екологічної безпеки;

– на підставі проведених досліджень розробити інженерну методику розрахунку устаткування.

**Об’єкт дослідження** – вплив відвалів фосфогіпсу на НС.

**Предмет дослідження** – процес утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.

**Методи дослідження.** Теоретичні аспекти дисертаційної роботи базуються на системному підході до проблеми накопичення та утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря і математичному моделюванні досліджуваних процесів. 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, електронної мікроскопії, гравіметрії та рН-метрії. Для оптимізації процесу формування

модифікованих гранул фосфогіпсу було використані ситовий аналіз та метод капілярної конденсації азоту. Для вивчення якісного й 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 використовували для оцінювання впливу відхилень основних факторів на процес формування модифікованих гранул із фосфогіпсу та його утилізації в системах захисту атмосферного повітря. Математичне моделювання здійснювали за допомогою спеціального програмного забезпечення Microsoft Excel, Statistica 12.0, MatLab 7.8.0. Для розроблення комп'ютерної моделі була використана мова програмування C<sup>++</sup> в інтегрованому середовищі Borland C<sup>++</sup>.

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

- уперше здійснене еколого-біохімічне обґрунтування доцільності використання завантаження з фосфогіпсу для очищення газових потоків у системі біодесульфуризації;
- уперше здійснено математичне моделювання процесу очищення газових потоків із використанням мінерального носія з фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;
- уперше науково обґрунтовано та експериментально встановлено оптимальні фізико-хімічні параметри роботи систем біодесульфуризації з використанням завантаження з фосфогіпсу;
- набули подальшого розвитку технологічні рішення вдосконалення схем перероблення фосфогіпсу як вторинного ресурсу зі створенням екологічно-безпечних процесів рециклінгу матеріальних потоків у суміжних галузях виробництв;

– дістав подальшого розвитку екологічно безпечний напрямок утилізації фосфогіпсу в технологічних системах захисту НС.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено технологічну схему екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу як мінерального носія в системах біодесульфуризації газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря.

Розроблено та запатентовано спосіб видалення сполук сірки з газових потоків із використанням фосфогіпсового завантаження, що дозволяє високоякісно очищувати газові потоки від сполук сірки, зокрема сірководню, та отримувати біосірку як екологічно безпечний органо-мінеральний продукт перероблення (отримано патент України на корисну модель) [4].

Розроблено практичні рекомендації щодо впровадження у виробництво екологічно безпечної технології утилізації фосфогіпсу.

Дослідно-промислові випробування технології біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу були проведені на Сумському ДНДІ «МІНДІП» м. Сум та підтвердили її працездатність (акт впровадження від 18 листопада 2016 року).

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 біохімічного очищення газових потоків, інженерну методику розрахунку конструктивних параметрів апарата та лабораторну модель процесу в дисципліни «Хімія геосистем», «Ландшафтознавство» та «Екологічні біотехнології» (акт впровадження від 10 лютого 2017 року).

Основні результати дисертаційного дослідження впроваджено в навчальний процес Інституту екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В. Чорновола НУ «Львівська політехніка» на курсах лекцій дисципліни «Основи промислової екології» для студентів

спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» та спеціальності 101 «Екологія» (акт впровадження від 6 березня 2017 року).

**Особистий внесок здобувача.** У наукових статтях та працях за темою дисертації, опублікованих у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає у такому:

1. Здобувачем розглянуто проблематику можливого перероблення й утилізації фосфогіпсу, під відвали якого відчужуються великі площі продуктивних земель. Проаналізовано та запропоновано альтернативний напрямок використання фосфогіпсу в технологіях захисту НС [5].

2. Здобувачем досліджено напрямки збільшення ефективності процесу очищення сірковмісних газів при використанні в системах біодесульфуризації завантаження з фосфогіпсу [6].

3. Здобувачем проведені дослідження екологічної ситуації в районі розміщення діючого відвалу фосфогіпсу підприємства ВАТ «Сумхімпром». Визначені якісні й кількісні зміни в мінеральному складі фосфогіпсу різного періоду зберігання у відвалі. Розглянуті основні міграційні шляхи ВМ у природних компонентах НС [7].

4. Здобувачем здійснено експериментальне та математичне моделювання процесу біохімічного видалення високих концентрацій сірководню з газового потоку в процесі іммобілізації сульфідокиснювальних бактерій на мінеральному носії з фосфогіпсу [8].

5. Здобувачем визначено основні закономірності проходження процесу рекультивациі відвалу фосфогіпсу та зміни при цьому техногенного навантаження на довкілля. Проведено аналіз складу і властивостей фосфогіпсу різного часу складування та досліджено особливості виникнення сукцесійних змін у процесі самозаростання поверхні відвалів фосфогіпсу [9].

6. Здобувачем здійснене дослідження процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу для отримання мінерального носія на його основі, визначено оптимальні параметри проведення процесу [10].

7. Здобувачем визначено оптимальну дозу завантаження нової партії мінерального носія з фосфогіпсу в біофільтр залежно від концентрації сірковмісних сполук у газовій суміші. Одержані результати дослідів апроксимовані рівняннями регресії [11].

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: 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.); IV Міжнародній заочній науково-практичній конференції «Розвиток науки в XXI столітті» (м. Харків, липень 2015 р.); X Міжнародній науково-практичній конференції «Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіону» (м. Харків, жовтень 2015 р.); науково-практичній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і молодих учених «Актуальні питання наук про землю в концепції сталого розвитку Білорусі й суміжних держав» (м. Гомель (Білорусь), березень 2016 р.); VII Міжнародній конференції «Обмін результатами досліджень у рамках міжнародного зближення вчених» (м. Монреаль (Канада), березень 2016р.); на щорічній науково-технічній конференції факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (м. Суми, квітень 2016 р.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції «Наука в сучасному світі» (м.Київ, січень 2017 р.).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 16 наукових праць: 8 статей, з яких 5 – у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку МОН України, 2 – в спеціалізованих зарубіжних виданнях, 1 – в збірнику матеріалів конференції, 1 патент України на корисну модель та 7 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел, 15 додатків. Загальний обсяг роботи становить 248 сторінок. Дисертаційна робота містить 48 рисунків та 8 таблиць за текстом. Список використаних джерел кількістю 132 найменування – на 18 сторінках. Додатки розміщені на 66 сторінках.



## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПРОБЛЕМИ НАКОПИЧЕННЯ ФОСФОГІПСУ В ДОВКІЛЛІ ТА НАПРЯМКІВ ЇЇ ВИРІШЕННЯ

#### **1.1 Екологічна проблематика процесу виробництва фосфоровмісних добрив**

Необхідність використання та одержання екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) і фосфоровмісних добрив є причиною несприятливого впливу об'єктів їх виробництва на навколишнє природне середовище.

Розміщення виробництв мінеральних добрив зазвичай відбувається в межах міст (на території України – міста Суми, Рівне, Армянськ, Вінниця, Каменське (Дніпродзержинськ), що зумовлює негативні екологічні наслідки, як у результаті виробництва продукції, так і внаслідок зберігання відходів цих виробництв. При цьому постійно виникають або поповнюються відвали відходів промислового перероблення природної сировини та набувають масштабів, що загрожують стійкому функціонуванню екосистем різного рівня.

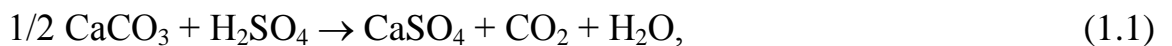
Забруднення НС при виробництві ЕФК та фосфорних добрив може бути спричинене такими факторами: викидами в атмосферу газоподібних сполук, що здатні утворювати кислоту, утворенням стічних вод, зберіганням або виробництвом на території підприємства небезпечних матеріалів, що використовуються у ході технологічного процесу (в даному разі кислот), шумом і виникненням відходів, серед яких дуже об'ємним, і тому таким, що потребує особливої уваги, є фосфогіпс.

Технологічні викиди під час виробництва ЕФК залежать від того, яка технологія буде застосована. На установках виробництва ЕФК і добрив найчастіше використовують вологу технологію, при якій фосфоритові руди

вилуговуються кислотою (наприклад, сульфатною, нітратною або хлоридною) [12]. Залежно від температури процесу розкладання й концентрації фосфатної кислоти в реакційній суміші сульфату кальцію може осаджуватися у вигляді дигідрату, напівгідрату й ангідриту, відповідно розрізняють способи виробництва фосфатної кислоти: дигідратний, напівгідратний і ангідритний (одноступінчасті), дигідратно-напівгідратний або напівгідратно-дигідратний (двоступінчасті) [13]. В Україні й за кордоном найпоширеніший дигідратний режим, оскільки для нього не потрібно застосування більш високих температур порівнянно з напівгідратним, який до того ж є нестабільним.

Із виробництвом ЕФК пов'язане утворення фосфогіпсу, який являє собою дигідрат сульфату кальцію, що містить ряд домішок, зокрема фосфатів і фторидів. Це обумовлено тим, що паралельно з основними технологічними реакціями екстракції фосфатної кислоти проходять і вторинні процеси. У ряді концентратів, що не мають необхідного співвідношення між  $\text{SiO}_2$  та F для утворення  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , при їх сульфатнокислому розкладанні надлишкова частина фтору перебуває в рідкій фазі HF. Опинившись у зоні реакції, іон фтору при цьому зв'язує завжди наявний у розчині іон кальцію в малорозчинний у цих умовах  $\text{CaF}_2$ . Це приводить до збільшення вмісту фтору в утвореному фосфогіпсі.

Взаємодія  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{CaF}_2$  із сульфатною кислотою ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



взаємодія HF із  $\text{SiO}_2$ :



У фосфатній сировині частина фтористих сполук становить 2,5–3,5 % мас. У результаті складних фізико-хімічних перетворень, що протікають при екстракції фосфатної сировини, більша частина фтору у вигляді фторсиліцевої кислоти  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , фторсилікатів і продуктів їх гідролізу залишається у фосфатній кислоті, частина фтору виділяється в газову фазу, а решта переходить у твердий відхід – фосфогіпс.

Розподіл фтору між трьома фазами залежить від багатьох умов, найважливішими з яких є склад сировини, технологічні параметри процесу та його апаратне оформлення [14, 15]. Так, при дигідратному процесі перероблення фосфоритів Каратау 78 % від загальної кількості фтору переходить у фосфатну кислоту, 10 % виділяється в газову фазу, 11–12% залишається у фосфогіпсі. При виробництві ЕФК шляхом перероблення апатитового концентрату дигідратним способом у газову фазу виділяється близько 8 % фтору, у тверду фазу (фосфогіпс) – приблизно 19 % (0,3–0,38 % фтору в перерахуванні на сухий фосфогіпс), у фосфатній кислоті залишається близько 73 % фтору. Фтор виділяється в газову фазу у вигляді  $\text{SiF}_4$  і  $\text{HF}$ , концентрація яких у перерахуванні на фтор становить 0,3–0,5 г/м<sup>3</sup> [16, 17, 18].

Утворення фосфогіпсу на 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$  у фосфатній кислоті в дигідратному процесі коливається від 2 до 6 % залежно від вмісту кальцію у фосфатній сировині, у разі напівгідратного процесу ця величина для апатитового концентрату становить 3,7 %. При сірчанокислому методі розкриття апатитового концентрату на 1 т  $\text{H}_3\text{PO}_4$  залежно від сировини й прийнятої технології утворюється 4,3–5,8 т фосфогіпсу [19].

Хімічний склад утвореного фосфогіпсу (вміст у ньому  $\text{P}_2\text{O}_5$  водорозчинного, вологи, різних домішок) в основному визначається якістю використовуваної фосфатної сировини й способом виробництва продукції. При цьому в складі утвореного фосфогіпсу переважає фізичний пісок, містяться велика кількість кальцію (до 30 % в розрахунку на елемент),

сульфуру (до 24,3 %), фосфатів, що не розклалися (до 4 %), а також силіцій (близько 0,3 %) і різні мікроелементи (табл. А.1.1, додаток А) [20].

Фосфогіпс містить домішки неорганічних та органічних сполук, водорозчинних і водонерозчинних, адсорбованих на поверхні кристалів і вбудованих у кристалічну решітку. Так, наприклад, у фосфогіпсі з хібінських апатитів міститься:  $\text{CaO}$ –39–40 %;  $\text{SO}_3$ –56–57 %;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг}}$ –1,0–1,2 %;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}}$ –0,5–0,6 %;  $\text{R}_2\text{O}_3$ –0,5–0,6 %;  $\text{F}$ –0,3–0,4 %; нерозчинного осаду–0,7–0,8 % [21]. В інших дослідженнях у фосфогіпсі з тієї ж сировини виявлено:  $\text{CaO}$ –36,52 %;  $\text{MgO}$ –0,26 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –0,56 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –1,24 %;  $\text{F}$ –0,08%;  $\text{TiO}$ –0,18 %;  $\text{P}_2\text{O}_5$ –2,58 %;  $\text{SO}_4$ –62,78 %;  $\text{K}_2\text{O}$ –0,57 % при вологості 41,31 % [22].

Поряд із цінними речовинами фосфогіпс може містити й токсичні елементи: стронцій, фтор, кадмій, свинець, хлор, радіоактивні речовини й РЗЕ [23]. Вміст радіоактивних елементів, РЗЕ, а також кадмію та інших ВМ прямо залежить від їх умісту у фосфатній сировині. Так, фосфати магматичного походження (кольський і південноафриканський апатити) містять РЗЕ більше, ніж фосфати осадового походження (Марокко, Флорида, Сенегал і т. д.), а кадмію – менше. Кольський апатитовий концентрат містить радіоактивних елементів майже вдесятеро менше, ніж згадані фосфати осадового походження [23, 24].

У результаті того, що домішки, які містяться у фосфоритній руді, розподіляються між утвореною фосфатною кислотою й кальцію сульфатом, ртуть, свинець і радіоактивні компоненти, якщо такі наявні, залишаються в основному у фосфогіпсі, а арсен і ВМ типу кадмію залишаються головним чином у кислоті й у подальшому можуть переходити до складу добрив.

Таким чином, утворений фосфогіпс може містити велику кількість домішок (залишкова кислотність, сполуки фтору, мікроелементи й ВМ). Ці домішки, а також значні кількості фосфатів можуть надходити в НС – атмосферу, ґрунт, підземні й поверхневі води.

## **1.2 Аналіз впливу процесу накопичення і складування фосфогіпсу на довкілля**

Сучасні запаси фосфогіпсу оцінюються у 200 млн т і збільшуються щорічно, при цьому масова частка його утилізації згідно із найоптимістичнішими прогнозами не перевищує 10 % [25]. Більшу частину утвореного фосфогіпсу, до 96 %, зберігають у відвалах, що споруджуються на суходолі, іноді з використанням відпрацьованих кар'єрів і рудників. Транспортування фосфогіпсу у відвали та його зберігання в них пов'язані з капіталовкладеннями й експлуатаційними витратами. Так, до 10 % собівартості фосфорної кислоти припадає на витрати з його транспортування й зберігання.

При виборі способу видалення й зберігання фосфогіпсу у відвалах ураховують конкретні умови: потужність виробництв; 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 впродовж 20 років необхідна площа, що дорівнює  $1,2 \times 1,2$  км висотою відвалу 15 м [26].

Зберігання фосфогіпсу у відвалах, навіть при правильній експлуатації споруди, становить екологічну небезпеку для НС. Проблема утилізації й зберігання фосфогіпсу актуальна для багатьох країн світу. Відомі випадки забруднення ґрунтів, природних вод і рослинної продукції ВМ, радіоактивними елементами, фтором при впливі фосфогіпсу в Бразилії, Греції, Йорданії, Іспанії, Казахстані, США, Туреччині, Південній Кореї, Японії.

Під полігони складування фосфогіпсу відчужуються досить великі площі, відбувається трансформація природного ландшафту, що порушує як функціонування едафотопу, так і естетичний вигляд навколишнього ландшафту. При цьому сховища фосфогіпсу можуть бути комплексними джерелами забруднення й деформації НС: вони порушують рельєф місцевості, переривають або змінюють природний потік внутрішньогрунтової міграції речовини, забруднюють 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 більше 70 % частинок діаметром менше ніж 0,14 мм [26, 27].

В існуючих сучасних технологіях виробництва добрив недостатньо уваги приділяється очищенню сировини від елементів-домішок, тому у твердих відходах містяться фтор, РЗМ, арсен, стронцій, ВМ (кадмій, свинець, ванадій та інші), радіоактивні елементи. Так, у фосфоритах, що являють собою осадові породи, уран перебуває у структурній решітці й ізоморфно заміщає кальцій, тому вміст урану у фосфоритах залежить від геохімічних умов їх походження. Іон карбонату перешкоджає заміщенню кальцію в решітці фторкарбонатапатиту, тому фосфорити з високим умістом  $\text{CaCO}_3$  зазвичай бідніші на уран порівняно з фосфоритами, що містять чорні сланці (бітумінозні осадження). Вміст урану в туніських фосфоритах може становити ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) 0,009 %. При сульфатнокислотному розкладанні фосфоритів 85 - 90 % урану переходить у фосфатну кислоту. Радіоактивність фосфогіпсу необхідно вимірювати й ураховувати в кожному конкретному випадку при виборі місця складування або для визначення можливостей його використання. Найбільшу небезпеку для НС становлять хімічні домішки, що містяться у фосфогіпсі у формі водорозчинних і летких сполук.

Вплив сухих відвалів фосфогіпсу обумовлений насамперед газопиловими емісіями й стоками з поверхні сховища.

Найбільш летким компонентом складу є гідрогену фторид. Середній вміст фторидів, залежно від вихідної сировини, становить 0,05–0,4 %. До 50 % фтору, що міститься у фосфогіпсі, видаляється під час сушіння за температури 443–453 К, але повністю фтор не видаляється навіть за температури 1 673 К. Так, при сухому складуванні (без попередньої нейтралізації) в 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) [19].

За дією на рослинний світ фтористі сполуки є досить небезпечними. На думку авторів, безпечною є концентрація 0,00017–0,00023 мг/м<sup>3</sup> у перерахунку на фтор, що значно нижче від граничнодопустимої концентрації (ГДК), що дорівнює 0,005 мг/м<sup>3</sup> [28]. При вмісті фтору в атмосфері 0,003–0,01% буріє і опадає листя плодкових дерев, погано розвиваються плоди [29]. Відзначається ослаблення росту насаджень сосни на відстані до 50 км від джерела фтористих газів.

Вплив відвалів на забруднення водного середовища обумовлений вилуговуванням компонентів фосфогіпсу в процесі зберігання на відкритих майданчиках. Формування стоків на сухих відвалах пов'язане як із випаданням атмосферних опадів, так і з втратою води під дією гідравлічних сил. Стічні води, що утворюються на схилах відвалів при випаданні атмосферних опадів, містять до 3,4 г/л Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, що в сотні разів вище від природного вмісту фосфорного аніона в поверхневих водах гумідної зони. Приблизно 10 % фтору вимивається опадами [19].

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

активно фтористі сполуки поглинаються рослинами на кислих ґрунтах [30]. При вмісті фтору в питній воді більше ніж 1,2-1,5 мг/л, у ґрунтах – більш ніж 0,05 % і вище спостерігається сильне ураження кісткової й зубної тканин у тварин, порушуються процеси травлення, функції печінки, ендокринних залоз та інших органів [31].

Вологий фосфогіпс, особливо свіжо утворений, має низьку рН, що обумовлено наявністю водорозчинних сполук фтору ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , HF), слідами невідомої фосфатної кислоти та її солей, сульфатної кислоти, і проявляє високу корозійну активність.

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

- зберігання фосфогіпсу на території підприємства погіршує санітарний стан майданчика заводу й прилеглої до нього території;

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

- для створення відвалів необхідно відчужувати великі площі, що можуть перевищувати розміри промислових майданчиків підприємств;

- експлуатація відвалів становить потенційну загрозу стану НС прилеглих до відвалу природних і селітебних ландшафтів.

Усі перелічені фактори можуть негативно позначатися на функціонуванні навколишніх природних екосистем, призводити до формування осередків 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 від їх фактичних розмірів.



### 1.3 Аналіз методів зниження екологічної небезпеки від місць складування та накопичення відвалів фосфогіпсу

Ураховуючи об'єми вже утвореного фосфогіпсу й такого, що утворюється, актуальною проблемою є не лише його видалення, транспортування й зберігання у відвалах і шламонакопичувачах, а й утилізація як за допомогою розроблених способів, так і розроблення нових методів та можливостей його використання.

Існують різні напрямки й способи безпосереднього використання фосфогіпсу та його перероблення на інші продукти (рис. 1.1), які довели технічну можливість і доцільність використання фосфогіпсу в народному господарстві замість традиційних видів сировини.

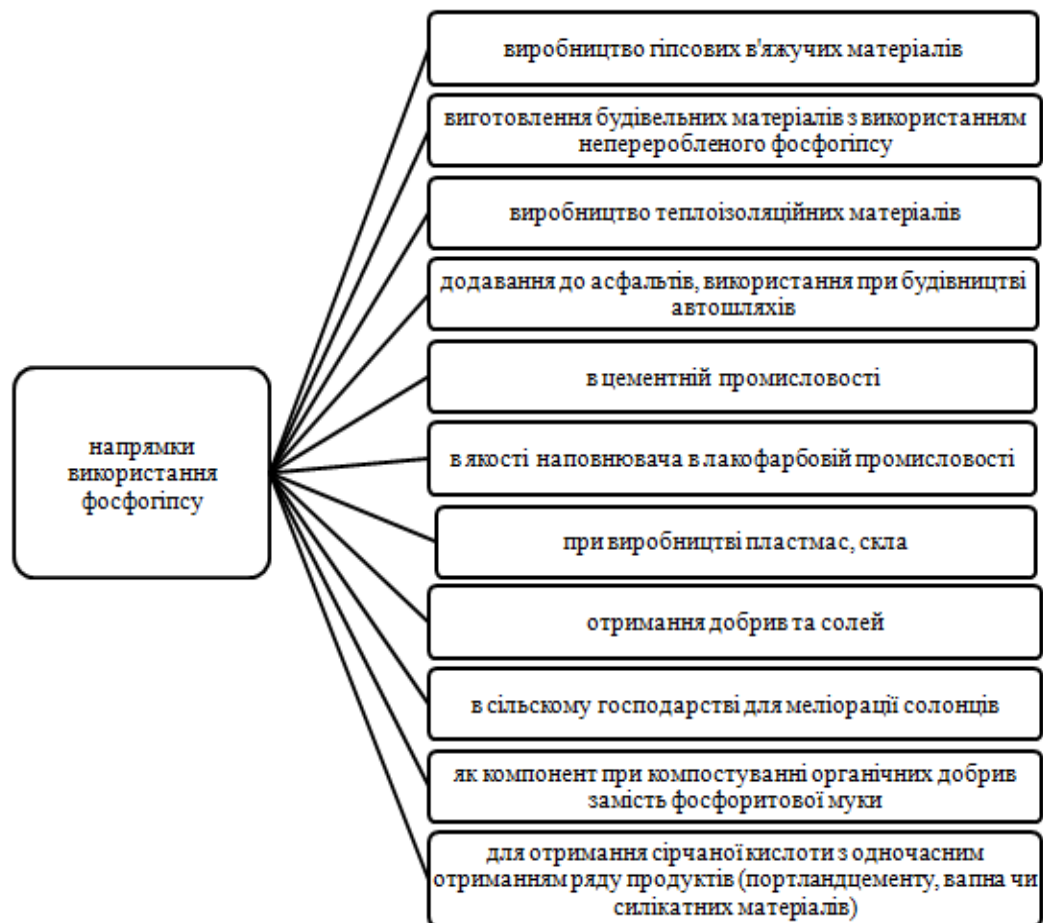
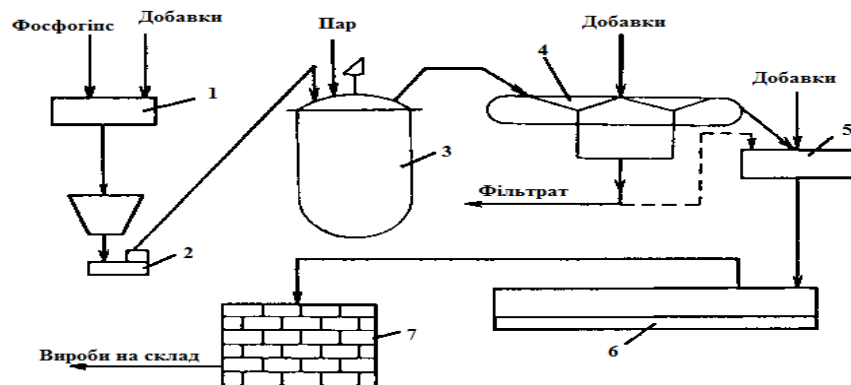


Рисунок 1.1 – Основні напрямки використання фосфогіпсу

Вивченню шляхів утилізації фосфогіпсу присвячена досить велика кількість праць різних авторів: О. В. Волженського, Л. Й. Дворкіна, В. В. Іваницького, П. В. Класена, В. Л. Шестакова, Х. М. Файзієва, С. Д. Евенчіка, А. М. Касімова, І. С. Белюченко, Л. М. Ерайзера, Т. Г. Іващенко, А. Ф. Булата, Shen Weiguo, A. Ioannidou, N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi, Н. Ю. Малика, М. С. Мальованого, І. М. Петрушки, В. М. Шмандія, Л. Д. Пляцука, І. О. Трунової, Є. Ю. Черниш та інших. Незважаючи на це, проблема нагромадження й утилізації відходів фосфогіпсу залишається актуальною.

### 1.3.1 Використання фосфогіпсу в різних галузях промисловості

Теоретично потреби промисловості будівельних матеріалів у гіпсовій сировині практично повною мірою можна задовольнити за рахунок гіпсовмісних відходів і насамперед фосфогіпсу. Існує ряд розроблених технологій одержання будівельного й високоміцного гіпсу з фосфогіпсу, але на практиці вони реалізовані поки що недостатньо [32–41] (рис. 1.2).



1 - агрегат для модифікації фосфогіпсу; 2 – насос; 3 – автоклав безперервної дії; 4 – фільтр; 5 – змішувально-активуючий агрегат; 6 – машина для формування виробів; 7- вироби.

Рисунок 1.2 – Принципова схема перероблення фосфогіпсу на вироби (стінові камені) без проміжного отримання порошкоподібного в'язучого

Найбільш істотний внесок у розвиток виробництва в'язучих із фосфогіпсу зробили П. П. Будніков, Ю. І. Бут, О. В. Волженський, П. В. Новосад, Н. М. Скляр, П. С. Боднар, Л. Й. Дворкін, М. О. Саницький та інші. Вони сформулювали наукові концепції, дослідили закономірності одержання високоякісних матеріалів із фосфогіпсу, здатні забезпечити високі функціональні властивості матеріалів.

На основі гіпсового в'язучого можуть бути виготовлені будівельні матеріали й вироби: сухі будівельні суміші – кладкові, клейові й шпаклювальні; плити для міжкімнатних перегородок; гіпсові блоки для кладки стін малоповерхових будинків; облицювальні гіпсові плити для внутрішнього оброблення за технологією фільтраційного пресування тощо [42].

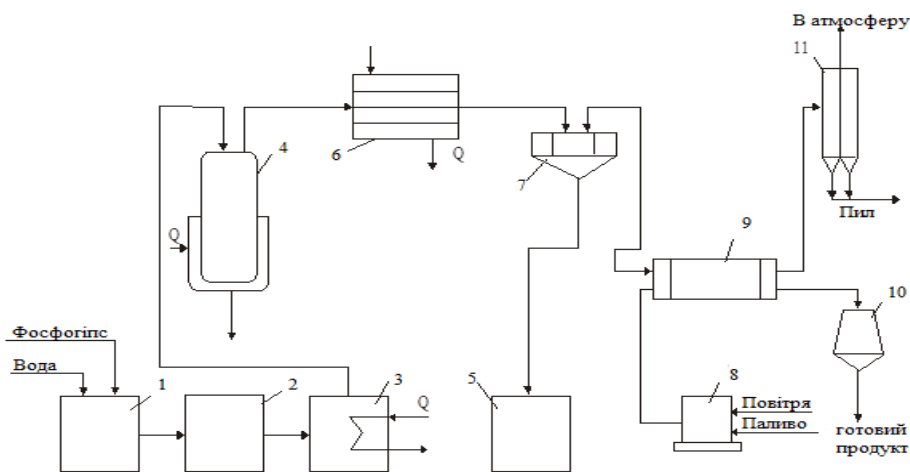
При спрямуванні фосфогіпсу на виробництво гіпсових в'язучих його спочатку піддають промиванню водою, флотації чи іншим способам очищення, під час яких видаляють забруднювачі, а потім використовують для одержання за стандартними технологіями низько- або високообпалювальних сульфатних в'язучих. На останні витрачається понад 40 % фосфогіпсу, що утилізується.

У технологіях утилізації фосфогіпсу шляхом перетворення його на будівельні матеріали й вироби застосовують кілька варіантів послідовності технологічних операцій [43]. Основні методи підготовки фосфогіпсу у виробництві гіпсових в'язучих можна поділити на 4 групи: промивання фосфогіпсу водою; промивання в комбінації з нейтралізацією й осадженням домішок у водній суспензії; метод термічного розкладання домішок; уведення добавок, що нейтралізують, мінералізують і регулюють кристалізацію перед випалюванням і після нього.

Методи 1-ї і 2-ї груп пов'язані з утворенням значної кількості забрудненої води (2– 5 м<sup>3</sup> на 1 т фосфогіпсу), більшими витратами на їх видалення й очищення. Більшість методів термічного розкладання домішок

(3-тя група) ґрунтується на випалюванні фосфогіпсу до утворення розчинного ангідриду з подальшою його гідратацією й повторним випалюванням до напівгідрату. Широкого використання вони поки що не набули так само, як і методи 4-ї групи. Для реалізації останніх необхідні дефіцитні добавки, й вони не забезпечують постійних властивостей в'язких матеріалів [44].

На рисунку 1.3 наведена принципова схема установки виробництва  $\alpha$ -напівгідрату сульфату кальцію з фосфогіпсу, який одержують із фосфоритів Каратау.



1 – змішувач; 2 – ємність-наповнювач; 3 – витратна ємність;  
4 – автоклав; 5 – збірник фільтрату; 6 – теплообмінник; 7 – стрічковий вакуум - фільтр; 8 – топка; 9 – сушильний барабан; 10 – бункер; 11 – циклон.

Рисунок 1.3 – Схема установки перероблення гіпсових відходів

Продукт, який отримують за цією технологією – високоміцне в'язуче ( $\alpha$ -модифікація напівгідрату сульфату кальцію) використовують для виробництва будівельних виробів. Аналогічні розробки й модифікації технологій перероблення свіжого фосфогіпсу наявні у наукових доробках інших авторів [34, 39,43, 45, 46].

До недоліків реалізації таких технічних рішень можна віднести: складний спосіб отримання напівгідратного в'язучого, який потребує

високоенергонапружених апаратів, які використовують для механо-хімічної активації сировини; необхідність використання свіжого фосфогіпсу зі стабільною вологістю та складністю розрахунку необхідної кількості напівгідрату сульфату кальцію для забезпечення вологості, потрібної для пресування; необхідність високоенергоємного помелу та використання гіперпластифікатора, що істотно підвищує вартість в'язучого.

Розроблені технологічні рішення одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу, що тривалий час витриманий у відвалах [47]. Відвальний фосфогіпс містить у кілька разів меншу кількість розчинних фосфатів, що дозволяє уникнути їх відмивання.

Для кондиціювання відходів залежаного фосфогіпсу застосовують вапняне молоко з концентрацією вапна в перерахунку на CaO 100 г/дм<sup>3</sup>, приготоване з вапна будівельного (за ДСТУ 9179-77, вміст (на суму CaO + MgO) – не менш ніж 80 %) (рис. 1.4) [18].



Відділення і промивання фосфогіпсу проводять на стрічкових конвейєрно-лоткових та карусельних вакуум-фільтрах.

Рисунок 1.4 – Принципова схема перероблення фосфогіпсу

Основними недоліками відомих технологій утилізації фосфогіпсу під час перероблення його на 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 в технологічному циклі стічних вод має побічний негативний вплив на навколишнє середовище й вимагає додатково будівництва очисних споруд.

Таким чином, масове використання фосфогіпсу замість природного гіпсового каменю стримується відсутністю економічно вигідних та екологічно чистих технологічних процесів перероблення цих відходів [43, 48].

У цементній промисловості фосфогіпс застосовують як мінералізатор при випалюванні клінкеру і як добавку для регулювання схоплювання цементу замість природного гіпсу.

Механізм мінералізуючої дії фосфогіпсу обумовлений каталітичним впливом  $SO_3$  при температурах, нижчих від 1 673 К, що спричиняють зниження в'язкості розплаву, збільшення його кількості й утворення проміжних сполук, які зв'язують  $CaO$ . Певний позитивний вплив виявляють домішки фосфатного ангідриду й фтору.

Високий вміст сульфатного ангідриду й наявність домішок водорозчинних сполук фосфору та фтору обумовлюють більш високий ефект уповільнення термінів схоплювання фосфогіпсу, ніж гіпсового каменю. Це дозволяє зменшити дозу сповільнювача порівняно зі звичайною для природного гіпсу.

Застосовують спосіб гранулювання фосфогіпсу, що полягає в зневодненні частини вихідного фосфогіпсового шламу за температури 493–523 К до стану розчинного ангідриду з подальшим змішуванням його з іншою частиною фосфогіпсу. При змішуванні фосфоангідриду в обертовому барабані зневоднений продукт гідратується за рахунок вільної вологи

вихідного матеріалу, й у результаті цього утворюються тверді гранули двоводного фосфогіпсу [44].

У Західній Європі та світі на цей напрямок припадає більше ніж 40 % застосовуваного фосфогіпсу. При цьому застосування фосфогіпсу як добавки під час виробництва цементу можливе лише при його підсушуванні й гранулюванні. Вологість гранульованого фосфогіпсу не повинна перевищувати 10-12 %. Також ця технологія, крім високого енергоспоживання, обтяжується й потребою у великомасштабних поставках доменного шлаку та додаткової сировини для одержання цементного клінкера [49].

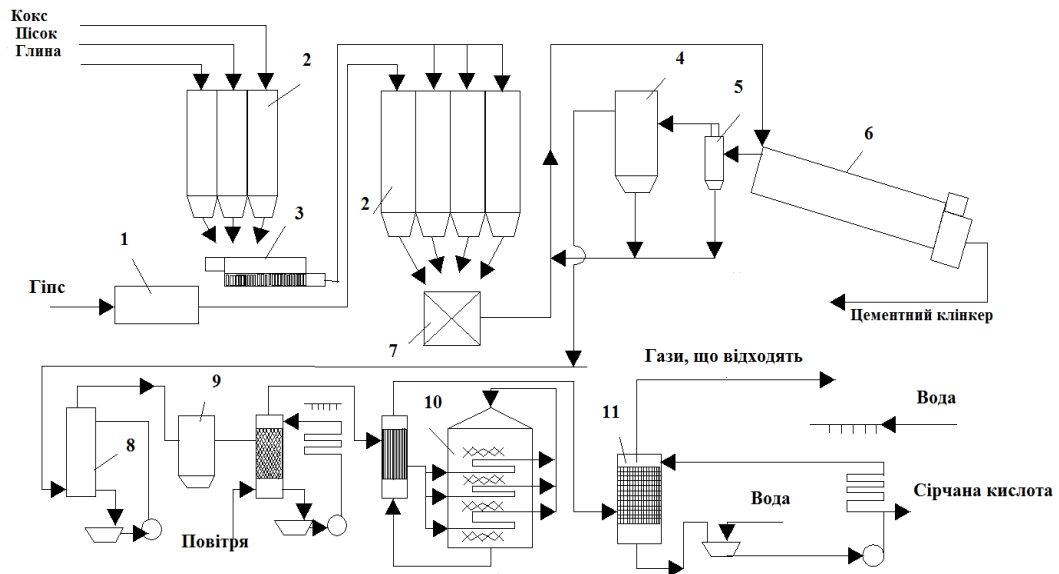
Отже, широкомасштабне споживання фосфогіпсу в цементній промисловості стримується значним умістом таких регламентованих для сировинних матеріалів домішок, як водорозчинний  $P_2O_5$  і сполуки фтору.

Використання фосфогіпсу для одержання сульфатної кислоти й портланд-цементу практично аналогічне переробленню на ці продукти природного ангідриту за допомогою процесу Мюлера – Кюне, який використовують в Австрії, ПАР, Польщі. Метод дозволяє регенерувати не менше ніж 90 % сульфатної кислоти, необхідної для розкладання фосфатів при одержанні ЕФК.

Але цей метод стає економічно виправданим лише тоді, коли основний спосіб виробництва сульфатної кислоти (контактний) неефективний через відсутність або віддаленість традиційних джерел сірковмісної сировини (елементарної сірки, сульфатної кислоти, відхідних газів, що містять сульфатний ангідрид).

Розроблені технології перероблення фосфогіпсу на сульфатну кислоту з одночасним одержанням цементу або вапна. Технологічний процес передбачає стадії сушіння гіпсу, розмелювання добавок і підготовки сировини для випалювання (сухий спосіб) [50]. У процесі випалювання

шихти за температури до 1 673-1 725 К відбуваються відновлення сульфату кальцію коксом та утворення клінкера (рис. 1.5).



- 1 - сушарка; 2 – силоси; 3 – млин; 4 – електрофільтри; 5 – циклон;  
6 – обертова піч; 7 – змішувач; 8 – холодильник; 9 – сушильна вежа;  
10 – конвертор; 11 – абсорбер.

Рисунок 1.5 – Схеми утилізації відходів виробництва ЕФК

Процес супроводжується побічними реакціями і прямим термічним розкладанням фосфоангідриду. Утворений  $\text{SO}_2$  спрямовується на виробництво сульфатної кислоти за звичайною схемою.

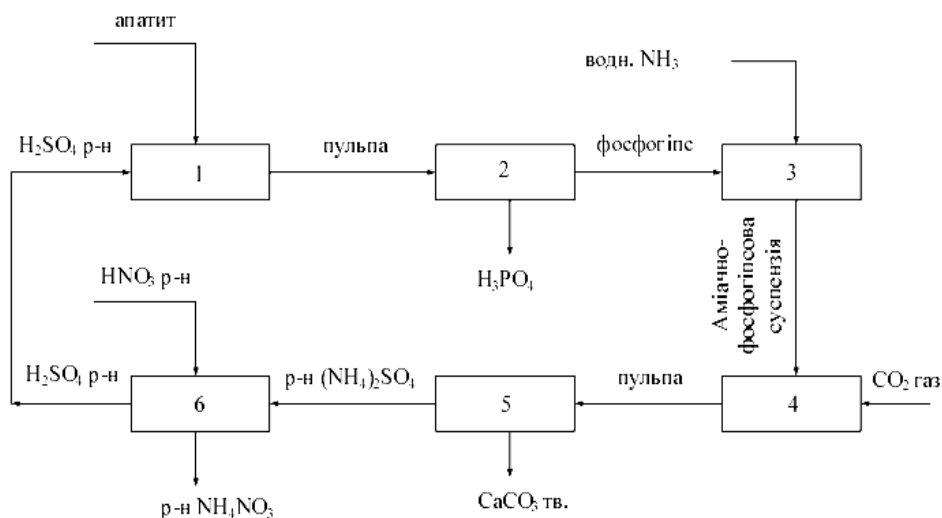
Процес дуже чутливий до кисню: при високому його вмісті в газі вигорає сірка, а утворення сульфату кальцію приводить до формування в печі наростів, кілець, зварювань і настилів, що важко видаляються. Тому випалювання проводять при вмісті в газовій фазі 0,5–0,6 % кисню. Процес ускладнюється наявністю у фосфогіпсі домішок –  $\text{P}_2\text{O}_5$  і F. За наявності у фосфогіпсі 1 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  вміст основного компонента в цементі – дикальцію силікату – знижується на 10%. Фтор, що переходить у процесі випалювання фосфогіпсу в газову фазу, отруєє ванадієвий каталізатор процесу перетворення  $\text{SO}_2$  на  $\text{SO}_3$ . З цієї ж причини, а також через високі



енергозатрати, спосіб не набув особливого поширення. Тому концентрація фтору і  $P_2O_5$  у фосфогіпсі повинна обмежуватися відповідно 0,15 і 0,5 %.

Цікавим є спосіб глибокого перероблення фосфогіпсу на сульфатну кислоту з подальшим отриманням амонію нітрату за допомогою йонообмінної технології методом газорідкофазної конверсії гіпсу діоксидом карбону та водним амоніаком [51].

Цю технологію можна поділити на такі стадії: конверсія фосфогіпсу хімічним шляхом з отриманням кальцію карбонату та розчину амонію сульфату; оброблення катіоніту в  $H^+$  формі розчином амонію сульфату з отриманням розчину сульфатної кислоти; регенерація відпрацьованого катіоніту розчином нітратної кислоти з отриманням розчину амонійної селітри. Використання цієї технології є можливим лише у разі, якщо основний розчин і розчин, отриманий після регенерації, будуть цінними продуктами. Принципова схема безвідходного технологічного процесу отримання ЕФК зображена на рисунку 1.6.



1 – апарат для розкладання апатиту; 2 – фільтр; 3 – змішувач для приготування аміачно-фосфогіпсової суспензії; 4 – апарат для розкладання фосфогіпсу; 5 – фільтр; 6 – блок катіонітових колон

Рисунок 1.6 – Блок-схема виробництва з випуску ЕФК за безвідходною технологією

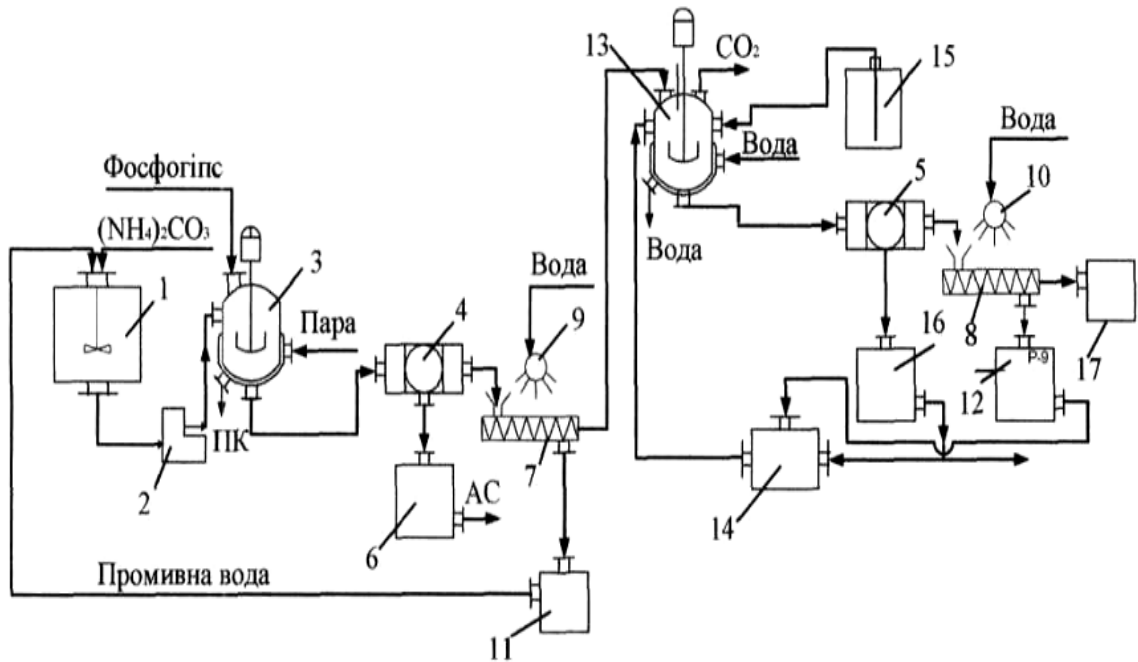
Автори пропонують проводити регенерацію відпрацьованого йоніту нітратною кислотою з отриманням амонійної селітри, для цього потрібно буде додаткове джерело виробництва або надходження нітратної кислоти. До того ж утворена фосфатна кислота містить домішки фосфору (V) оксиду і може бути використана лише в процесах отримання фосфатних добрив. Отже, цей спосіб може бути застосований лише на підприємствах виробництва комплексних добрив [25, 51].

Із погляду традиційного економічного підходу виробництво сульфатної кислоти з фосфогіпсу вищенаведеними способами є нерентабельним порівняно з методами одержання цього продукту з традиційної сировини: сірки й піриту [52]. Техніко-економічні розрахунки показують, що собівартість сульфатної кислоти з фосфогіпсу в 1,4 рази вища, ніж із флотацийного колчедану, але може бути знижена при збільшенні масштабів виробництва та його інтенсифікації.

При отриманні фосфоровмісних продуктів з фосфатної сировини у фосфогіпс переходить до 90–95 % рідкісноземельних елементів (РЗЕ), а ступінь їх видобування у вигляді хлоридів становить приблизно 95 %. При цьому з 1 т фосфогіпсу можна видобути до 4 кг хлориду церію вартістю до 850 \$ [53].

Найважливішою відмінною рисою наявних в Україні старих відвалів фосфогіпсу, отриманого після перероблення хібінського апатитового концентрату, є те, що він на відміну від інших джерел рідких земель не містить радіоактивних елементів. Отримані з нього РЗЕ не радіоактивні й не вимагають дезактивації, що робить їх виробництво дуже вигідним.

Для видобування РЗЕ з фосфогіпсу використовують методи оброблення його сульфатною або нітратною кислотами з переведенням РЗЕ у розчин і подальшим їх видобуванням із розчину обробленням амоніаком, лугами, фторидами (рис. 1.7) [54–59].



1 – ємність для приготування розчину амонію карбонату;  
 2 – дозувальний насос; 3 – реактор конверсії; 4, 5 – фільтри; 6 - збірник амонію сульфату; 7, 8 – шнекові живильники; 9, 10 – розпилювачі;  
 11,12 – збірники промивної води; 13 – ємність для розпульповування кальцію карбонату; 14 – ємність для приготування 10-20 %-вого розчину кальцію нітрату; 15 – ємність 45-57% нітратної кислоти; 16 – збірник 40 % розчину кальцію нітрату; 17 – збірник концентрату РЗЕ.

Рисунок 1.7 – Принципова схема процесу вилучення РЗЕ із фосфогіпсу

Залежно від складу розчинів при вилученні РЗЕ використовують екстракційні або осаджувальні методи [60].

Розроблено спосіб вилучення РЗЕ із фосфогіпсу шляхом оброблення його розчином амонію карбонату, розчиненням утвореного осаду кальцію карбонату нітратною кислотою, який характеризується тим, що осад кальцію карбонату розпульповують 10–20 % розчином кальцію нітрату при співвідношенні твердої фази і рідини, що дорівнює 1:1, 1:2, отриману пульпу обробляють 45–57 % нітратною кислотою при рН 5,1–7,1 зі швидкістю витрати кислоти 1,0–1,37 дм<sup>3</sup>/год на 1 кг кальцію карбонату [61].

На рисунку 1.8 наведений спосіб [62], що передбачає вилуговування РЗМ із фосфогіпсу 1-5 % - ним розчином сірчаної кислоти, сорбцію РЗМ із розчину вилуговування катіонітом, десорбцію РЗМ, осадження з десорбату концентрату РЗМ, одержання концентрату РЗМ і маточного розчину, який використовують для десорбції РЗМ.

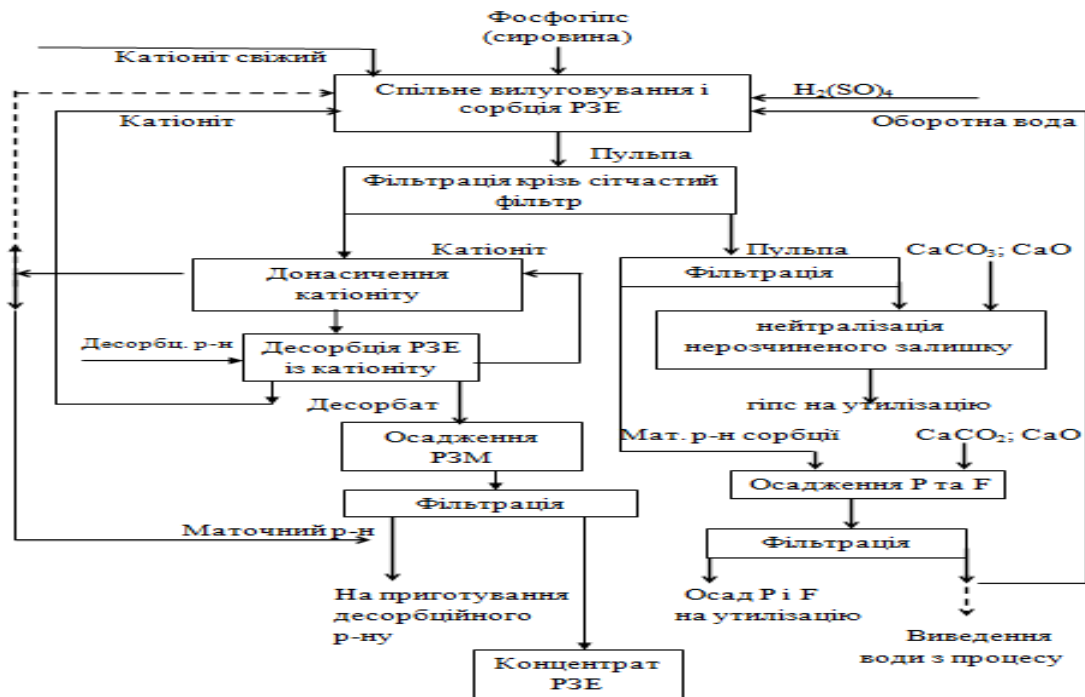


Рисунок 1.8 – Спосіб перероблення фосфогіпсу з вилученням РЗЕ та фосфору

Технічним результатом є спрощення технології, скорочення тривалості вилуговування й сорбції РЗМ, підвищення ефективності сорбції та десорбції і якості концентрату.

Варто відзначити, що під час реалізації таких технічних рішень відбувається утворення значних обсягів стічних вод, які також потребують подальшого оброблення та утилізації. Процес енергомісткий і потребує значних витрат хімічних реагентів. При цьому, такі способи вилучення РЗЕ з фосфогіпсу не дозволяють одержати досить високого результату (ступінь видобування коливається від 25 до 80 %). Крім того, описані технології

вимагають більших обсягів обладнання для сульфатнокислотного вилуговування й фільтрувального обладнання.

В іншому напрямку відбувається вилучення РЗЕ з фосфогіпсу обробленням останнього нітратною кислотою й подальшим витяганням РЗЕ екстракцією фосфіноксидом [63]. Відомий [64] спосіб біохімічного перероблення фосфогіпсу з добуванням РЗЕ і фосфору, що передбачає їх вилуговування, що відрізняється тим, що вилуговування проводять із використанням бактеріального комплексу, що складається з декількох видів ацидофільних тіонових бактерій в активній фазі росту.

Незважаючи на достатньо велику кількість розробок, основними недоліками відомих способів є: низький ступінь добування РЗЕ з фосфогіпсу (30–50%); необхідність застосування кислот із високою концентрацією (40–50 %); утворення вторинних відходів, що вимагають утилізації.

Досить широкого застосування набуло використання фосфогіпсу для одержання композиційних матеріалів на основі бітумних в'язучих, а також у дорожньому будівництві для обладнання основ доріг і як добавки до асфальтобетонних сумішей [49, 65, 66, 67, 68,]. Фосфогіпс у суміші з іншими компонентами використовують насамперед для спорудження основ доріг [69, 70, 71], оскільки для фосфогіпсових доріг без асфальтового покриття характерне механічне рознесення фрагментів фосфогіпсу, що в подальшому може призвести до забруднення оточуючої території.

Однак результати багаторічних вимірів (більше 5 років) і моніторингу дорожнього покриття з використанням фосфогіпсу свідчать про прояв частих деформацій і вимивання компонентів фосфогіпсу, зокрема VM, у НС. Так, для фосфогіпсових доріг без асфальтового покриття властиве механічне розтягування фрагментів фосфогіпсу, що в подальшому може призвести до забруднення оточуючої території [72, 73]. Певну небезпеку можуть становити розсипи фосфогіпсу, що залишилися після будівництва, під і

навколо яких концентрація забруднювальних елементів може досягати кількостей, що перевищують ГДК [74].

### 1.3.2 Використання фосфогіпсу в сільському господарстві

У складі фосфогіпсу як домішки наявні залишки фосфатів, фосфатної кислоти (до 4 %, зокрема до 1,5 % водорозчинної), полуторні оксиди, сполуки силіцію, мікродомішки РЗЕ [75]. У зв'язку з цим фосфогіпс є одночасно меліорантом і полікомпонентним добривом [76].

У роботі [77] обґрунтовано, що в цілому фосфогіпс не перешкоджає розвитку рослин. У процесі зберігання у відвалі поверхня вологого фосфогіпсу може покриватися нижчими рослинами, насамперед, водоростями, а поверхня несвіжого, відносно сухого, поступово заростає вищими квітковими рослинами. Наявність у фосфогіпсі кальцію, фосфору і сірки, робить цю речовину вигідною для використання як добавки до добрива під час застосування в сільському господарстві.

Перевага використання фосфогіпсу в сільському господарстві також полягає в тому, що не потрібне його очищення від  $P_2O_5$ ; у цьому разі, навпаки, дана домішка відіграє позитивну роль. Для пригнічення дії фтору, що входить до складу фосфогіпсу, можуть застосовуватися добавки, які утворюють сполуки, нерозчинні в ґрунті [78].

Однак фосфогіпс у тому вигляді, в якому він надходить у відвал (без нейтралізації), для внесення в родючий ґрунт не використовується через високу кислотність і незадовільні фізико-хімічні й товарні властивості.

Відомий процес перероблення фосфогіпсу на комплексне добриво [79], що передбачає оброблення вихідного фосфогіпсу фосфатним розчином, фільтрацію і сушіння готового продукту, причому процес проводять двома стадіям: на першій стадії попередньо прожарений фосфогіпс обробляють лужним карбонатомісним реагентом до рН 9–10, а на другій стадії отриману

карбонатну пульпу змішують із напівпродуктом виробництва ЕФК – промивними водами – до рН 5,4-6. Такий спосіб перероблення фосфогіпсу дозволяє отримувати комплексне  $KPCaS$ –мінеральне добриво та дикальцію фосфат.

Відомий інший спосіб комплексного перероблення фосфогіпсу на добрива, що передбачає готування розчину амонію карбонату, конверсію фосфогіпсу розчином амонію карбонату за реакцією обмінного розкладання солей:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O_{ТВ} + (NH_4)_2CO_3)_{р-н} = CaCO_3_{ТВ} + (NH_4)_2SO_4_{р-н} + 2H_2O_{р-н}$ , розділення одержаної в результаті конверсії суспензії на фільтрі на розчин амонію сульфату, який випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого амонію сульфату, та карбонатний залишок, що змішують із плавом аміачної селітри, гранулюють і сушать суміш [80].

Однак обидва способи мають ряд недоліків. А саме: технологічну складність процесу реалізації та утворення стоків, що потребують нейтралізації.

Л. Ф. Мельниковим пропонує конверсію фосфогіпсу, переведення його в розчинний стан та одержання нового орґано-мінерального добрива – фосгумелу з різним умістом у ньому нітрогену, фосфору, сульфору, кальцію [81].

У практиці агрономії фосфогіпс може ефективно використовуватися для меліорації кислих ґрунтів (разом із вапном); для меліорації солонців (при розсоленні ґрунтів); як удобрювальні меліоранти (в 1 т фосфогіпсу міститься близько 10 кг фосфориту); для компостування з біопрепаратами й орґанічними добривами. Як зазначено у [82 ,83], використання фосфогіпсу для гіпсування й вапнування ґрунтів за ефективністю не поступається використанню природного сиромолотого гіпсу.

Відомі спосіб оброблення гною фосфогіпсом із метою припинення втрат аміачного азоту [84] 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 [68].

Відомі способи [85] отримання з фосфогіпсу кальцій-фосфорної добавки, що застосовується в практиці тваринництва – кормового дикальцію фосфату (преципітату) – методом перероблення ЕФК. 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. А 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 [86]. Крім того, при використанні фосфогіпсу для внесення в ґрунт може мати місце посилення вертикальної й горизонтальної міграції ВМ, що так само необхідно враховувати при його дозуванні [87, 88].

### **1.3.3 Альтернативні рішення щодо утилізації фосфогіпсу**

Досить новим серед відомих напрямків перероблення та утилізації фосфогіпсу є його використання в технологіях захисту НС.

Обґрунтована доцільність створення рентгенозахисних конструкцій із композиційного матеріалу на основі фосфогіпсу. Однак потрібні подальші дослідження механізмів впливу композиційних матеріалів на основі



фосфогіпсових в'язучих на ефективність захисту від рентгенівського й гамма–випромінювань [89].

У ряді праць [90,91] досліджена можливість використання фосфогіпсу для рекультивації забруднених ґрунтів (після нафтового забруднення, для рекультивації ґрунтів, забруднених мазутом).

Відомий спосіб для рекультивації ґрунтів, забруднених нафтою, або ґрунтів у районі ліквідації нафтових забруднень, який характеризується тим, що забруднений ґрунт не вивозиться, а в ґрунт вносяться меліоранти на основі суміші з фосфогіпсу, піску, перегною й мінеральних добрив з азоту, фосфору й калію з подальшим оранням і засіванням сільськогосподарських культур.

Норма внесення меліорантів визначається з урахуванням розлитої нафти, агрономічного оцінювання ґрунту до розливу, тривалості знаходження нафти на поверхні ґрунту.

При внесенні фосфогіпсу та його перемішуванні з ґрунтом відбуваються реакції, що проходять в основному в кислому середовищі: перетворення фракцій нафти з руйнуванням фракційного ланцюжка й виділенням газу, включаючи сірководень, а також вуглекислий газ.

При механічному впливі (орання й внесення фосфогіпсу) відбувається перемішування шарів. При цьому ґрунтові частинки, насичені фракціями нафти, будуть взаємодіяти з неушкодженими нафтою ґрунтовими частинками, знімаючи тиск забруднення на субстрат. При збереженні кислої реакції буде відбуватися подальший розпад органічної складової нафти. Крім того, відбудеться врівноважування окисно-відновного потенціалу, й реакція ґрунтового дихання буде відновлена. Поглинання ґрунтом  $\text{CO}_2$  і тим самим отруєння ним будуть зменшені [90].

Існує можливість використання фосфогіпсу під час рекультивації бурових шламів, що накопичуються й зберігаються безпосередньо на території бурового майданчика.

Буровий шлам характеризується несприятливими хімічними властивостями: у вологому стані набухає, стає грузлим і липким, у сухому стані відрізняється злитістю й твердістю, що обумовлено вмістом Na у поглинальному комплексі. Також буровий шлам має високу лужність, рН його середовища становить 8,68–9,10, що згубно діє на рослини.

Для поліпшення фізико-хімічних властивостей бурового шлану необхідно витіснити поглинений натрій кальцієм, для цього застосовують коагулянти, серед яких досить перспективним є використання фосфогіпсу. Це обумовлено тим, що фосфогіпс, який є відходом, набагато дешевший від гіпсу, має більш високу розчинність, а наявність у ньому водорозчинного фосфору підсилює меліоративний ефект [91,92].

Обґрунтована можливість використання біотехнологічних методів очищення бурових стічних вод, що ґрунтується на біодеструкції органічних забруднювачів.

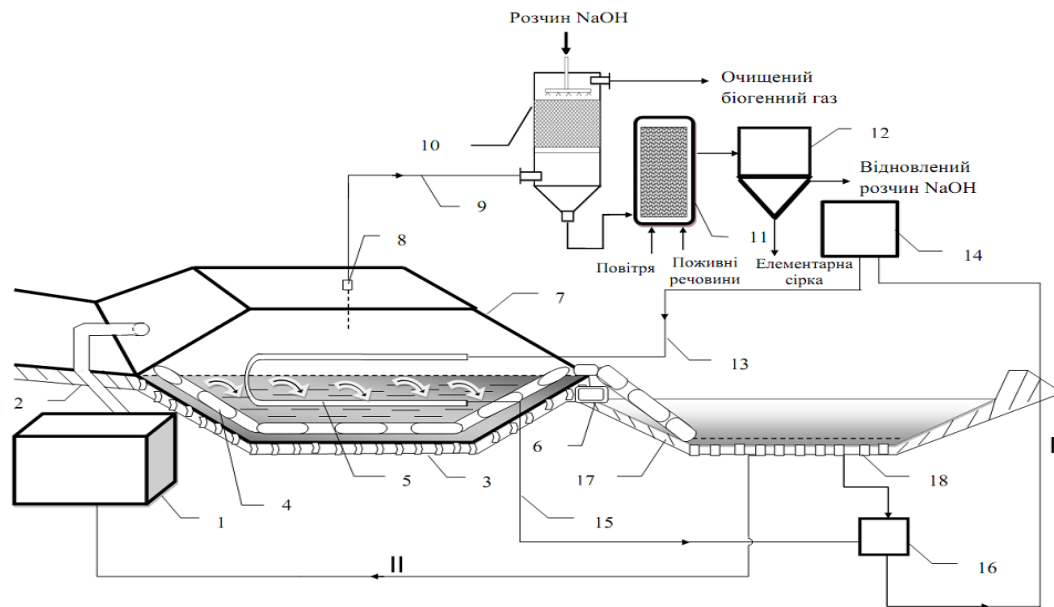
Ефективність очищення значною мірою залежить як від активності мікроорганізмів-деструкторів, так і від наявності в середовищі макро- і мікроелементів. Нестача одних із найбільш важливих елементів – фосфору й кальцію – є лімітуючим чинником процесу біоочищення бурових стічних вод, тому використання фосфогіпсу як дешевого джерела цих елементів є досить перспективним.

У праці [93] встановлено, що за три доби культивування в досліді з додаванням 1,0 % мас. фосфогіпсу ступінь біодеструкції карбоксиметилцелюлози та поліакриламід у бурових стічних водах була на 66,8 % вищою, ніж у контролі, і становив 99,8 %.

Однак цей спосіб потребує подальшого розроблення та удосконалення, адже його реалізація в промислових масштабах вимагає активації біологічної складової процесу з урахуванням усіх фізико-хімічних властивостей біодеградуємого матеріалу.

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

У праці [94] описано спосіб оброблення осадів стічних вод у системах анаеробної ферментації з осадженням ВМ у комплексну сульфідну фракцію за допомогою біогенного сірководню – продукту життєдіяльності сульфат-редукторів, де фосфогіпс є мінеральною добавкою для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури (рис. 1.9).



1 – накопичувальна місткість; 2 – трубопровід; 3 – анаеробний біореактор; 4 – скребковий транспортер; 5 – трубчастий теплообмінник; 6 – електропривід; 7 – полімерне покриття-купол; 8 – патрубок; 9 – газопровід; 10 – скруббер; 11 – біофільтр; 12 – відстійник.

Рисунок 1.9 – Принципова технологічна схема біосульфідного знешкодження осадів стічних вод

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

## **1.4 Обґрунтування доцільності використання фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря**

### **1.4.1 Проблематика розвитку екологічно безпечних технологічних рішень у системі захисту атмосферного повітря**

Одними зі сполук, що наявні в газових викидах та сприяють підвищенню рівня екологічної небезпеки в регіоні, є сполуки сірки – оксиди сірки та сірководень. Основними джерелами викидів сірководню в атмосферу є промислові підприємства з виробництва целюлози, віскозного волокна, деревоволокнистих плит, підприємства хімічної, харчової, металургійної промисловостей. До сірковмісних газів відносять усі гази нафтопереробки (крекінгу, реформінгу, гідроочищення тощо), генераторний, сланцевого перероблення, коксовий і природний. Сірководень наявний також і в біогазі, що утворюється в процесі анаеробного зброджування органічних відходів.

Газові викиди підприємств, що містять сполуки сірки, повинні бути очищені, перш ніж їх можна буде випустити в атмосферу. Щодо біогазу, то перед застосуванням в енергетичних цілях його також необхідно очищувати від домішок, зокрема й сірковмісних.

Вимоги до ступеня очищення газу від сірководню є різними залежно від джерела газу та майбутнього використання. Для природного та інших газів, призначених для транспортування магістральними газопроводами і побутових потреб, гранично допустимий вміст  $\text{H}_2\text{S}$  становить  $0,02 \text{ г/м}^3$ , у газі для виробництва звичайної металургійної сталі допускається  $2\text{--}3 \text{ г/м}^3$ , а для хімічного синтезу – від 1 до  $60 \text{ г/м}^3$ . ГДК в робочій зоні становить  $10 \text{ г/м}^3$ , а за наявності вуглеводнів –  $3 \text{ г/м}^3$ . ГДК в атмосферному повітрі населених місць становить  $0,008 \text{ г/м}^3$  [95].

Вилучення сірководню та сірчаноорганічних сполук знижує викиди в атмосферу сульфуру діоксиду, що утворюється на окиснювальних стадіях

хімічного процесу. Крім того, сірководень, вилучений із газів, виділяється у вигляді елементарної сірки або концентрованого газу, які каталітично переробляються на сульфатну кислоту та елементарну сірку.

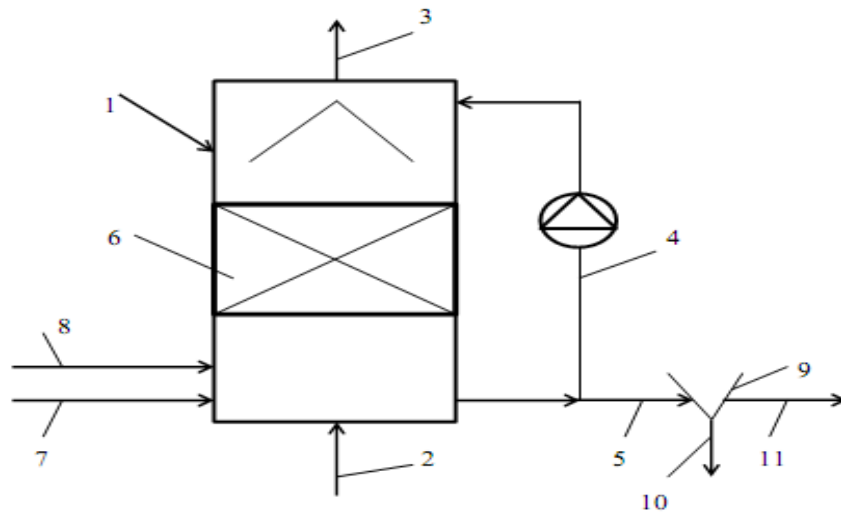
На практиці для очищення газових потоків від сполук сірки широко використовують сорбційні методи, що дозволяють повністю автоматизувати замкнений цикл. Недоліками адсорбційних методів є вторинне забруднення газу парами сорбенту, практична неможливість проведення неперервного очищення, висока вартість регенерації адсорбентів, а також зниження поглинальної здатності адсорбентів у процесі експлуатації [96, 97].

Спосіб очищення, що передбачає мембранне розділення, має досить високу ефективність видалення сполук сірки з газових потоків, але належить до найбільш капіталомістких методів. Тому на сьогодні все більшого поширення набувають методи біохімічного очищення газових потоків, зокрема методи, що ґрунтуються на процесах аеробного біологічного окиснення газоподібних забруднювальних речовин [98].

Біохімічний метод очищення газів ґрунтується на здатності мікроорганізмів руйнувати й перетворювати певні сполуки. При цьому речовини розкладаються під дією ферментів, що виділяються мікроорганізмами під впливом окремих сполук або груп речовин, наявних у газах. Біохімічний метод газоочищення найчастіше застосовують для очищення відвідних газів постійного складу, оскільки за частотої зміни складу мікроорганізми не встигають адаптуватися до нових речовин і виробляють недостатню кількість ферментів для їх розкладання, внаслідок цього біологічна система має слабку руйнівну здатність відносно шкідливих компонентів газів. Високий ефект газоочищення досягається за умови, якщо швидкість біохімічного окиснення вилучених речовин більша, ніж швидкість їх надходження з газової фази [99].

Відомий спосіб біологічного видалення сульфідів, за яким очищення газу відбувається після промивання водною промивною рідиною та

оброблення промивної рідини автотрофними сульфідокиснювальними бактеріями за присутності акцептора електронів та очищення промивної рідини для її повторного використання. Очищення та бактеріальне оброблення проводять у тому самому реакторі, а як акцептор електронів використовують нітрат. Спосіб [100], зокрема, використовується для десульфуризації природного газу за високого тиску (рис. 1.10).



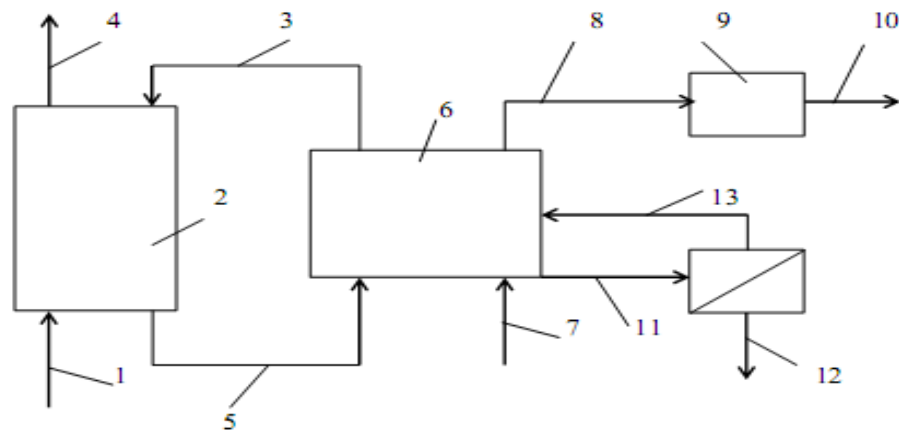
1 – скруббер/реактор; 2 – газ, що містить сульфід; 3 – очищений газ на виході; 4 – промивна рідина із вторинної сировини; 5 – злив надлишкової рідини у відстійник; 6 – матеріал завантаження скрубера для поліпшення контакту між газом і промивною рідиною; 7 – лінія підведення підживлювальної води, що містить поживні речовини й мікроелементи; 8 – лінія подачі нітрату (акцептора електронів); 9 – сепаратор, де суспензію сірки відокремлюють; 10 – видалення сірки; 11 – очищена рідина

Рисунок 1.10 – Реалізація процесу біохімічного очищення газу від сполук сірки

Основним недоліком вищенаведеного способу є робота системи в алкофільному режимі (при нейтральних та лужних значеннях рН промивної рідини, що обмежує його застосування лише для природного газу з низьким вмістом сірководню (до 100 ppm)). Окиснення сульфідів необхідно

контролювати таким чином, щоб основним продуктом була сірка, яку отримують замість сульфату. До того ж із підвищенням умісту сполук сірки в газовому потоці регулювання подачі кисню стає більш складним, і неминуче відбувається утворення сульфату, який потрібно додатково нейтралізувати, оскільки нейтрофільні сульфідокиснювальні бактерії знижують свою метаболічну активність, їх ріст пригнічується при зниженні значень рН, що впливає на ступінь видалення сполук сірки з газового потоку.

У праці [101] описано спосіб видалення сполук сірки з потоку газів, що передбачає контактування потоку газів із водним розчином, в якому розчинені сполуки сірки (рис. 1.11).



1 – біогаз, що містить  $H_2S$ ; 2 – скруббер; 3 – промивна рідина;  
 4 – очищений газ; 5 – промивна рідина, забруднена сульфідом; 6 – окисний реактор, де сульфат перетвориться в сірку бактеріями, присутніми у реакторі, і киснем; 7 – вентилятор; 8 – використане повітря; 9 – фільтр для очищення повітря; 10 – очищене повітря; 11 – сірчаний шлам (суспензія); 12 – сірка зі шламу може бути висушена й утилізована; 13 – видалений водяний розчин.

Рисунок 1.11 – Технологічна схема процесу біохімічного очищення біогазу

Окиснення сульфідокиснювальними бактеріями водного розчину, який містить сульфід, за наявності кисню в реакторі приводить до

окиснення сульфїду до елементарної сїрки. Далї вїдбуваються вїдокремлення елементарної сїрки вїд водного розчину та рециркуляцїя водного розчину на стадїю, де вїн контактує з потоком газїв. У цьому разї концентрацїю буферних сполук, таких як карбонат і/або бїкарбонат, і/або фосфат, у водному розчинї регулюють до значення вїд 20 до 2 000 моль/дм<sup>3</sup>. Значення рН водного розчину пїдтримують вїд 6,0 до 9,0 упродовж всього процесу і забезпечують утримання 0,1–50 г елементарної сїрки на 1 лїтр водного розчину пїсля вїддїлення елементарної сїрки [101].

Основним недолїком цього способу є вїдведення значної частини культури сульфїдоокиснювальних бактерїй з промивною водою, що знижує ефективнїсть очищення зї збїльшенням контактного часу. Крім того, при збїльшеннї концентрацїї сїрководню понад 150 ppm та концентрацїї сульфїду бїльше нїж 5 мг/л вїдбувається зниження ефективностї роботи системи щодо видалення сполук сїрки. Рекомендованї параметри роботи бїофїльтра знаходяться в дїапазонї рН 6,0–9,0, але бїльшїсть видїв сульфїдоокиснювальних бактерїй вїдносять до *Thiobacillus sp.*, що розвиваються в кислому середовищї. Варто зазначити, що в процесї автоселекцїї може формуватися ацидофїльна асоцїацїя мїкроорганїзмїв, чому сприяють бїохїмїчні реакцїї, якї вїдбуваються в окиснювальному реакторї, коли частково трансформується сульфїд у сульфатну кислоту.

#### **1.4.2 Екологїчні аспекти утилізацїї фосфогїпсу в технологїях захисту атмосферного повїтря**

Важливим напрямком розвитку технологїй захисту атмосферного повїтря є екологїчно безпечна інтенсифїкацїя бїологїчного очищення газових потокїв шляхом використання рїзних видїв матерїальних носїїв для закрїплення в просторї бїофїльтрїв активної бїомаси мїкроорганїзмїв і впровадження нових методїв сорбцїї їмобїлізованої бїомаси.



У біофільтрах та біоскруберах у процесі автоселекції на носії починає домінувати ацидофільна асоціація мікроорганізмів, що спричиняє утворення сульфатної кислоти; отже, в технологічному процесі значення рН різко змінюється з лужного на кисле. Це повинно враховуватися при підборі матеріалу носія для іммобілізації мікроорганізмів.

Як носій використовують поліуретан, гранульоване активоване вугілля, носій на основі неорганічного полімерного композита високопористої структури, завантаження з кислотостійкого сорбенту (лавсанових йоршів), Са-альгінат, кільця поліпропілену, торф, тирсу, пінополіуретан [102, 103].

Недоліки носіїв із природних матеріалів (активоване вугілля, тирса, торф) проявляються в тому, що агресивне середовище (рН = 4,0–5,0) впливає на їх сорбційні властивості, швидко руйнує їх, практично виключається можливість ефективної регенерації.

Синтетичні носії механічно більш стійкі, однак так само вимагають постійного підведення поживних речовин у реактор для підтримання метаболізму мікроорганізмів, що потребує додаткових витрат. При цьому дані носії є вторинними відходами і потребують подальшого перероблення після використання в системах біохімічного газоочищення, оскільки не зазнають біологічної деградації в природних екосистемах.

Фосфогіпс, накопичений великими об'ємами у відвалах, є причиною відчуження земель та забруднення прилеглих екосистем. Хімічний склад середніх проб фосфогіпсу (табл. А.1) і перелік елементів, необхідних бактеріальній клітині для життєдіяльності, свідчать, що фосфогіпс, внесений у середовище життєдіяльності мікроорганізмів, може бути в ролі додатковим джерелом живлення мікроорганізмів ті здатний стимулювати метаболічні процеси бактеріальної клітини (табл. А.2).

Отже, фосфогіпс можна розглядати як кислотостійкий мінеральний носій, що додатково є джерелом макро- і мікроелементів для розвитку необхідних еколого-трофічних груп бактерій [104, 105].

Таким чином, фосфогіпс екологічно доцільно використовувати у технологіях захисту атмосферного повітря як мінеральне завантаження нового типу для закріплення й розвитку необхідних еколого-трофічних груп бактерій при очищенні різних середовищ. Крім того, необхідно зауважити, що найбільш перспективним є використання відвального фосфогіпсу, який має на порядок нижчий вміст шкідливих домішок для мікроорганізмів (наприклад, сполук фтору), ніж свіжий фосфогіпс, і також потребує утилізації для вирішення проблеми відчуження ґрунтів із функціонуючих екосистем.

### **Постановка завдань досліджень**

На сьогодні залишаються не вирішеними проблем утворення, зберігання та фактичної утилізації накопичених у довкіллі відвалів фосфогіпсу. Існуючі відвали є причиною забруднення атмосфери, ґрунтових вод, ґрунтів, рослинності прилеглих територій, впливаючи на оточуючі території, зокрема й сільськогосподарського призначення. Але цей відхід має корисні фізико-хімічні та біохімічні властивості, що дозволяє розширити сферу його екологічно безпечного застосування.

Перспективним напрямом утилізації фосфогіпсу є використання його в технологіях захисту компонентів навколишнього природного середовища шляхом упровадження в процеси біохімічного очищення як іммобілізаційного мінерального матеріалу для розвитку бактеріальної культури, зокрема у системах біодесульфуризації газових потоків.

Основною метою роботи є зниження рівня техногенного навантаження на довкілля шляхом розроблення екологічно безпечної технології утилізації фосфогіпсу в технологічних системах захисту атмосферного повітря.

Відповідно до поставленої мети були сформульовані такі завдання дослідження:

провести аналіз техногенного впливу на екосистему процесу утворення та зберігання фосфогіпсу;

на підставі вивчення складу, властивостей і методів оброблення фосфогіпсу науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу їх утилізації;

дослідити еколого-гігієнічні та біохімічні зміни у масиві відвального фосфогіпсу та обґрунтувати доцільність його використання в технологіях захисту атмосферного повітря;

визначити необхідні рівні фізико-хімічних параметрів процесу оброблення фосфогіпсу для отримання модифікованих гранул із високою біохімічною активністю, що відповідає максимальному приросту матриксу тіобактерій на їх поверхні при очищенні газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря;

визначити оптимальні фізико-хімічні параметри проведення процесу газоочищення та утворення біосірки в системі біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;

здійснити математичне моделювання кінетики очищення газових потоків у системі біодесульфуризації з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря;

– здійснити проектування технологічної схеми утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря на принципах екологічної безпеки;

– на підставі проведених досліджень розробити інженерну методику розрахунку устаткування.

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТА ТА ОПИС МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Характеристика об'єкта і предмета дослідження

Об'єктом дослідження в роботі є вплив відвалів фосфогіпсу на навколишнє середовище.

Для Сумської області з усіх видів відходів за рахунок багатотоннажності найгостріше постає питання зберігання та утилізації фосфогіпсу, що утворювався на ПАТ «Сумхімпром» кількістю близько 100 тис. тонн щорічно [106].

Негативний вплив експлуатації відвалів і насамперед, свіжої черги фосфогіпсу може проявлятися у відчуженні нових земель, забрудненні прилеглих територій, трансформації природного ландшафту (рис. 2.1).



Рисунок 2. 1 – Основні напрямки впливу відвалу фосфогіпсу на навколишнє середовище

Усі вище перелічені фактори можуть призводити до формування складної екологічної обстановки в регіоні.

Предметом дослідження є процес утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря.

Для проведення експериментальних досліджень були розроблені відповідні методики досліджень, лабораторні установки й виконані серії експериментів процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу, досліджені способи оптимізації та підвищення ефективності процесу біохімічного газоочищення при використанні як мінерального носія модифікованих гранул фосфогіпсу.

В основу розроблення екологічно безпечної технології утилізації фосфогіпсу було покладено такі принципи:

1 Підвищення ефективності технологічних рішень для захисту атмосферного повітря від шкідливих викидів сірковмісних газових сполук шляхом оптимізації біохімічного очищення газових потоків при використанні в технологічній системі мінерального носія на основі фосфогіпсу.

2 Можливість використання як мінерального носія фосфогіпсу для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних (сіркоокиснювальних) груп бактерій.

3 Маловідхідність. Можливість рециклінгу речовинних потоків у системі. Утилізація утворених вторинних побічних продуктів у сільськогосподарському виробництві (як сірковмісного добрива чи фунгіциду).

## **2.2 Комплексна еколого-гігієнічна характеристика об'єкта дослідження**

*Методика проведення польових досліджень території складування фосфогіпсу.* Використання польових методів дозволяє визначити будову

відвалу фосфогіпсу – межі розміщення зон поширення порід, висоту терас, площу відвалу, оцінити параметри його просторового розміщення в природному ландшафті й можливі напрямки впливу на природні об'єкти та населені пункти.

Лабораторні методи орієнтовані на встановлення закономірностей зміни властивостей фосфогіпсу залежно від різних факторів, що визначають його фізико-хімічні характеристики: елементний склад, хімічно-мінералогічний склад, рН. Крім того, були проведені лабораторні дослідження проб ґрунту для аналізу міграції ВМ із фосфогіпсу в НС.

Рентгенодифракційні дослідження структури матеріалу були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 на базі СумДУ. Чутливість вимірів перебуває на рівні 0,1 %. При знятті зразка структури матеріалу використовували випромінювання  $\text{CuK}$  (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Брегом – Brentano  $\theta-2\theta$  ( $2\theta$  – брегівський кут). Значення струму й напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА та 40 кВ. Зняття зразків проводили в режимі безперервної реєстрації (швидкість  $1^\circ/60$  с), діапазон кутів  $2\theta$  від 15 до  $105^\circ$ .

Поелементний аналіз проб був проведений на рентгено-флуоресцентному аналізаторі Elvax (Україна) на базі СумДУ. Точність визначення масових часток металів у сплавах 0,1–0,3 %. Межі виявлення домішок ВМ у легкій матриці не менше ніж 10 ppm.

Вимірювання рН водних витяжок зразків фосфогіпсу й ґрунтів проводили в лабораторних умовах за допомогою іонометра рХ-150 МІ (Білорусь) з електродом скляним комбінованим «ЕКС-10603».

Проби фосфогіпсу відбирали з відвалу та прилеглих до нього територій за стандартною методикою [107–109] (додаток Б). Були визначені точки відбору проб на території відвалу і на прилеглих територіях, що вміщують санітарно-захисну зону відвалу, та за її межами. Проби фосфогіпсу були взяті з різних боків відвалу з кожного ярусу тераси. Відібрані у такий спосіб

зразки відрізнялися за періодом складування й глибиною залягання. На рекультивованих схилах зразки фосфогіпсів брали під шаром попередньо розкритого ґрунту.

Зразки ґрунтів були взяті навколо відвалу до відстані від відвалу 200 м через рівні проміжки відстані 50 м один від одного, а також за профілем ґрунту до ґрунтоутворювальної породи через кожні 10 см. Зразки проб після відбирання були висушені за стандартних умов (750,06 мм рт. ст., температура 298 К), розтерті на порошок.

*Еколого-гігієнічне оцінювання впливу відвалів фосфогіпсу на ґрунти прилеглих територій та рослинні угруповання.* На сьогодні на території Сумської області розміщено два відвали фосфогіпсів. Перший вже вийшов з експлуатації і містить фосфогіпси з апатитового концентрату, другий – функціонуючий – складається з фосфогіпсу, що утворювався при використанні різної за походженням сировини, зокрема з різних фосфоритів. Із цих відвалів більший екодеструктивний вплив здійснює діючий фосфогіпсовий відвал ПАТ «Сумхімпром», що був організований на місці природного яру – Глибокий Яр – глибиною близько 40 м. Площа відвалу становить 492 м<sup>2</sup> із санітарно-захисною зоною 637 м<sup>2</sup>, периметр – близько 1 900 м, більша частина відвального фосфогіпсу законсервована суглинистим субстратом і з західної сторони утворює 4 тераси. Для захисту від стоків поряд із відвалом із північно-західної сторони споруджена захисна водойма – акумулятор. Нова черга відходів утворює верхню фосфогіпсову платформу (рис. В.3).

Складений у відвали фосфогіпс містить певну кількість зв'язаної й вільної води. Частина вільної води в процесі гідратації складованого фосфогіпсу йде на хіміко-мінералогічну трансформацію напівгідратів у дигідрати. Частково волога разом з атмосферними опадами, що інфільтруються в нижні шари тіла фосфогіпсу, утворює техногенний водоносний горизонт. Під час взаємодії з водою фосфогіпси змінюють свій

стан і властивості, що впливає на процес акумуляції й міграції сполук, як у самому відвалі, так і в компонентах природного середовища.

У водонасичених масивах у міру зростання ущільнювального навантаження при накопиченні свіжосформованого масиву фосфогіпсу відбуваються тривалий процес ущільнення й деформації зі структурним перерозподілом матеріалу, його руйнування й утворення нових структурних зв'язків. Ці фізико-хімічні процеси важливі під час організації подальшого перероблення фосфогіпсу та розроблення відповідних технологічних рішень для зниження рівня техногенного навантаження на НС від відвалів.

Дамба відвалу споруджувалася з природного глинистого ґрунту, потім нарощувалася за рахунок сухого фосфогіпсу бульдозерами, утворюючи своєрідні тераси. Ґрунт під відвалом захищений протифільтраційним екраном із глинистою основою з подальшим засипанням та утрамбовуванням піском.

На більшій площі території навколо відвалу фосфогіпсу природно сформувався тип сірих лісових ґрунтів. Ці ґрунти характеризуються кислим значенням рН – у середньому від 5,8 до 6,5 одиниць, замаскованістю перехідних горизонтів за профілем ґрунту, слабовираженим елювіальним і добре вираженим ілювіальним горизонтом буро-коричневого кольору.

Груповий склад гумусу цих ґрунтів характеризується незначною перевагою гумінових кислот, насиченістю основами – 18-30 мг – екв. на 100 г ґрунту; в ілювіальному горизонті ємність поглинання помітно збільшується. Ілювіальний горизонт досить щільний, в основному горіхоподібно-призматичної структури.

За санітарно-захисною зоною відвалу розміщуються сільськогосподарські угіддя, де верхні горизонти ґрунтів, насамперед гумусово-акумулятивні та частина елювіального, підлягають оранню.

Істотним фактором, що визначає поведінку хімічних елементів у сірих лісових ґрунтах, є наявність кислих легкокорозивних у воді фульвокислот, що обумовлюють процеси інтенсивного вимивання і ґрунтового профілю



багатьох мікроелементів – Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Sr, V, зокрема й ВМ. [7]. В основній фазі спектра ґрунтових проб містяться: оксид кремнію  $\text{SiO}_2$ , сполуки алюмосилікатів типу  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , оксид заліза  $\text{FeO}$  (додаток Г.1).

Проведений дифрактометричний аналіз цих ґрунтів виявив наявність різних за структурою сполук (оксиди, сульфати, фосфати, карбонати), зокрема й таких, що містять ВМ, передусім – Zn, Cd, Pb, про що також свідчить елементний аналіз проб ґрунтів, наведений у таблиці 2.1 та додатку Д.

Таблиця 2.1 – Вміст деяких елементів у зразках ґрунту, відібраних на прилеглих до відвалу територіях (значення для валових форм)

| Хімічний елемент | Ґрунтові проби мкг/кг            |                  |                                  | ГДК (з урахуванням фону), мкг/кг |
|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                  | сільськогосподарська ділянка № 1 | лісова ділянка   | сільськогосподарська ділянка № 2 |                                  |
| 1                | 2                                | 3                | 4                                | 5                                |
| Al               | $53 \cdot 10^6$                  | $54 \cdot 10^6$  | $50 \cdot 10^6$                  | Не нормується                    |
| Si               | $230 \cdot 10^6$                 | $190 \cdot 10^6$ | $230 \cdot 10^6$                 | Не нормується                    |
| P                | 204                              | 120              | 157                              | 200*                             |
| S                | 401                              | 403              | 200                              | 160*                             |
| K                | $32 \cdot 10^6$                  | $31 \cdot 10^6$  | $31 \cdot 10^6$                  | Не нормується                    |
| Ca               | $25 \cdot 10^6$                  | $16 \cdot 10^6$  | $35 \cdot 10^6$                  | Не нормується                    |
| Ti               | 102                              | 90               | 147                              | Не нормується                    |
| Mn               | 500                              | 650              | 900                              | 60–700**, 1500*                  |
| Fe               | $35 \cdot 10^5$                  | $28 \cdot 10^5$  | $26 \cdot 10^5$                  | Не нормується                    |
| Zn               | 12                               | 10               | 18                               | 23**                             |
| Cd               | 0,26                             | 0,18             | 0,20                             | 1–2**                            |
| Sr               | 103                              | 515              | 293                              | –                                |

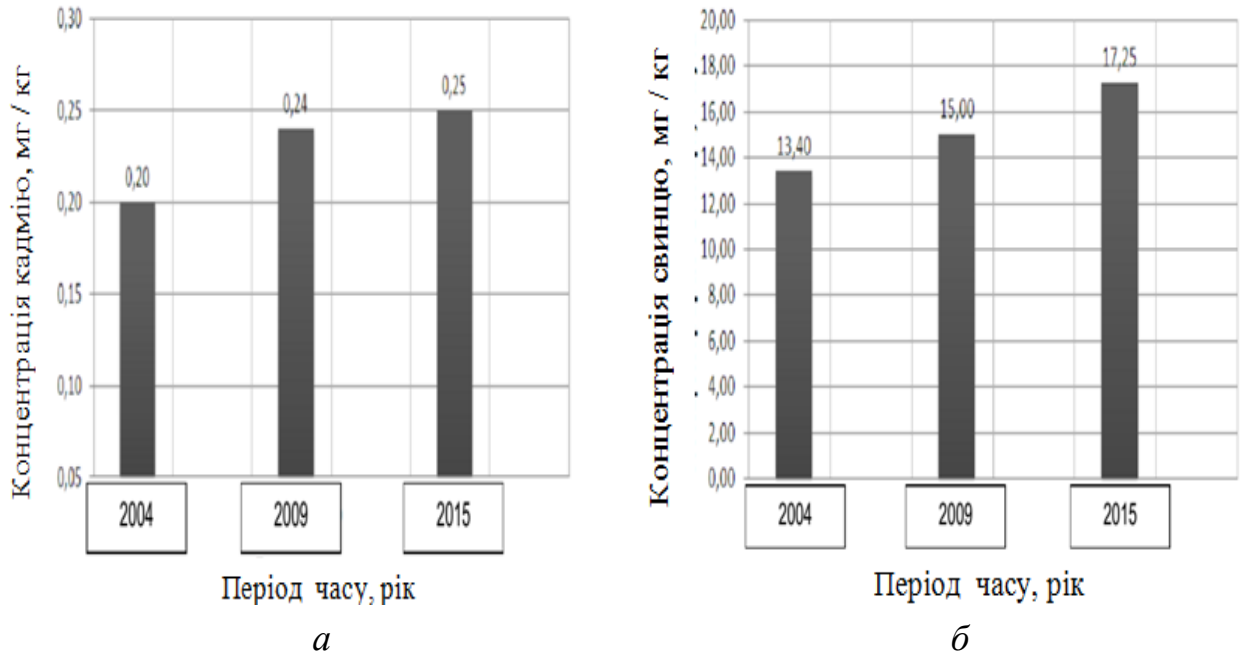
| 1   | 2     | 3     | 4     | 5             |
|---|-------|-------|-------|---------------|
| Y   | 100   | 101   | 101   | Не нормується |
| Zr  | 205   | 114   | 228   | Не нормується |
| Pb  | 17,25 | 16,20 | 16,26 | 6**, 32,0*    |
| * - Значення для валової форми, ** - Значення для рухомої форми (СанПіН 42-128-4433-87) |       |       |       |               |

Сполуки ВМ концентруються у верхньому шарі ґрунтів, переважно в оксидній формі, але також трапляються сульфатна, карбонатна, гідрофосфатна форми металів. Крім того, можливі перетворення в мінеральній частині ґрунтів унаслідок реакції обмінного включення в структуру основної фази оксидів ВМ.

Дослідження вмісту ВМ у ґрунтах у районі відвалу фосфогіпсу проводили в різний час (упродовж 11 років) на лабораторній базі СумДУ [7, 110, 111], що дає можливість оцінити динаміку зміни концентрації ВМ за багаторічний період.

У Сумській області фонові концентрації 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 [112]. У гумусовому й ілювіальному горизонтах концентрація ВМ виявилася вищою від фонові, що свідчить про забруднення ВМ ґрунтів району відвалу фосфогіпсу. При цьому було встановлено, що найбільше міститься кадмію й свинцю, які в процесі тривалого зберігання на відкритих площах відвалів мігрують із фосфогіпсу в ґрунт і таким способом найбільше впливають на екологічний стан навколишнього середовища.

На рисунку 2.2 подані дані динаміки зміни валового вмісту свинцю й кадмію в ґрунті (у верхньому шарі) поблизу відвалу (відстань 100 м) за періодами їх моніторингу.



а – вміст кадмію; б – вміст свинцю

Рисунок 2.2 – Динаміка зміни валового вмісту ВМ у ґрунті (у верхньому шарі) поблизу відвалу фосфогіпсу

Отже, в результаті порівняння значень концентрацій ВМ за роками моніторингу не було виявлено перевищення ГДК за вмістом свинцю й кадмію в ґрунтах відвалу фосфогіпсів.

Однак установлені акумулювання Рв у ґрунті й збільшення його концентрації з наближенням до рівня, який дорівнює ГДК, що свідчить про збільшення техногенного навантаження на НС від відвалів фосфогіпсу. Так, у точках відбору проб на відстанях до 200 м у півн.-зах. – півд.-сх., до 150 м – у півд.-зах. і 100 м – у півн.-схід. напрямках від відвалу концентрація свинцю в гумусово-акумулятивному горизонті (до 0,2 м) виявилася вищою від фонові й становила від 15 до 19,6 мг/кг, що пояснюється специфічною адсорбцією металу на гумусових частках [7].

Вміст кадмію в ґрунті не перевищує значення ГДК у районі відвалу фосфогіпсів і становить від 0,24 до 0,26 мг/кг (рис. 2.2).

### **2.3 Визначення екологічних властивостей відвального фосфогіпсу та обґрунтування еколого-біохімічних процесів його впливу на біотичну складову навколишнього середовища**

Свіжий дигідратний фосфогіпс являє собою частково скомкований сіро-білий тонкодисперсний порошок, що містить 35–40 мас. % загальної вологи. Він має схильність до утворення грудок, в умовах тривалого зберігання злежується. Фосфогіпс проявляє тиксотропні властивості, тобто здатний розріджуватися при механічних впливах (вібрації, перемішуванні, струшуванні) [7].

При потраплянні у відвал фосфогіпс зазнає змін і трансформацій. Так, на початковій стадії переважають процеси дегідратації та фізико-хімічного ущільнення, що спричиняє формування більш щільного осаду, якому властиві цементаційні зв'язки. При цьому вологість фосфогіпсу знижується і змінюється в широких межах від 12 до 30 % залежно від тривалості складування та рівня тераси.

Дигідратний фосфогіпс по суті є механічно зруйнованою гірською породою, що оброблена сірчаною кислотою з додаванням після екстракції  $P_2O_5$  вапняного розчину; відрізняється значним умістом 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. В агрегатному складі фосфогіпсу переважають частинки розміром 0,15–0,20 мм (від 65–70 %).

Фосфогіпс можна визначити як мінеральну дисперсну систему. Відносно висока дисперсність фосфогіпсу визначається специфічністю його фізичного стану у вигляді суміші тонко розмелених частинок колоїдної речовини, розподілених в однорідному середовищі. Відповідно його 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. Для фосфогіпсу, що лежав у відвалі, залежно від тераси складування значення рН становили від 3,8 до 5,8 (рис. 2.3).

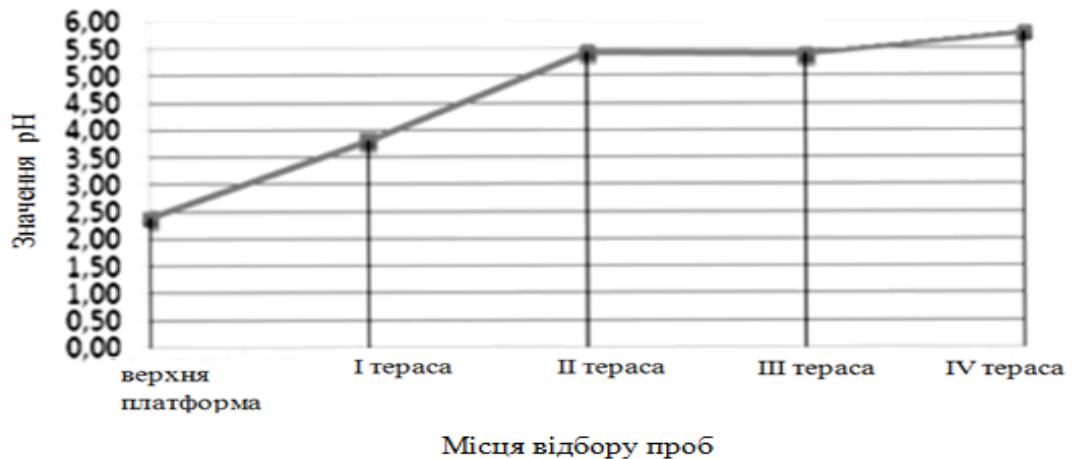


Рисунок 2.3– Значення рН водної витяжки зразків фосфогіпсу залежно від місця й часу перебування у відвалі

Так, значення рН водної витяжки гідровилученого фосфогіпсу за температури 297 К становили 2,3–2,8 для свіжого фосфогіпсу нової черги відвалу, взятого з верхньої частини платформи.

Хімічний склад фосфогіпсу залежить від виду фосфатної сировини (табл. А.1), способу виробництва й зберігання.

У таблиці 2.2. та додатку А (табл. А.2) наведений елементний склад проаналізованих зразків фосфогіпсу відповідно до терас масиву відвалу (рис.В.4).

У фосфогіпсі велика масова частка припадає на кальцій – в перерахунку на оксиди від 36 % (свіжий фосфогіпс із верхнього майданчика) до 30 % (фосфогіпс із IV тераси), також на сірку – від 39 % (у свіжому фосфогіпсі) до 34 % (у фосфогіпсі із IV тераси), на фосфат, що не розклався – від 1,3 % (фосфогіпс із IV тераси) до 3,0 % (свіжий фосфогіпс), домішки

силіцію – від 0,3 % (свіжий фосфогіпс) до 10 % (фосфогіпс з IV тераси), інші домішки (мікроелементи, ВМ тощо) становлять 0,25–0,30 %. Вміст окремих елементів у складі домішок, таких як залізо, силіцій, фтор, сильно коливається.

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

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

Розглянемо більш детально фізико-хімічні перетворення, що відбуваються у тілі масиву фосфогіпсового відвалу.

У процесі складування напівгідратний гіпс переходить у дигідратну форму, про що свідчить дифрактометричний аналіз фосфогіпсу, що зберігався у відвалі (із тераси III) (додаток Г.1) Так, в основній кристалічній фазі відвального фосфогіпсу визначені сполуки CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (дигідрат сульфату кальцію, гіпс) та ZnHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (гідроген фосфат гідрату цинку).

Елементний склад фосфогіпсу із різних терас відрізняється за складом домішок і залежить як від хімічного складу вихідної сировини, так і впливу на нього під час зберігання у відвалі природних факторів вивітрювання, особливо при збільшенні часу його зберігання. Треба зазначити, що на формування кожної тераси в середньому припадає 5–7 років.

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.

Кальцію сульфат у процесі кристалізації зв'язує у своїй структурі різні домішки (фосфор, фтор, РЗЕ, полуторні оксиди, ВМ). При цьому сполуки фтору в кількості 0,8–0,3 % наявні у свіжому відвальному фосфогіпсі і з першої тераси, що пояснюється невеликим періодом часу його знаходження у відвалі, через що фторовмісні речовини ще не встигають потрапити під вплив повітряно-пилової емісії або піддатися вимиванню.

У пробах відвального фосфогіпсу із нижніх терас наявність фтору не виявлено, що свідчить про його міграцію в НС, передусім у газоподібному стані в атмосферне повітря.

Необхідно зазначити, що включення до структури фосфогіпсів силіцію відбувається в процесі деформації та руйнування мінеральних компонентів у міру зростання ущільнювального навантаження від верхніх шарів. Так, його кількість збільшується на терасах, які вже пройшли рекультиваційну обробку, і збільшення кількості на кожній наступній терасі може пояснюватися 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 % мас. (свіжий фосфогіпс з верхньої платформи) до 0,0041 % мас. (фосфогіпс із IV тераси), на марган – від 0,001% мас. До 0,004 % мас., на цинк – від 0,02 % мас. до 0,06 % мас., на залізо – від 1,2 % мас. до 5,1 % мас. (табл. А.2).

Концентрування цих елементів та їх сполук збільшується зі збільшенням віку тераси, що також пов'язане з їхнім поступовим вимиванням із верхніх та вмиванням у нижні шари горизонтальним або вертикальним

стоком і відкладанням на нижній останній терасі або далі в ґрунті за рахунок більшого ущільнення та зменшення фільтраційної здатності субстрату.

Збільшення кількості сполук заліза може бути пов'язане як із вимиванням його із верхніх терас відвалу в нижні, так і з вимивання цих сполук із шарів ґрунту, що використовувався для рекультивації схилів відвалу, і розташованих над шаром фосфогіпсу.

За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу елементного складу проб фосфогіпсу були виявлені в його складі, крім основних складових S, P, Ca, також Al, Fe, Si, домішки ВМ – Zn, Pb, Cd, Cr, РЗЕ – Sr (додаток Г.1, Д.2).

Необхідно зазначити, що міграція ВМ є однією з основних проблем експлуатації відвалів фосфогіпсу. Рухливість ВМ пов'язана з їх можливістю гідролізуватися. У ґрунтах ВМ наявні у водорозчинній, іонообмінній і неміцно адсорбованій формі. Підвищена кислотність фосфогіпсу створює сприятливі умови для міграції більшості металів, зокрема й ВМ, 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 хлоровмісні комплекси, причому останні три навіть у нейтральному і слабколужному середовищі [7, 111].

Через шар субстрату, що вкриває фосфогіпс, основна маса хімічних сполук, зокрема й ВМ, можуть мігрувати в рослини. Відомо, що рослини здатні вибірково накопичувати елементи, тому між валовим вмістом ВМ у фосфогіпсових відходах, ґрунті та вмістом їх у рослинах суворої залежності виявлено не було.

На екстремальних субстратах, до яких належать і відвали фосфогіпсу (фактори, що лімітують швидкість сукцесії – кислотність субстрату, особливості техногенного рельєфу, висока концентрація певних хімічних елементів, непостійна доступність води, невелика протяжність за глибиною рекультивуемого субстрату), стадія утворення постійного різновидового



трав'янистого покриву з повною проекцією покриття субстрату триває не менше десяти років.

У результаті рекультивації поверхні насипів відвалу суглинистим ґрунтом від 20 до 40 см, який певною мірою, переміщується з мінеральними частинками фосфогіпсу, утворюється субстрат, що поступово підлягає заселенню живими організмами, передусім, мікроорганізмами та рослинами. Багато ризосферних мікроорганізмів розвивається біля корневих систем, оскільки саме тут створюються сприятливі умови для бактеріального живлення. Використовуючи кореневі виділення, мікроорганізми утворюють на їх поверхні мікроколонії, а в деяких місцях – майже суцільні біологічні плівки. Використовуючи як джерело їжі й енергетичного матеріалу метаболіти рослин, мікроорганізми активно розвиваються на коренях і поблизу їх та сприяють перетворенню й мобілізації речовин субстрату. Мікроорганізми здійснюють перетворення (окиснення, відновлення) ряду неорганічних сполук субстрату, включаючи і мінеральні частинки фосфогіпсу, переводячи їх компоненти у більш або менш засвоювану форму залежно від умов (рН, Eh).

На свіжих схилах відвалу рослинність відсутня, на схилах свіжорекультивованих суглинковим субстратом спостерігається мозаїчність рослинного покриву. На старих рекультивованих схилах відвалу домінує луково-трав'янисте угруповання рослин (додаток Е).

Аналізуючи можливість заселення живими організмами субстрату, що після рекультивації містить включення частинок фосфогіпсу, можна зробити висновок, що незважаючи на високу кислотність самого фосфогіпсу (від 2,5 до 5,3 залежно від віку складування у відвали) та кислотність субстрату (у межах 5,8–6,5), високий вміст кальцію в субстраті відвала здебільшого може нівелювати вплив низької кислотності, у той самий час кислотність у межах рН 5–6 дозволяє переводити фосфати в засвоювану для рослин форму, а надходженню азотистих сполук сприяють симбіотичні ризосферні

азотофіксуючі мікроорганізми. Також ризосферні організми допомагають рослинам поглинати з фосфогіпсу сполуки сірки, заліза, силіцію.

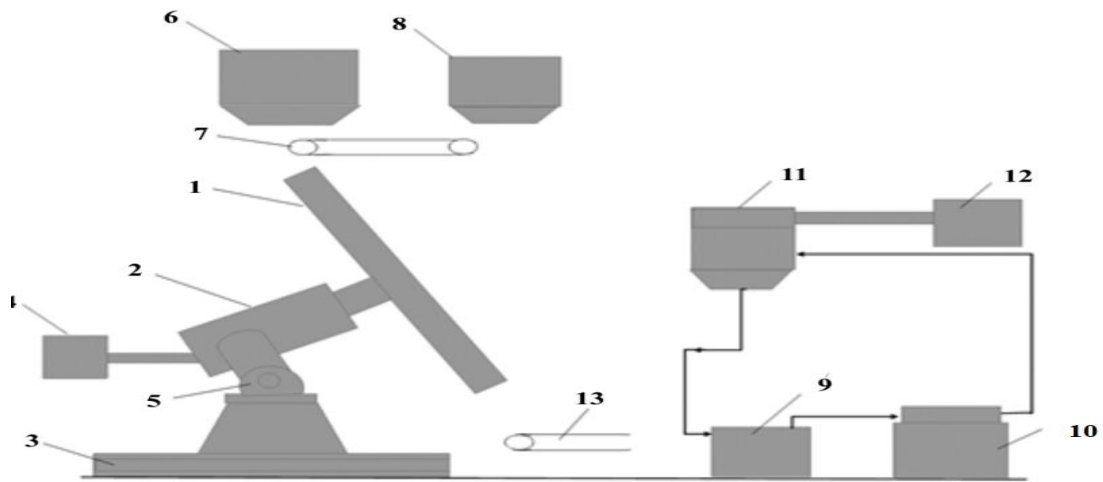
Таким чином, фосфогіпс (IV клас небезпеки) не містить високотоксичних речовин, що можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів у біофільтрі. Використання в технологіях захисту атмосферного повітря як мінерального носія відвального фосфогіпсу у процесі видалення сполук сірки із газів має істотні переваги.

Відповідно до аналізу зразків фосфогіпсу з різних рівнів терас масиву відвалу (додатки А, Д) можна визначити ряд його важливих еколого-біохімічних характеристик. Фосфогіпс є джерелом кальцію, фосфору, сірки і біофільних мікроелементів, які необхідні для росту й розвитку живих організмів, зокрема, і сульфідокиснювальних бактерій, а отже, підвищує їх метаболічну активність у процесі конверсії сульфідів газової суміші в елементарну сірку. При цьому низькі значення рН фосфогіпсу дозволяють екологічно безпечним чином стимулювати розвиток стійких ацидофільних асоціацій сіркоокиснювальних мікроорганізмів у системах біодесульфуризації.

## **2.4 Опис експериментальних установок. Методи дослідження**

### **2.4.1 Лабораторна експериментальна установка для проведення процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу**

Відібраний відвальний фосфогіпс, якщо його вологість перевищувала 12–16 %, попередньо висушували. Далі фосфогіпс переносили в установку окатування (обертний тарілчастий гранулятор) для формування гранул необхідного розміру та властивостей. Лабораторна установка, створена для вивчення оптимальних параметрів процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу, наведена на рис. 2.4.



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 – дисковий розпилювач; 12 – блок живлення; 13 – транспортер готових гранул.

Рисунок 2.4 – Схема установки окатування фосфогіпсу

Лабораторна установка з тарілчастим гранулятором (рис. 2.4.) складалася з обертової тарілки (1) з електродвигуном (2), що були закріплені на опорній рамі (3), і регулятора напруги (4), до якого підводився змінний струм напругою 220 В. Обертова тарілка (1) діаметром 250 мм і висотою бортів 65 мм була виготовлена з нержавіючої сталі. Швидкість обертання тарілки змінювали від 50 до 80 об/хв. Кут нахилу тарілки гранулятора регулювався за допомогою механізму для зміни кута нахилу тарілки (5).

Під час експериментів у періодичному режимі роботи обладнання вихідну наважку фосфогіпсу подавали з бункера (6) через транспортер (7) у обертову тарілку (1) установки окатування фосфогіпсу. Вапно з бункера (8) подавалося дозовано до транспортера (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 перебували в русі. Дисковий розпилювач (11)

з'єднувався з блоком живлення (12). Сформовані гранули одержували через транспортер готових гранул (13). Одержані при окатуванні гранули переносили в ексикатор для зміцнення ( $8-9 \text{ кг/см}^2$ ) та підсушування до вологості 10 %.

*Методи дослідження.* Ситовий аналіз передбачав підрахунок кількості гранул із визначеними розмірами та вимірювання масової частки різних фракцій гранул.

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

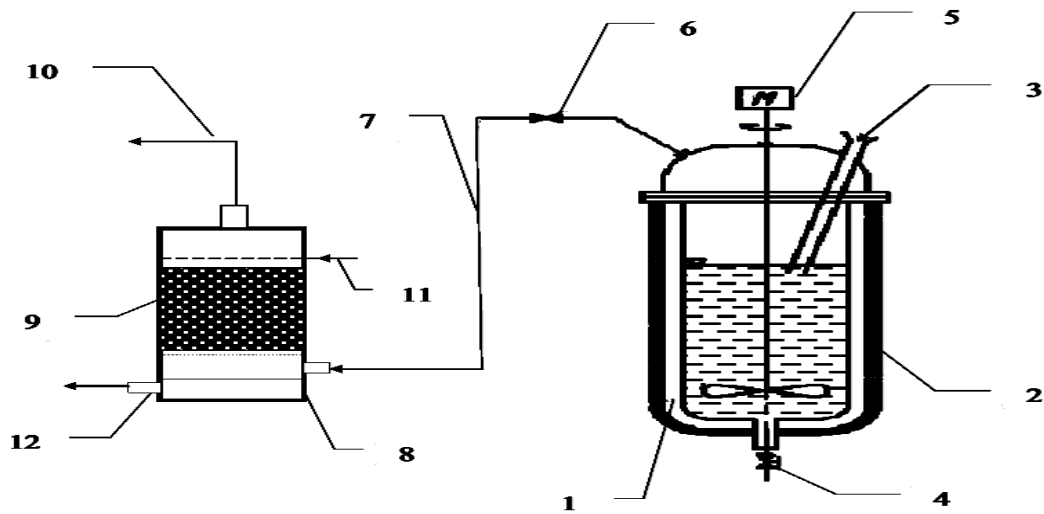
Міцність модифікованих гранул фосфогіпсу одного розміру, ( $\text{кг/см}^2$ ), визначали за зусиллям, яке необхідно прикласти для їх роздавлювання при стисненні [113]. При цьому брали середню величину, одержану в результаті 10 паралельних вимірювань.

#### **2.4.2 Лабораторні експериментальні установки для дослідження процесу утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря**

Для вивчення можливості використання модифікованих гранул фосфогіпсу як субстрату в біофільтрі було спроектовано й змонтовано дослідницький стенд та проведена серія експериментів для очищення біогазу. Вимірювання концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  на виході з колони проводили через регулярні проміжки часу (0,5; 1,0; 1,5 годин), також здійснювали контроль значень рН та концентрації сірководню в біогазі, що надходить до біофільтра [114].

Лабораторна експериментальна установка містила у собі два блоки – біореактор, у якому при використанні активного мулу відбувалися реакції анаеробного бродіння з утворенням біогазу, і біофільтр, в якому відбувалися

реакції десульфуризації за допомогою сіркоокиснювальних бактерій, виділених з активного мулу станції аерації міських очисних споруд (рис. 2.5).



1 – анаеробний біореактор; 2 – теплоізоляційна плівка; 3 – отвір для завантаження мулового осаду; 4 – порт для відведення маси мулового осаду; 5 – пристрій для перемішування; 6 – регулювальний клапан; 7 – відведення біогазу для очищення; 8 – корпус біофільтра; 9 – гранульоване завантаження з фосфогіпсу; 10 – очищений біогаз; 11 – підведення води для зрошування; 12 – видалення суспензії, що містить сірку.

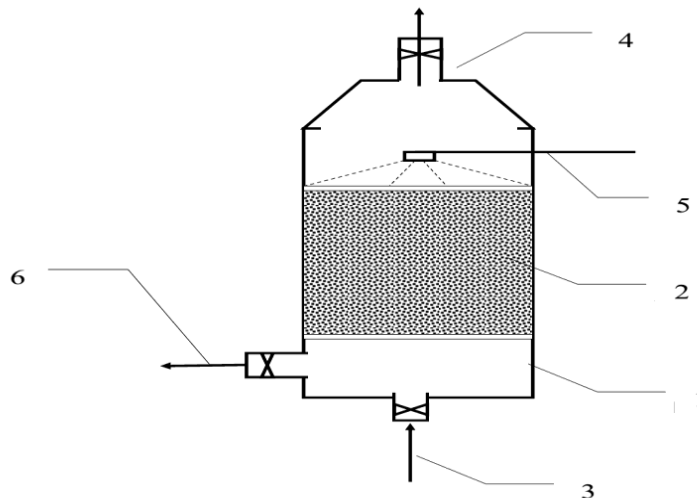
Рисунок 2.5 – Лабораторна експериментальна установка для очищення біогазу від сірковмісних сполук.

Анаеробний біореактор (1) являв собою циліндричну камеру з нержавіючої сталі, покриту теплоізоляційною плівкою (2). У верхній частині корпусу біореактора знаходився отвір для завантаження мулового осаду (3), а в нижній частині корпусу – отвір для розвантаження мулового осаду (4). Біореактор був оснащений пристроєм для перемішування (5). У верхній частині біореактора розміщувався патрубок із регулювальним штуцером (6) для відведення газової фази (7). Біофільтр-десульфуризатор (8) являв собою колону з оргскла об'ємом 2 дм<sup>3</sup>, в якому використовувалася біоплівка, закріплена на твердому носіїві з (9) для розділення й біодеградації

забруднювальних речовин (сірководню). При цьому як носій використовувалися модифіковані гранули дигідратного фосфогіпсу, попередньо інокульовані біомасою сульфідокиснювальних бактерій.

При дослідженні ступеня видалення сірководню біогаз із анаеробного біореактора подавали у нижню частину колони біофільтра через штуцер для біоочищення, потім очищений біогаз відводили через штуцер (10) у верхній частині колони біофільтра. В процесі очищення до біофільтра періодично подавали воду (11) для промивання носія з фосфогіпсу та виведення суспензії накопиченої біосірки як побічного продукту через штуцер у нижній частині колони біофільтра (12).

Для дослідження процесу застосування завантаження з фосфогіпсу у високонавантажених за сполуками сірки системах біодесульфуризації була розроблена друга лабораторна експериментальна установка, зображена на рис. 2.6.



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

Рисунок 2.6 – Лабораторна експериментальна установка для очищення газових потоків, високонавантажених за сполуками сірки

Лабораторні експерименти проводили в біофільтрі, що являв собою колону з оргскла (1) із гранульованим мінеральним завантаженням (2), виготовленим із дигідратного фосфогіпсу. Мінеральний носій попередньо інокулювали біомасою сульфідокиснювальних бактерій (*Thiobacillus sp.*), виділеною в накопичувальну культуру з активного мулу.

При дослідженні ступеня видалення сірководню газу суміш відомого складу (що містила від 10 до 30 %  $\text{H}_2\text{S}$  за об'ємом) нагнітали компресором у нижню частину колони через штуцер (3). У верхній частині колони був розміщений штуцер (4) для відведення газу, який пройшов очищення, і відбирання проб для аналізу. Для зрошування в біофільтрі використовували зрошувач спринклерний (5) для подачі водопровідної води.

Проводили вимірювання концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  на виході з біофільтра через регулярні проміжки часу (5, 10, 15 год.), також здійснювали контроль фізико-хімічних характеристик завантаження з фосфогіпсу (рН та вологість). Біогазоочищення проводили в мезофільному режимі (303 К).

Відбирання газових проб здійснювали у спеціальні пробовідбірні пакети з інертного пластику Teflon<sup>®</sup> (6) об'ємом  $1 \cdot 10^{-3}$  та  $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ .

Пробовідбірний пакет (об'ємом  $1 \text{ дм}^3$ ) продували тричі аналізованим газом. Пробу аналізували в день відбору. Градууювальну суміш відбирали також у пробовідбірні пакети, використовуючи триходовий кран, приєднаний до балона з перевірною газовою сумішшю (ПГС) (додаток Ж).

### 2.4.3 Методи дослідження

**Контроль рН** проводили за допомогою рН-метр іоніметра рХ-150 МІ (Білорусь) зі скляним комбінованим електродом «ЕКС-10603». Межа основної похибки приладу, що припускається,  $\pm 0,05$  одиниці рН. 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 кислого 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) [115]. Підготовку проб проводили за відповідною методикою [109, 110, 111].

**Вологість фосфогіпсу визначали за загальноприйнятою методикою гравіметричним методом [116] із висушуванням проби при 378 К. При цьому використовували ваги лабораторні рівноплечі моделі ВЛР-1 3-го класу з допустимою похибкою 10 мг, сушильну шафу ШС - 40, ексикатор та бюкси.**

**Дослідження структури зразків відвального фосфогіпсу та продукту обробки твердої фракції (біосірки) рентгенодифракційним методом.** Дослідження були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НВП «Буревісник», Санкт-Петербург, Росія) (додаток Г.1). Система автоматизації ДРОН-4-07 базується на мікропроцесорному контролері, що забезпечує керування гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК. Експериментальні результати передавалися безпосередньо до програмного пакету підтримання експерименту DifWin-1 (ТОВ «Еталон ПТЦ», Москва, Росія).

Для ідентифікації кристалічних фаз робили подальшу передачу даних із вищезазначеного пакета в програмний пакет Crys-tallographica Search-Match Oxford Cryosystems Ltd [117].

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

**Поелементний аналіз складу зразків відвального фосфогіпсу був проведений на рентгенофлуоресцентному аналізаторі Elvax на базі СумДУ.** Цей прилад призначений для експресного якісного й кількісного аналізу складу металевих сплавів, порошоків, рідин, відкладень на фільтрувальних елементах, біопроб, продуктів харчування на вміст хімічних елементів від



Mg (атомний номер  $Z = 12$ ) до U ( $Z = 92$ ) у широкому діапазоні концентрацій. Точність визначення масових часток металів у сплавах 0,1–0,3 %. Межі виявлення домішок ВМ у легкій матриці не менше 10 ppm. Усі вимірювання були проведені на висушених за н.у. і розтертих порошкових зразках у кюветах об'ємом 30 см<sup>3</sup> (додаток Д 1).

**Дослідження рухомих форм ВМ методом атомно-абсорбційного аналізу.** Для приготування витяжки з повітряно-сухих зразків ґрунту був використаний ацетатно-амонійний буферний розчин із рН = 4,8 (додаток Д). Цей екстрагент прийнятий агрохімічною службою для вилучення доступних рослинам мікроелементів та використовується для оцінювання забезпеченості ґрунтів цими елементами.

Отримані розчини були проаналізовані на спектрофотометрі С115-М1 (ВАТ «СЕЛМІ», Україна) з електротермічним атомізатором (додаток З).

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

Було використано три послідовно під'єднані колонки: попередня PLOT колонка із сорбентом «Poraplot Q»; баластова колонка із сорбентом «Хроматон N-AW-DMCS»; HP-PLOT колонка із молекулярним ситом Mole Sieve. Як газ-носіє був використаний аргон, швидкість потоку – 25 см<sup>3</sup>/хв. Був застосований детектор теплопровідності (катарометр).

Для градуювання й визначення часу утримання газу використовували атестовану ПГС (ТУ 24.1-025681820016200): Ar-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (40–30–30 %); Ar-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (50–30–20 %); Ar-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (60–30–10 %); Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S (35–45–20 %).

Варіацією довжини колонки, температурного режиму й швидкості газу-носія були обрані такі умови аналізу:

- попередня PLOT-колонка 1 – внутрішній діаметр 0,32 мм, довжина 10 м;
- сорбент «Poraplot Q» – 10<sup>-3</sup> мм;

- колонка 2 – внутрішній діаметр 3мм, довжина 5 м;
- сорбент «Хроматон N-AW-DMCS» – 0,20–0,25 мм;
- Нр-PLOT-колонка 3 – внутрішній діаметр 0,32 мм, довжина 10 м;
- молекулярні сита Mole Sieve –  $4 \cdot 10^{-7}$  мм;
- температура колонок – 333 К;
- струм моста –  $220 \cdot 10^{-3}$  А.

Первинна обробка хроматограм (визначення положення, висоти та площі піків), проведення градуювання хроматографа, ідентифікація і визначення концентрації компонентів сумішей, що розділяються, та зберігання хроматографічної інформації були проведені за допомогою комп'ютерної системи – програмного забезпечення версії 1.52 x продукту МультиХром [118].

Автоматичну компенсацію похибок пробопідготовки і введення проби проводили методом внутрішнього стандарту.

## **2.5 Методика проведення досліджень**

До завдань дослідження належать такі:

- вивчення хімічного складу відвального фосфогіпсу, що дозволить обґрунтувати доцільність його використання в якості мінерального носія для культур сіркоокиснювальних бактерій у процесі газоочищення;
- проведення оптимізації параметрів процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу;
- дослідження процесу інтенсифікації біохімічного газоочищення при закріпленні бактеріальної маси на завантаженні з фосфогіпсу;
- визначення оптимальних фізико-хімічних параметрів роботи біофільтра із мінеральним носієм із фосфогіпсу.

Послідовність експериментальних досліджень полягала у такому:

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

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

– оброблення результатів вимірювань, їх аналіз та прийняття рішень.

До чинників, що визначали ефективність процесу формування модифікованих гранул, належали [10]:

первинна вологість відвального фосфогіпсу;

склад домішок фосфогіпсу;

фізико-хімічні властивості фосфогіпсу;

тривалість процесу окатування фосфогіпсу.

До чинників, що визначали ефективність використання модифікованих гранул фосфогіпсу в системах біохімічного газоочищення, відносили [11]:

відношення до кисню повітря мікробіологічної системи – аеробіоз;

дозу завантаження модифікованих гранул фосфогіпсу, г/дм<sup>3</sup>;

хімічний склад газового потоку, що піддається очищенню, %;

вологість модифікованих гранул фосфогіпсу, %

величину рН;

температурний режим, К;

час контакту газової суміші з мінеральним носієм з фосфогіпсу, діб.

Метод повного факторного експерименту використовували для оцінювання впливу відхилень основних фізико-хімічних параметрів (факторів) на процес формування модифікованих гранул фосфогіпсу з оптимальними еколого-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 у технологіях захисту атмосферного повітря.

### **2.5.1 Методика дослідження процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу**

Реалізація технічного рішення потребувала введення водного розчину біоактивної солі в процесі окатування, тому важливим було первинне зниження вологості фосфогіпсу, якщо його вологість становила понад 16 %. Оскільки вологість фосфогіпсу з відвалів змінюється у межах від 12 до 30 %, то в серії експериментів здійснювали сушіння відвального фосфогіпсу з вологістю більше 16 % у сушильній шафі. При цьому шар фосфогіпсу становив не більше 30 мм для забезпечення рівномірного сушіння по всьому об'єму.

Процес видалення вологи, що може механічно утримуватися на поверхні і в капілярах усередині шматків матеріалу, здійснювали в діапазоні температур від 338 до 363 К. Оптимальний режим сушіння фосфогіпсу пояснювався тим, що за температури понад 363 К двоводний гіпс, що є у фосфогіпсі, починає перетворюватися на напівводний сульфат кальцію. Якщо вологість фосфогіпсу не перевищувала 16 %, то попереднього сушіння він не потребував.

Співвідношення рідка фаза:тверда фаза при змочуванні порошку варіювали так, щоб загальна вологість фосфогіпсу була оптимальною для отримання сферичних гранул з діаметром 1–7 мм. При цьому необхідно зазначити, що вологість фосфогіпсу в процесі окатування змінювалася в діапазоні від 22 до 38 %.

Занадто велике зволоження (38 %) призводило до збільшення відсотка утворення коржоподібних грудок, що прилипають до стінок тарілки, в той

час як при вологості менше 22 % гранули сферичної форми розміром більше 1 мм практично не утворювалися.

До порошку фосфогіпсу додавали гідратне вапно в кількості 3 – 7 % від маси фосфогіпсу (від сухої речовини).

Дозу добавки вапна коригували залежно від біологічних показників розвитку бактеріального матриксу на поверхні гранул, таким чином, щоб його розвиток становив не менше  $10^9$  колонієутворювальних одиниць (КУО)/г, що обумовлено стандартними характеристиками процесу біологічного очищення.

Для зволоження фосфогіпсу використовували водний розчин  $MnSO_4$  (2–4 мас. %).

Вибір саме цієї солі був обумовлений вмістом іона мангану, який є одним із необхідних для розвитку бактеріальної культури елементом, а у зразках відвального фосфогіпсу, що брався із відвалу ПАТ «Сумхімпром», мангану виявлено не було.

Одержані при окатуванні гранули переносили в ексікатор для набирання ними міцності (до 8–9 кг/см<sup>2</sup>) і підсушування до вологості 10 %.

При транспортуванні фосфогіпсу дигідрату та гранул на його основі необхідно враховувати наступне: при вологості більше 20 % матеріал має здатність до розрідження під дією вібрації; при вологості 6 % фосфогіпс починає змерзатися за температури 243 К, при вологості 20 % – при 267 К. Тому необхідно здійснювати підсушування кінцевого продукту окатування до оптимальної вологості у межах 6–12% за температури не більше 343 К.

Температурний режим сушіння обумовлений необхідністю уникнення процесу дегідратації та зменшення витрат енергії на процес сушіння. Відповідно під час експериментів брали середнє значення вологості 10 %.

Ситовий аналіз передбачав підрахунок числа модифікованих гранул фосфогіпсу з певними розмірами і вимірювання масової частки різних фракцій модифікованих гранул.

Вимірювання площі поверхні й пористості гранул проводили методом капілярної конденсації азоту на аналізаторі сорбції газів Quantachrome NOVA 4200e.

### **2.5.2 Методика проведення дослідження утилізації завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря**

На практиці, за високих концентрацій сполук сірки в газових потоках, зокрема сірководню, в процесі біологічного окиснення сульфїду газоводного потоку або водного розчину спостерігається перехід значень рН із нейтральної у кислотну область.

При цьому факультативні ацидофільні мікроорганізми можуть розвиватись при значеннях рН середовища від 2,0 до 8,0 од. Але оптимум для їх розвитку знаходиться в більш вузьких межах значень рН.

Оптимальним для розвитку ацидофільних асоціацій видів тіобактерій є значення рН у межах від 4,5 до 5,5 од. Тому визначений діапазон рН сприяє розвитку ацидофільних груп мікроорганізмів і відповідно конверсії сполук сірки газового потоку. При цьому в процесі окиснення сульфїду до елементарної сірки для його інтенсифікації використовують іммобілізовану на модифікованих гранулах фосфогіпсу ацидофільну асоціацію видів тіобацил.

Процес оброблення виконують у мезофільному (природно-біологічному) режимі, тобто упродовж усього процесу підтримують температуру на рівні 303 – 308 К, коли активність вищезазначених тіобацил є найвищою. Крім того, як реактор, в якому здійснюють увесь технологічний процес використовують аеробний біофільтр, виготовлений у вигляді колони із полімерного матеріалу, розділеної на секції, де відбувається контактування потоку газів з водним розчином до утворення газоводного потоку та

окиснення в ньому розчинних сполук сірки, а саме сульфїду бактерїями роду тїобацил, якї їмобїлізованї на модифїкованих гранулах фосфогїпсу.

Фосфогїпс належить до малорозчинних мїнеральних вїдходїв хїмїчної промисловостї IV класу небезпеки, що є малонебезпечними. Вїдходи цього класу небезпеки не мїстять високотоксичних речовин, якї можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мїкроорганїзмів у бїофїльтрі, ї, навпаки, стимулюють їх.

Фосфогїпс вїдзначається високою концентрацією кальцію ї сірки, силїцію, крім того, в ньому мїстяться фосфор, калїй, а в мїкрокїлькостях можуть бути наявні такї елементи, як залїзо, фтор, магнїй та їнші. Усе це обумовлює використання фосфогїпсу для повноцїнного мїнерального живлення рїзних еколого-трофїчних груп мїкроорганїзмів, тому до бїофїльтра додатково не вносять будь-яких мїнеральних добавок.

Використання фосфогїпсу як вїдходу хїмїчної промисловостї забезпечує мїкроорганїзми катїонами кальцію, сульфур у ї фосфору якї, внаслідок дїгїдратної форми фосфогїпсу, поступово споживаються мїкроорганїзмами, що є доцїльним для збереження високої бїоактивностї модифїкованих гранул фосфогїпсу протягом тривалого часу.

Для розвитку сїркоокиснювальних мїкроорганїзмів необхіднї мїнеральнї солї в концентрації не менше 1 г на 1 дм<sup>3</sup> (такими речовинами є кальцію сульфат, магнїю сульфат, солї фосфору, калїй, натрїй), якї мїстяться у фосфогїпсі.

Фосфогїпс попередньо промивають водою та висушують при температурї 333 К для збїльшення частки дїгїдрату сульфату кальцію в ньому.

Газовий потїк повинен проходити через усю масу завантаження з фосфогїпсу рївномирно, тому необхіднї однорїднїсть шару та визначений ступїнь вологостї.

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

При недостатній вологості матеріалу завантаження (фільтрувального 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 знижуються час контакту газового потоку із завантаженням із фосфогіпсу та ефективність очищення газу.

Стаціонарний режим біореактора настає після його запуску через 5 діб. При цьому при використанні заздалегідь адаптованих до домішок у газовому потоці мікроорганізмів зазначений строк зменшується до 1,5–2 годин.

Періодично, як правило, один раз на кілька місяців, біошар, сформований на поверхні завантаження із фосфогіпсу, очищають від збиткової біомаси та накопиченого метаболіту (органічної сірки) 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, цей проміжок часу і є періодом нагромадження сірки на модифікованих гранулах фосфогіпсу, після проходження якого вона видаляється.

Для видалення елементарної сірки здійснювали промивання біофільтра проточною водопровідною водою, що подавалася зі зрошувальної системи у



верхній частині біофільтра протягом певного часу. Організація видалення сірки може проводитися без зупинення подачі газового потоку на очищення.

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

Був використаний безперервний режим культивування мікроорганізмів у технологічній системі. Основним принципом безперервних процесів є точне дотримання рівноваги між приростом біомаси внаслідок поділу клітин бактерій та їх зменшенням у результаті додавання свіжих модифікованих гранул фосфогіпсу та газового потоку на очищення.

У безперервних процесах культивування клітини бактерій постійно підтримується в експонентній фазі росту.

Посівний матеріал вирощується до стадії логарифмічного росту і вноситься в поживне середовище. Тривалість періоду логарифмічного росту залежить від кількості поживних речовин у середовищі, а також від кількості продуктів обміну, що виділяються клітиною.

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

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

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

### 2.5.3 Методика проведення мікробіологічних досліджень

Виділення сіркобактерій проводилося з активного мулу станції аерації міських очисних споруд.

Метод використання селективних (вибіркових) середовищ базувався на тому, що одні мікроорганізми (аероби) для росту потребують відповідних умов та складу речовини, а інші мікроорганізми (анаероби) на такому середовищі не ростуть. За наявності в досліджуваному матеріалі мікробів, які ростуть на селективному середовищі, їх можна виділити в чисту культуру, що в подальшому підтверджується мікроскопуванням.

Для культивування потрібних еколого-трофічних груп бактерій, які потім інокулювали на модифіковані гранули фосфогіпсу, використовували поживне середовище такого складу:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —1,0 г;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ —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;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —80 мг;  $\text{MnSO}_4$ —15 мг; дистильованої води, 1 000 мм<sup>3</sup>; рН, 5,0.

При цьому дослідження здійснювалося за двома напрямками: перший – виділення накопичуваної культури з аеробного активного мулу для подальшої іммобілізації на модифікованих гранулах із фосфогіпсу; другий – дослідження динаміки розвитку потрібних еколого-трофічних груп мікроорганізмів на модифікованих гранулах фосфогіпсу в процесі газоочищення.

На поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали 1 г модифікованих гранул фосфогіпсу з біоплівкою, що сформувалася упродовж процесу газоочищення й містила стійку асоціацію сіркоокиснювальних бактерій. Процес культивування проводився при постійній аерації.

Стабільність бактеріальної асоціації забезпечували за рахунок створення умов, оптимальних для розвитку сіркоокиснювальних бактерій, що є основою асоціації (метод збагачення): 1) наявність у газовій фазі джерела сірковмісних сполук; 2) рН поживного середовища в кислому діапазоні

значень; 3) температура культивування – 309 К. Крім того, у процесі життєдіяльності бактерій відбувалося виділення органічної сірки.

Забарвлювання за Грамом проводили згідно із загальноприйнятою методикою [119].

Ідентифікацію культур проводили за визначником Бергі [120] на підставі даних із морфології, фізіології і за біохімічними властивостями мікробних клітин.

**Метод створення аеробних умов.** Усім облігатним аеробам як акцептор електронів необхідний молекулярний кисень. У рідких середовищах при великому об'ємі рідини аеробні бактерії можуть рости лише на поверхні, оскільки в більш глибоких шарах у міру видалення від поверхні умови наближаються до анаеробних.

При отриманні культур сіркоокиснювальних бактерій використовували метод глибинного культивування, коли в рідких середовищах мікроорганізми використовують розчинений у середовищі кисень. У зв'язку з низькою розчинністю кисню для забезпечення росту аеробних бактерій у товщі середовища потрібне постійне аерування. Аерування здійснювали шляхом продування стерильного повітря через культуральну рідину.

Примусову аерацію у ферментаторі поєднували із перемішуванням середовища за допомогою магнітної мішалки, що оберталася із частотою 25 обертів за 1 хвилину. Це забезпечувало максимальний контакт клітин із киснем повітря, із поживними речовинами, різко збільшувалася поверхня дотику клітин, що дозволяло підтримувати максимальну швидкість росту культури та виведення метаболітів із клітин.

Перевага глибинного культивування полягає у тому, що цей спосіб не потребує великих площ і громіздкого обладнання, об'єм ферментатора можна збільшити за рахунок збільшення висоти. Перевагою є також простота обслуговування, можливість автоматизації, зручність видалення непошкодженого суцільного продукту із культуральної рідини.

Під час оцінювання динаміки розвитку сіркоокиснювальних бактерій у процесі газоочищення здійснювали відбір модифікованих гранул фосфогіпсу безпосередньо із простору біофільтра (реактора) разом із бактеріальним матриксом, що розвивався на ньому. При цьому виведення бактерій аеробного типу відбувалося на поверхні в лабораторному термостаті ТГУ-01-200, коли мікроорганізми отримували кисень безпосередньо з повітря.

**Застосовували механічний метод посіву:** в розплавлене й остигле до 303 К агаризоване поживне середовище вносили досліджувану аеробну культуру (піпетка + шпатель), перемішували і згори заливали середовищем. Створювали сприятливі умови для культивування мікроорганізмів.

Внесення модифікованих гранул фосфогіпсу в середовище було обумовлене тим, що він є джерелом акцепторів електронів ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) при отриманні енергії та інших мінеральних елементів, потрібних для метаболізму бактерій. Чашки Петрі зі зразками витримували в термостаті ТГУ-01-200 упродовж тижня для підтримання мезофільного температурного режиму (309 К).

**Мікрофотографії мікробних препаратів** отримували і обробляли за допомогою цифрової системи виведення зображення «SEO Scan ICX 285 AK-F IEE-1394» та морфометричної програми «SEO Image Lab 2.0» (Суми, Україна), знімки мікробних колоній отримували також за допомогою цифрового фотоапарата Canon Powershot SX30 IS із розділенням матриці 10 МПкс.

Дослідження форми та клітинної структури виконували на трансмісійному електронному мікроскопі ЕМВ 100АК (НВО «Електрон», Суми, Україна).

Додатково проводили дослідження на сканувальному електронному мікроскопі РЕММА102 (ВАТ «СЕЛІМІ», Суми, Україна).

Контроль рН проводився за допомогою іонометра рХ-метр рХ-150 МІ (Білорусь) з електродом скляним комбінованим «ЭКС-10603».

## **2.6 Методика оброблення результатів експериментальних досліджень**

У технологічних процесах на різних етапах проведення досліджень спостерігається наявність похибок.

Дійсне значення вимірюваної величини може відрізнитися від отриманого з досліду. Це може бути обумовлено недосконалістю технології виготовлення приладу, конструктивними недоліками, неправильним градуванням, впливом різних зовнішніх чинників [121, 122, 123, 124].

### **2.6.1 Визначення похибок вимірювань у процесі проведення досліджень**

У роботі проводили визначення випадкової похибки прямих багаторазових вимірів відповідно до існуючих методик [125].

Довірчий інтервал позначили через  $\Delta x_{ne}$ . Отже, для оцінювання випадкової похибки прямих багаторазових вимірювань деякої фізичної величини  $x$  необхідно виконати такі розрахунки:

Оцінити середнє арифметичне значення результатів вимірювань

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i . \quad (2.1)$$

Обчислити середньоквадратичне відхилення

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x-x_1)^2 + (x-x_2)^2 + \dots + (x-x_n)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x-x_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (2.2)$$

3. Вибрати довірчу ймовірність  $\alpha = 0,95$ .
4. За таблицею визначити коефіцієнт Стьюдента  $t_{\alpha,n}$ .
5. Визначити довірчий інтервал (похибку серії багатократних вимірювань), де  $\Delta x_{nz} = t_{\alpha,n} \cdot \sigma$ .

6. Записати результат у вигляді  $x = \bar{x} \pm \Delta x_{nz}$  із довірчою ймовірністю  $\alpha$ .  
У ході здійснення аналізу проводили розрахунок взаємних кореляційних функцій. Можливість проведення кореляційного аналізу забезпечувалася такими передумовами [123]:

– розподіл досліджуваного параметра в обох діапазонах є випадковою величиною;

– випадкові величини мають спільний нормальний розподіл.

Вибірковий коефіцієнт кореляції визначається співвідношенням

$$r_{XY} = \frac{\overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{s_x \cdot s_y}. \quad (2.3)$$

$$\text{де } s_x = \sqrt{\overline{x^2} - (\bar{x})^2}; s_y = \sqrt{\overline{y^2} - (\bar{y})^2}; \overline{y^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2. \quad (2.4)$$

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

Величина  $r_{XY}^2 = R^2$  має назву коефіцієнта детермінації і характеризує частку дисперсії результативної ознаки  $y$ , що пояснюється регресією, в загальній дисперсії результативної ознаки [126]:

$$R^2 = 1 - \frac{Q_e}{Q}, \quad (2.5)$$

$$\text{де } Q = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2. \quad (2.6)$$

Відповідно величина  $1 - r_{XY}^2$  характеризує частку дисперсії  $y$ , викликану впливом інших факторів, що не були враховані в моделі.

### 2.6.2. Визначення похибки приладів

Результат вимірювання фізичної величини  $A$  поданий у вигляді [127]:

$$A = \bar{\alpha} \pm t_{\alpha, n-1} \cdot S_0, \quad (2.7)$$

Значення запису (2.7) таке: вимірювана величина  $A$  з імовірністю  $\alpha$  перебуває усередині інтервалу

$$(\bar{\alpha} - t_{\alpha, n-1} \cdot S_0; \bar{\alpha} + t_{\alpha, n-1} \cdot S_0). \quad (2.8)$$

Інакше кажучи, побудований інтервал «накриває» значення невідомої величини  $A$  з імовірністю  $\alpha$ . Таким чином, повторення серії  $n$  вимірів дає значення середнього статистичного  $\bar{a}$ , яке практично імовірно входить у раніше побудований довірчий інтервал.

Практична імовірність забезпечується великою величиною довірчої ймовірності  $\alpha$ . Імовірність протилежного результату дорівнює  $(1 - \alpha)$ , тобто цей результат, імовірно, є практично неможливим.

Добуток

$$\Delta A = t_{\alpha, n-1} \cdot S_0 \quad (2.9)$$

необхідно розглядати як випадкову похибку визначення шуканої величини  $A$ , але не максимальну, а відповідну надійності  $\alpha$ . Якщо  $\alpha$  близьке до одиниці, то похибка  $\Delta A$  практично не відрізняється від максимально можливої, яка може реально спостерігатися в експериментах. Отже, у формулі (2.9) коефіцієнт Стюдента  $t_{\alpha, n-1}$  показує, у скільки разів імовірна випадкова похибка (яка відповідає обраній довірчій імовірності) більша від середньоквадратичного відхилення  $S_0$ .

При проведенні експериментів іноді спостерігається, що всі вимірювані значення  $\alpha_i$  збігаються між собою. У цьому випадку оцінка погрішності  $\Delta \alpha_{ng}$  згідно з формулою (2.9) дорівнює нулю. Але було б неправильно вважати, що отримане точне значення вимірюваної величини  $A$ .

Крім випадкової похибки  $\Delta \alpha_{ng}$ , на результат вимірювань впливає похибка, внесена приладом. Цю похибку, що має назву приладової, позначають літерою  $\delta$ . Чим менше величина  $\delta$ , тим більш точним є прилад.

Необхідно взяти до уваги, що якщо вимірювальний прилад складається із багатьох частин та функціонує на основі деякого фізичного або фізико-хімічного явища, то на взаємодію окремих частин приладу впливає безліч випадкових факторів. Його точність залежить від допусків на виготовлення окремих частин. Таким чином і сам прилад дає додаткову похибку до результату вимірювання.

Для багатьох вимірювальних приладів похибка приладу виражається класом точності, тобто

$$K = \frac{\delta}{A_m} \cdot 100\% , \quad (2.10)$$

де  $A_m$  — максимально можливе значення величини, що вимірюється, за обраною шкалою.

Із (2.10) отримуємо



$$\delta = \frac{A_m}{100\%} \cdot K(\%), \quad (2.11)$$

клас точності наводиться або в паспорті приладу, або на самому приладі. Припускається, що величина  $\delta$  стала по всій тій шкалі приладу, для якої вона обчислена.

Для деяких вимірювальних приладів у їх паспорті або безпосередньо на приладі відразу зазначають приладову похибку. Якщо ж не відомий клас точності приладу і немає інших відомостей про приладову похибку, то  $\delta$  вважають такою, що дорівнює ціні найменшої поділки шкали.

По суті, величина  $\delta$  обумовлена різноманітними випадковими процесами, що відбуваються усередині приладу, і також являє собою оцінку випадкової похибки. Величина  $\Delta\alpha_{n2}$  розглядається як оцінка похибок, викликаних випадковими процесами, що відбуваються поза вимірювальним приладом. Таким чином, усілякі випадкові похибки поділяються на два типи – одні обчислюються за формулою (2.9), інші – характеризуються величиною  $\delta$ . Тому число  $\delta$  можна інтерпретувати як оцінку середньої похибки з високим рівнем достовірності (близьким до одиниці), отриману за результатами великої кількості вимірів у ході випробувань приладу. Отже, величини  $S_0$  і  $\delta$  незалежні.

У математичній статистиці загальну похибку результату можна подати як квадратний корінь із суми квадратів окремих похибок:

$$\Delta A = \sqrt{(\Delta A_n)^2 + (\Delta A_{n1})^2}, \quad (2.12)$$

$$\text{де } \Delta A_{n1} = t_{\alpha, \infty} \cdot \frac{\delta}{3} \quad (2.13)$$

є похибкою приладу, що відповідає обраній довірчій імовірності  $\alpha$ .

Множник  $t_{\alpha, \infty}$  – коефіцієнт Стюдента для заданої довірчої ймовірності  $\alpha$  і для нескінченного числа ступенів свободи, тобто для числа вимірювань  $n \rightarrow \infty$ . Величини  $t_{\alpha, \infty}$  для різних  $\alpha$  внесені до таблиці коефіцієнтів Стюдента.

Отже, результат вимірювань величини  $A$  може бути поданий у вигляді

$$A = \bar{\alpha} \pm \sqrt{\left(t_{\alpha, n-1} \cdot S_0\right)^2 + \left(t_{\alpha, \infty} \cdot \frac{\delta}{3}\right)^2} \quad (2.14)$$

або

$$A = \bar{\alpha} \pm \Delta A, \quad (2.15)$$

де  $\Delta A$  визначається формулою (2.12). Таким чином, дійсне значення вимірюваної величини  $A$  з імовірністю  $\alpha$  перебуває усередині довірчого інтервалу такого вигляду:

$$(\bar{\alpha} - \Delta A; \bar{\alpha} + \Delta A). \quad (2.16)$$

Дані про точність та похибку вимірювань контрольованих параметрів наведені для відповідного вимірювального устаткування в додатках Г.1, Д.1 і Ж таблиці Ж.2.

## Висновки до розділу 2

1 Охарактеризовано об'єкт дослідження, 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 фоною та результатами дослідів попередніх років спостережень, що свідчить про поступове забруднення ВМ ґрунтів району відвалу фосфогіпсу.

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 Обґрунтовано можливості утилізації відвального фосфогіпсу як мінерального носія в процесі іммобілізації бактеріальних сіркоокисних мікроорганізмів для використання в системах біохімічного газоочищення.

4 Розроблена лабораторна експериментальна установка та відповідна методика для дослідження процесу формування з дигідратного фосфогіпсу модифікованих гранул.

5 Розроблені лабораторні експериментальні установки та відповідна методика дослідження процесу біодесульфуризації газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу для дослідження процесу утилізації фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря.

6 Визначено оптимальні рівні факторів оптимізації процесу окатування фосфогіпсу та підвищення ефективності роботи біофільтра із завантаженням з фосфогіпсу в процесі біодесульфуризації газових потоків.

7 Описані методи досліджень хімічного складу зразків фосфогіпсу, фізико-хімічних параметрів процесу окатування фосфогіпсу, якісного та кількісного складу газової фази, структури біосірки як бактеріального метаболіту, а також методи культивування мікроорганізмів та дослідження морфології мікробних препаратів.

8 Описана методика обробки результатів експериментальних досліджень та визначення похибки вимірювань у процесі проведення досліджень.

**РОЗДІЛ 3**  
**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ**  
**ФОРМУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ГРАНУЛ ФОСФОГІПСУ**  
**ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ**  
**АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ**

**3.1 Постановка проблеми**

Фосфогіпс, що належить до четвертого класу небезпеки, є багатотоннажним відходом хімічної промисловості. Його відвали призводять до відчуження значних площ природних екосистем, стають джерелами підвищеного техногенного навантаження в регіоні, що обумовлено забрудненням атмосфери сполуками фтору, які випаровуються з відвалу, підкисленням стікаючих дощових вод до значення рН від 3,0 до 5,0 од. залежно від віку відвалу, та посиленням рухливості токсичних компонентів і можливості міграції їх у ґрунти навколо відвалів.

Розроблення технології утилізації фосфогіпсу як мінерального носія для необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів дозволить знизити техногенне навантаження від об'єктів накопичення цих відходів, при цьому зможе забезпечити ефективне очищення газових потоків при використанні модифікованих гранул фосфогіпсу як завантаження в системі біохімічного газоочищення. У процесі обробки відвального фосфогіпсу одержуються мінеральний носій для іммобілізації організмів у технологіях захисту атмосферного повітря в системах біохімічного очищення різних середовищ, зокрема сірковмісних газових потоків.

Модифіковані гранули фосфогіпсу повинні мати відповідні еколого-біохімічні та фізико-хімічні характеристики:

– містити біогенні елементи, що дозволить стимулювати розвиток бактеріального матриксу, який використовується в системі газоочищення;

- здатність до утворення сорбційної поверхні, на якій легко розвиваються необхідні групи сіркоокиснювальних бактерій;
- оптимальний розмір для створення на їх поверхні аеробних умов для можливості розвитку необхідних еколого-трофічних груп бактерій;
- забезпечувати розширення поверхні дотику між рідкою та газоподібною фазами та бактеріальним матриксом;
- бути стійким за ацидофільних умов.

Отже, використання модифікованих гранул фосфогіпсу буде сприяти стабільній роботі біореактора в процесі очищення сірковмісних газів та нівелюватиме необхідність введення до системи додаткових доз поживних речовин, що дозволить підвищити ефективність роботи біотехнологічних систем захисту атмосферного повітря.

### **3.2 Експериментальне встановлення екологічно безпечного складу та властивостей модифікованих гранул фосфогіпсу для інтенсифікації процесу газоочищення**

У серії експериментів проводилося варіювання значень фізико-хімічних параметрів процесу окатування фосфогіпсу (факторів  $X_1$ – $X_4$ ) з метою формування модифікованих фосфогіпсових гранул з оптимальними еколого-біохімічними та фізико-хімічними властивостями для стимулювання розвитку сіркоокиснювальних мікроорганізмів у системі біодесульфуризації газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря.

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

$$M(Y) = f(\bar{X}) = f(X_1; X_2; \dots; X_n), \quad (3.1)$$

де  $n$  – число факторів, тоді задача зводиться до пошуку таких значень факторів  $\bar{X}^* = f(X_1^*; X_2^*; \dots; X_n^*)$ , за яких цільова функція досягає екстремуму.

Таким чином, математичне сподівання можна виразити регресійним рівнянням вигляду

$$M(Y) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1^2 + a_4X_2^2 + a_5X_1X_2 + \dots, \quad (3.2)$$

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

Таким чином, завдання проведення експериментів полягало у визначенні екстремумів функції біохімічної активності ( $BIO_x$ ) в області змінних фізико-хімічних параметрів процесу формування модифікованих гранул фосфогіпсу  $X(f)$  згідно з формулою (3.2).

При плануванні експерименту дослідження проводили на двох рівнях варіювання: максимальному (+1) та мініимальному (–1). Кодоване позначення змінних наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1– Перехід від натуральних змінних до кодованих

| Фактор  |                     | Інтервал варіювання<br>$\Delta$ | Рівень варіювання |    |    |
|---|---------------------|---------------------------------|-------------------|----|----|
|   |                     |                                 | –1                | 0  | +1 |
| Натуральне позначення   | Кодоване позначення |                                 |                   |    |    |
| 1   | 2                   | 3                               | 4                 | 5  | 6  |
| 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 (мангану сульфату), % від об'єму фосфогіпсу | $X_4$               | 1                               | 2                 | 3  | 4  |

Математичну обробку результатів експериментів проводили за допомогою пакета програм 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  $BIO_x$ , яка відповідає приросту матриксу тіобактерій на поверхні гранул, наведені в додатку И.

### **3.2.1 Визначення оптимального середнього розміру гранул з урахуванням особливостей розвитку біоплівки**

Відповідно до завдання дослідження і напрямку використання фосфогіпсових гранул оптимізація 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 облигатних аеробів, також відносять види бактерій, що можуть бути метаболічно активними і при зниженій концентрації кисню, і тих, що не гинуть за його відсутності (факультативні аероби). При цьому мінеральні компоненти фосфогіпсу (кальцій, фосфор, сірка, калій, магній та ін.) можуть використовуватися як аеробними, так і анаеробними мікроорганізмами різних еколого-трофічних груп. Отже, важливим є визначення оптимального розміру гранул і обмеження діаметра гранул відповідно до характеру розвитку тіобактерій для стимулювання їх домінування серед інших видів мікроорганізмів.

До оптимальних за розміром відносять гранули, навколо яких у біофільтрі домінують аеробні групи сіркоокиснюючих мікроорганізмів (рис. 3.1).

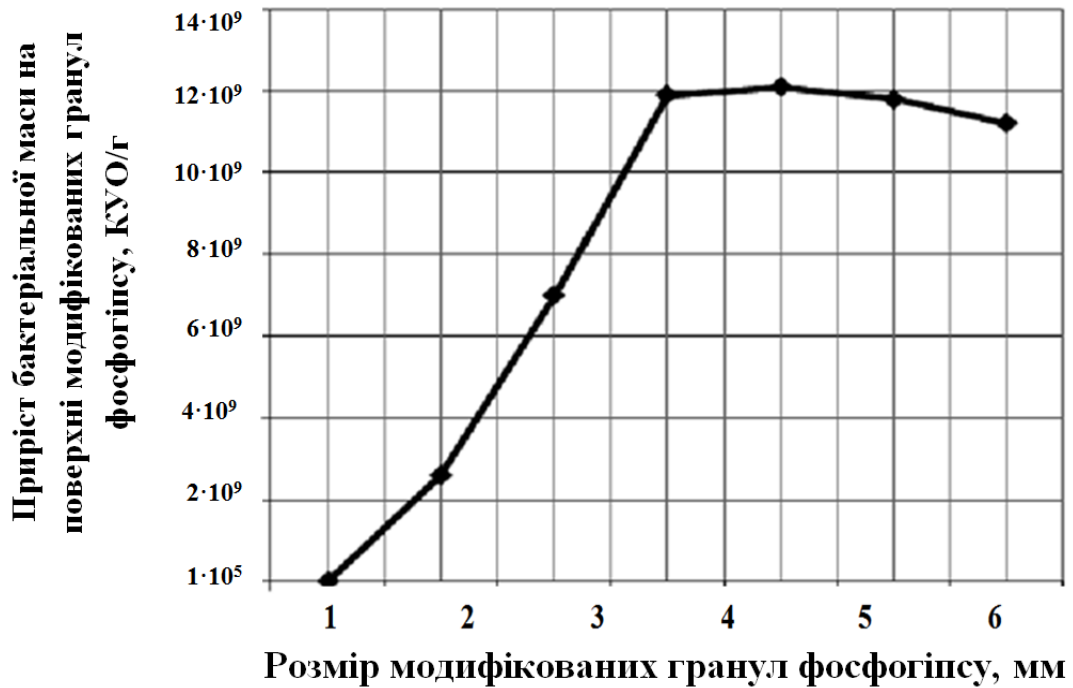


Рисунок 3.1. – Залежність приросту бактеріальної маси тіобактерій від розміру модифікованих гранул фосфогіпсу

За одержаними результатами (рис. 3.1) вплив розміру гранул фосфогіпсу ( $d_\phi$ ), що вводиться на стадії формування гранул, на  $БИО_x$ , яка відповідає приросту матриксу тіобактерій (КУО/г) на поверхні гранул, апроксимується рівнянням регресії

$$БИО_x = -6,0 \cdot 10^8 \cdot d_\phi^2 + 7,0 \cdot 10^9 \cdot d_\phi - 7,0 \cdot 10^9, \quad (3.3)$$

$$R^2 = 0,9608.$$

У процесі утворення біоплівки на гранулах глибина проникнення бактеріального матриксу всередину гранул не перевищує 1,5–2,5 мм (рис. 3.2, 3.3).

При цьому відбувається біотрансформація компонентів фосфогіпсу. Зона анаеробного росту не повинна перевищувати 2,5 мм.



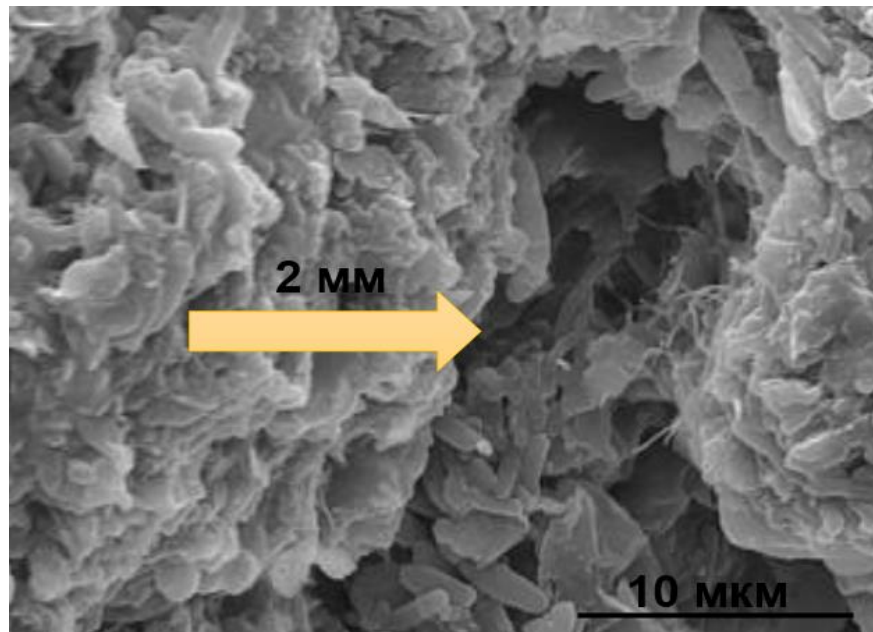


Рисунок 3.2 – Мікрофотографія структури модифікованих гранул фосфогіпсу після іммобілізації накопичувальної культури тіобактерій, збільш. 10 мкм: стрілкою зазначена глибина проникнення бактеріального матриксу

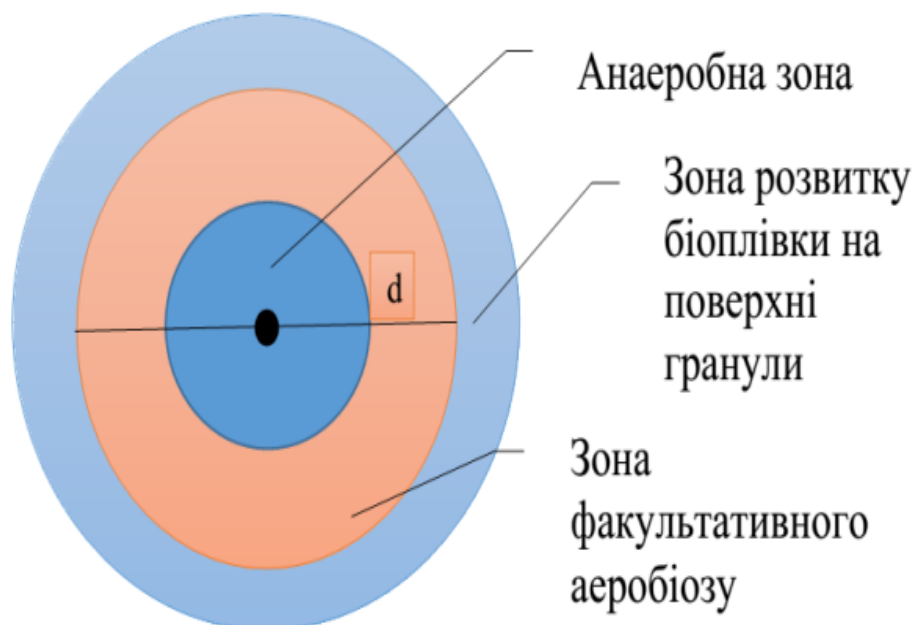


Рисунок 3.3 – Схематичне зображення структури модифікованої гранули фосфогіпсу

Виходячи з вищевикладеного матеріалу, оптимальний розмір гранул можна визначити емпіричним шляхом за допомогою сканувальної електронної мікроскопії фосфогіпсових гранул різного розміру з іммобілізованими на їх поверхні тіобактеріями. Відповідно оптимальний діаметр гранул становить 4–5 мм при визначених інших фізико-хімічних параметрах, таких як рН = 5,0–5,5, час контакту 1,5 год, вологість поживного середовища 60 %, мезофільний температурний режим.

### 3.2.2 Визначення впливу часу окатування і вологості фосфогіпсу на процес формування модифікованих гранул фосфогіпсу

У процесі окатування спостерігався ріст середнього розміру сферичних гранул при збільшенні часу в інтервалі 10–25 хвилин (рис. 3.4).

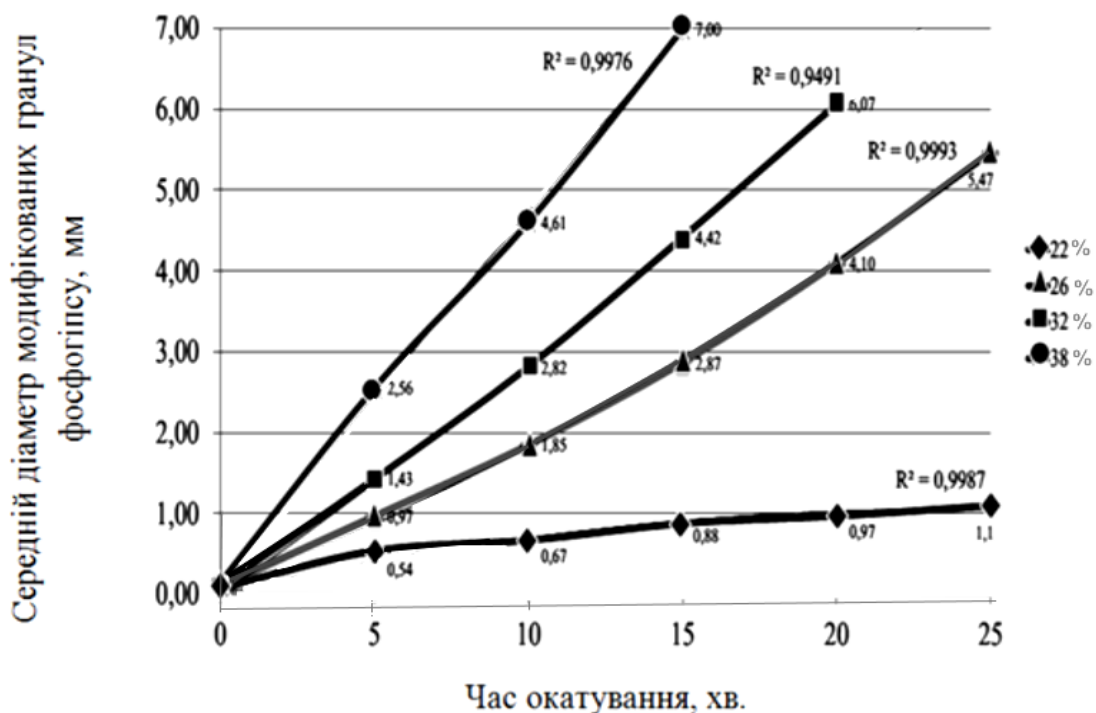


Рисунок 3.4 – Середній діаметр модифікованих гранул фосфогіпсу залежно від часу окатування та вологості фосфогіпсу

Спостерігалася експоненційна залежність середнього розміру гранул від часу обробки, що узгоджується із припущенням про укрупнення частинок в результаті злипання при окатуванні вихідного дигідрату сульфату кальцію фосфогіпсу з утворенням гранул, а також у результаті налипання частинок за рахунок адгезійних сил [10].

Найбільш оптимальний варіант із діаметром гранул 4–5 мм спостерігався при окатуванні напівпродукту при підтриманні вологості 32 % (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Масові частки фракцій гранул залежно від вологості

| Фракція<br>$d_{\text{ср}}, \text{ мм}$ | 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         |

При знаходженні оптимального поєднання таких факторів, як час окатування фосфогіпсу і значення його вологості, була побудована діаграма тривимірної поверхні (рис. 3.5).

Необхідно зауважити, що занадто значне зволоження (38 %) призводило до збільшення відсотка утворення коржоподібних грудок, що прилипають до стінок тарілки, в той час як при вологості менше 22 % гранули сферичної форми розміром більше 1 мм практично не утворювалися.

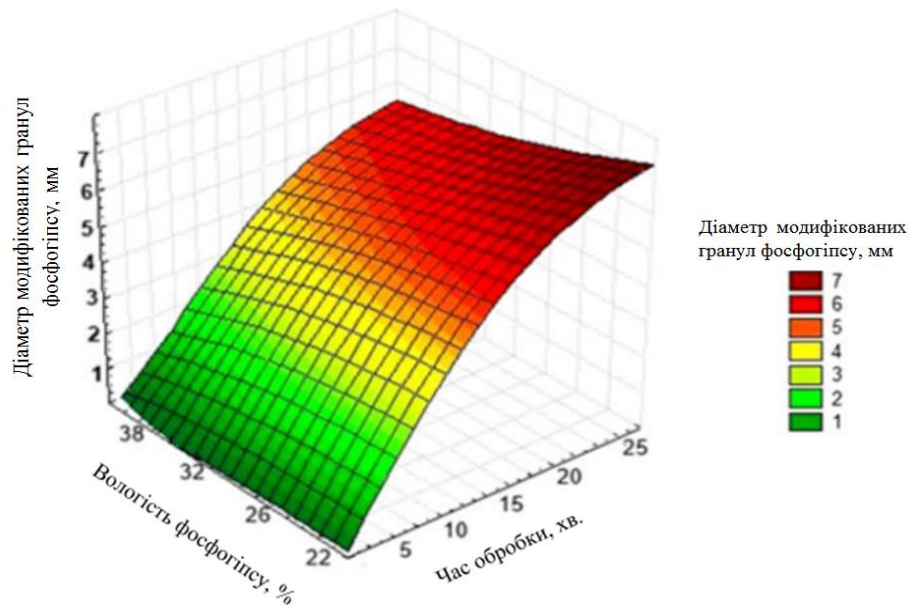


Рисунок 3.5 – Діаграма залежності процесу формування оптимального розміру модифікованих гранул фосфогіпсу від часу оброблення та вологості фосфогіпсу

За отриманими результатами (рис. 3.5) вплив факторів  $X_1$  (час окатування) та  $X_2$  (вологість фосфогіпсу в процесі обробки) на формування оптимального розміру гранул ( $Y_1$ ) апроксимується рівнянням регресії:

$$M(Y_1) = 215,34 - 190,27X_1 + 65,21X_2 - 20,46X_1^2 \quad (3.4)$$

Коефіцієнт детермінації становив 0,9987, стандартна похибка оцінки – 0,2120.

### 3.2.3 Визначення впливу вапна на біохімічну активність модифікованих гранул фосфогіпсу

На рис. 3.6 наведена залежність між приростом бактеріальної маси та дозою добавки вапна при окатуванні фосфогіпсу. При цьому не відбувалось

інгібування розвитку мікроорганізмів при дозі вапна в межах від 3 до 5 % від об'єму фосфогіпсу.



Рисунок 3.6 – Залежність приросту бактеріальної маси від дози добавки вапна при отриманні модифікованих гранул фосфогіпсу

За отриманими результатами (рис. 3.6) вплив дози вапна ( $X_3$ ), що вводить на стадії формування гранул, на біохімічну активність ( $BIO_x$ ), яка відповідає приросту бактеріального матриксу, (КУО/г), на поверхні гранул, апроксимується рівнянням регресії

$$BIO_x = -7,0 \cdot 10^8 \cdot X_3^2 + 4,0 \cdot 10^9 \cdot X_3 + 4,0 \cdot 10^9, \quad (3.5)$$

$$(R^2 = 0,8234).$$

Збільшення вмісту добавки вапна до 6 % і більше призводило до зменшення рівня розвитку сіркоокиснювальних бактерій на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу на  $10^2$  КУО/г від оптимального значення (рис. 3.6). Це пов'язано з утворення карбонатної плівки на поверхні гранул унаслідок процесу карбонізації гідроксиду кальцію за рівнянням



Механізм взаємодії вапна та фосфогіпсу полягає в підвищенні гідрофобних властивостей гранул. У процесі окатування відбувається ущільнення агрегатів фосфогіпсу під дією внутрішньоагрегатного кристалізаційного тиску й утворення з напівводного і одноводного гіпсу, що містяться в фосфогіпсі, кристалів дигідратного гіпсу, якими заростають пори модифікованих гранул фосфогіпсу, і частково цементуються вже наявні у фосфогіпсі агрегати дигідрату сульфату кальцію. Зауважимо, що низький вміст добавки на рівні 3–4% не дозволяє досягнути необхідних фізико-хімічних процесів, описаних вище.

Отже, найбільш оптимальний для розвитку бактеріального матриксу варіант модифікованих гранул із фосфогіпсу з діаметром 4–5 мм спостерігався при обробленні фосфогіпсу з вологістю 32 %, додаванні гідратного вапна в кількості 5 % від маси фосфогіпсу й часі окатування 15 хвилин.

### **3.2.4 Визначення впливу солі біоактивного металу на біохімічну активність і тривалість процесу зміцнення модифікованих гранул фосфогіпсу**

Мангану сульфат дисоціює у розчині на іони  $Mn^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$ . Катіон мангану поглинається бактеріальним матриксом у результаті метаболічних процесів. Також має місце пасивна адсорбція мангану на поверхні протогранул фосфогіпсу.

При цьому манган утворює ряд простих та комплексних іонів, а також кілька оксидів різного складу. Іон  $SO_4^{2-}$  є мінеральною формою сірки, легко поглинається бактеріальним матриксом.

На рис. 3.7 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 об'єму фосфогіпсу. Зі збільшенням дози добавки біоактивної солі досягається стабільний розвиток тіобактерій на рівні  $10^{10}$  із максимальним ростом до  $10^{11}$  КУО/г.

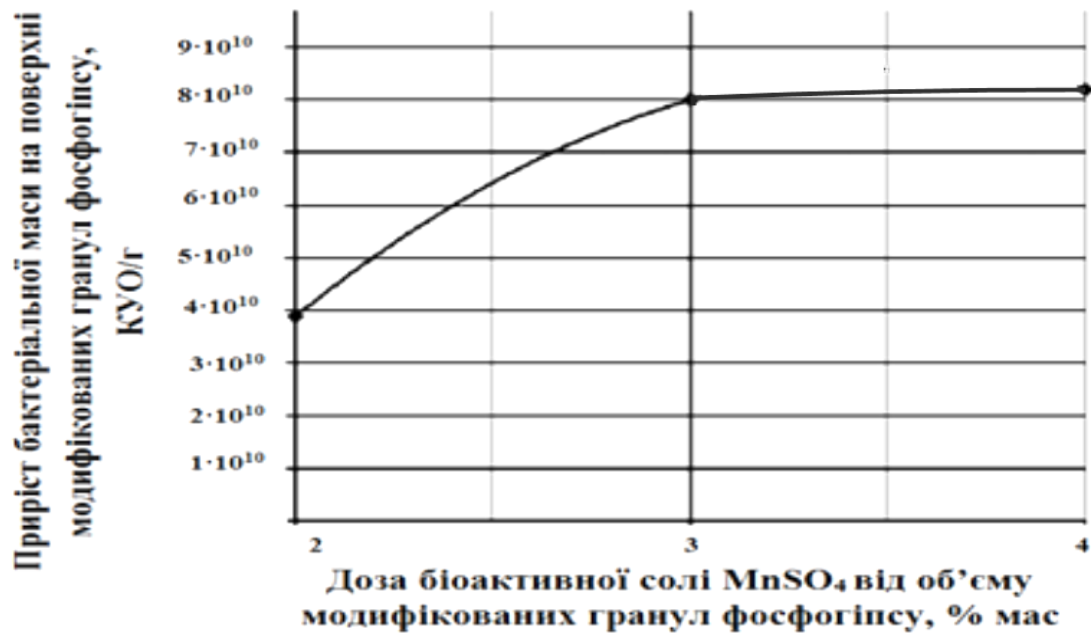


Рисунок 3.7 – Залежність приросту бактеріальної маси від дози добавки  $MnSO_4$  під час оброблення

За одержаними результатами (рис. 3.7) вплив дози біоактивної солі ( $X_4$ ), що вводиться на стадії формування модифікованих гранул фосфогіпсу, на  $BIO_x$ , яка відповідає приросту бактеріального матриксу, (КУО/г), на поверхні гранул, апроксимується рівнянням регресії

$$BIO_x = 2,0 \cdot 10^{10} \cdot X_4^2 + 1,0 \cdot 10^{11} \cdot X_4 - 2,0 \cdot 10^{11}, \quad (3.7)$$

$$R^2 = 0,9987.$$

Вплив солі біоактивного металу ( $\text{MnSO}_4$ ) на тривалість процесу зміцнення гранул фосфогіпсу наведений на рис. 3.8.

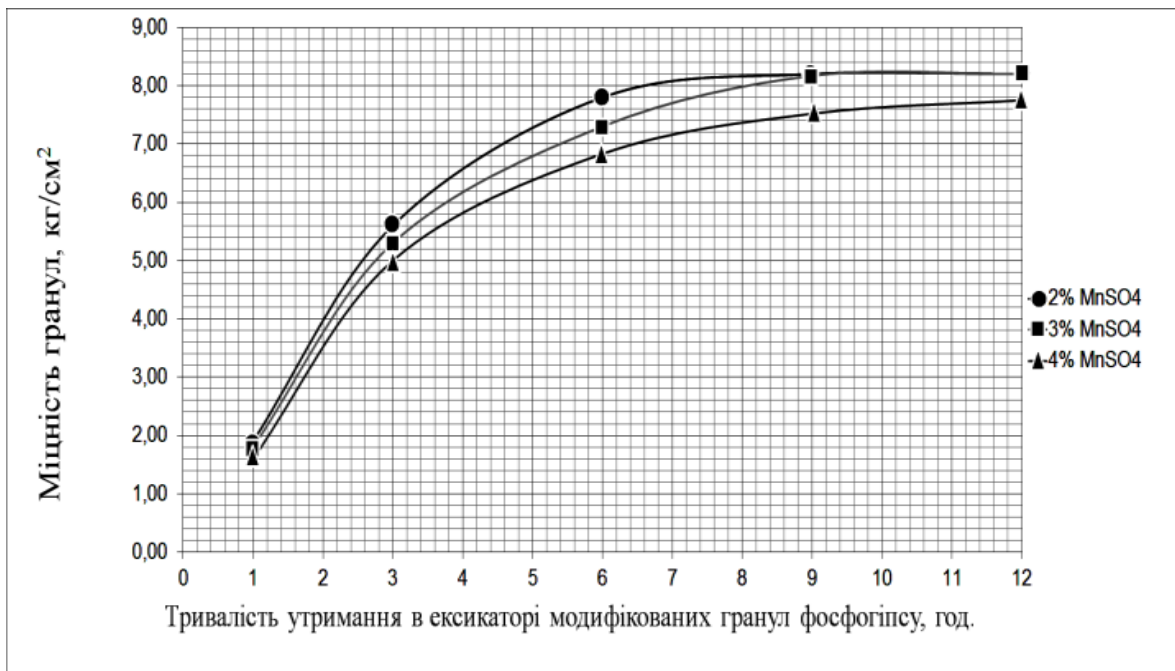


Рисунок 3.8 – Залежність процесу зміцнення модифікованих гранул фосфогіпсу від тривалості утримання при різній концентрації  $\text{MnSO}_4$ , використаної при окатуванні

За отриманими результатами (рис. 3.8) 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 %  $\text{MnSO}_4$

$$M_r = -0,096 \cdot X_4^2 + 1,7657 \cdot X_4 + 0,5947; \quad (3.8)$$

( $R^2 = 0,9733$ );

при 3 %  $\text{MnSO}_4$



$$M_r = -0,0858 \cdot X_4^2 + 1,6524 \cdot X_4 + 0,5579; \quad (3.9)$$

( $R^2 = 0,9813$ );

при 4 %  $MnSO_4$

$$M_r = -0,079 \cdot X_4^2 + 1,5347 \cdot X_4 + 0,5051; \quad (3.1)$$

( $R^2 = 0,9734$ ).

Таким чином, було визначено, що оптимальним є внесення у водний розчин 3 мас. % манган (II) сульфату, що дозволить забезпечити додаткове надходження поживних речовин для бактеріальної культури та незначно вплине на тривалість зміцнення гранул. При збільшенні масової частки цієї солі знижується швидкість зміцнення модифікованих гранул фосфогіпсу в ексикаторі.

### 3.2.5 Характеристика завантаження з фосфогіпсу

На рис. 3.9 представлено завантаження – підживлення (діаметр гранул 4–5 мм, вологість 10 %), виготовлене на основі дигідратного фосфогіпсу.

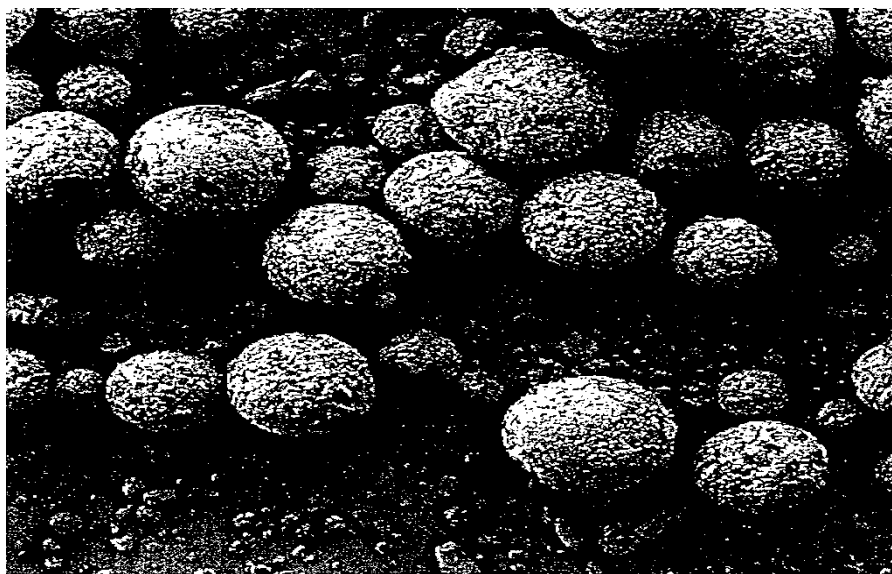


Рисунок 3.9 – Модифіковані гранули фосфогіпсу – загальний вигляд

(зб. 5x)

У результаті ряду експериментів було визначено оптимальний вміст, (%) компонентів у модифікованих гранулах фосфогіпсу (у перерахунку на оксиди) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Основні хімічні складові модифікованих гранул фосфогіпсу (зразки висушені при 333 К)

| Компонент гранул      | CaO       | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO     | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> 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 |

У модифікованих гранулах фосфогіпсу масова частка основної речовини (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) в перерахунку на сухий двоводний гіпс становила не менше 80 %, а водорозчинних фтористих сполук у перерахунку на фтор – не більше 0,3 %.

Фізичні властивості гранул модифікованого фосфогіпсу наведені в таблиці 3.4 [4].

Таблиця 3.4 – Фізичні властивості модифікованих гранул фосфогіпсу

| Параметри  | Значення  |
|--|-----------|
| 1  | 2         |
| Питома площа поверхні, (м <sup>2</sup> /г)                   | 215–325   |
| Питомий об'єм пор, (см <sup>3</sup> /г)                      | 0,20–0,35 |
| Насипна щільність у сухому стані, (кг/м <sup>3</sup> )       | 635–789   |
| Насипна щільність при вологості 10–15 % (кг/м <sup>3</sup> ) | 1360–1470 |
| pH (5 % водний розчин)                                       | 5,0–5,5   |
| Вологість, %   | 10–15 %   |
| Середній діаметр частинок, (мм)                              | 4–5       |

Фосфогіпс є джерелом кальцію, фосфору, сірки, мікроелементів, тому він використовується для хімічної меліорації ґрунтів, наприклад солонців, при цьому внесення фосфогіпсу покращує структуру ґрунту завдяки високому вмісту катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  [6].

Використання фосфогіпсу як мінерального носія в біофільтрах має такі переваги:

- дешева сировинна база;
- значна поширеність відходів цього виду;
- збагаченість мікроелементами;
- зниження техногенного навантаження від фосфогіпсу на довкілля [128].

### **3.3 Імобілізація мікроорганізмів на модифікованих гранулах фосфогіпсу**

Використання модифікованих гранул фосфогіпсу має такі переваги: невисоку вартість; вміст потрібних макро- та мікроелементів для живлення мікроорганізмів; може стимулювати розвиток потрібних еколого - трофічних груп; створює сприятливі умови для формування біоплівки; розширює поверхню контакту бактерій із газоводяним потоком; є стійким до підвищеної кислотності середовища (до  $\text{pH} = 4,0$ ); виконує протекторну функцію [129].

У процесі культивування формується стійка асоціація сіркоокиснювальних аеробних мікроорганізмів *Thiobacillus sp*, кількість яких досягає  $1,2-3,5 \cdot 10^{10}$  КУО/г, зокрема серед них були визначені види *T. intermedius* і *T. ferrooxidans*.

На рис 3.10 наведена структура модифікованих гранул фосфогіпсу (діаметр гранул 4–5 мм, вологість 10 %) з іммобілізованою біомасою тіобацил.

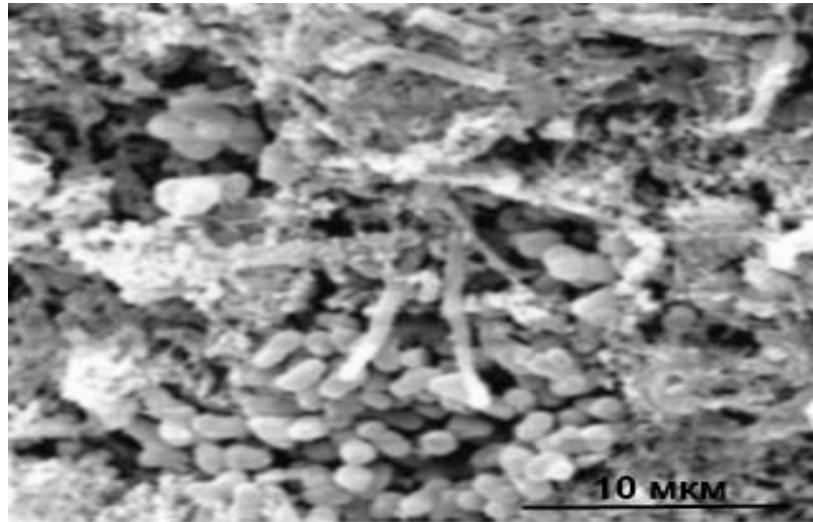


Рисунок 3.10 – Завантаження з фосфогіпсу: структура модифікованої гранули фосфогіпсу з розвиненим бактеріальним матриксом

Сірководень при високій концентрації може пригнічувати процес первинного розвитку потрібних еколого-трофічних груп мікроорганізмів та впливати на ступінь видалення  $H_2S$  із біореактора. Також він може вплинути на біохімічні реакції, що відбуваються під впливом *Thiobacillus sp.*, інтенсифікуючи утворення сульфатної кислоти. Імобілізація мікроорганізмів на мінеральному носіїві нівелює подібні процеси, виконує захисну функцію та сприяє формуванню стійкої асоціації.

Фосфогіпс із модифікованою поверхнею характеризується невисокою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції усередину модифікованих гранул фосфогіпсу продуктів життєдіяльності мікроорганізмів (елементарної сірки). При цьому на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу створюється стійка біоплівка, у якій представлені сульфідокиснювальні мікроорганізми *Thiobacillus sp.*

Необхідно зазначити, що бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори (зіставлено з розмірами клітин) углиб гранул, клітини піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів і «зростаються» з ними, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок» [5, 6, 11].

Утворення внутрішнього біоактивного прошарку в матриці фосфогіпсу при його взаємодії з клітиною пов'язане зі зміщенням рівноваги в бік пропорційного розчинення частини  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в комплексі клітина – фермент – субстрат, що, у свою чергу, викликане поглинанням одного з іонів кальцію і з утворенням іонних пар ( $\text{CaSO}_4^0$ ).

При іммобілізації мікроорганізмів надлишковий позитивний заряд матриці компенсується за рахунок приєднання негативно заряджених мікробних клітин, які частково використовують мінеральні компоненти гранульованого завантаження як субстрат. Відповідно відбувається транспортування поживних речовин усередину клітини сіркобактерій, що сприяє більш стабільній роботі системи із рівномірним розподілом тіобацил на поверхні завантаження з фосфогіпсу із формуванням біоплівки, а також, що є надзвичайно важливим, формується внутрішній прошарок бактеріального матриксу.

Вивчення ділянок середовища показало утворення метаболіту при розвитку сіркоокисних бактерій на завантаженні з фосфогіпсу. На рис. 3.11 видно скупчення бактерій роду тіобацил, а також відкладення їх метаболіту – елементарної сірки.

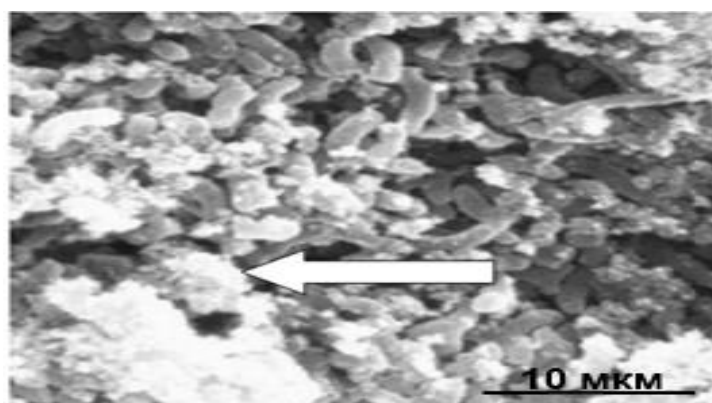
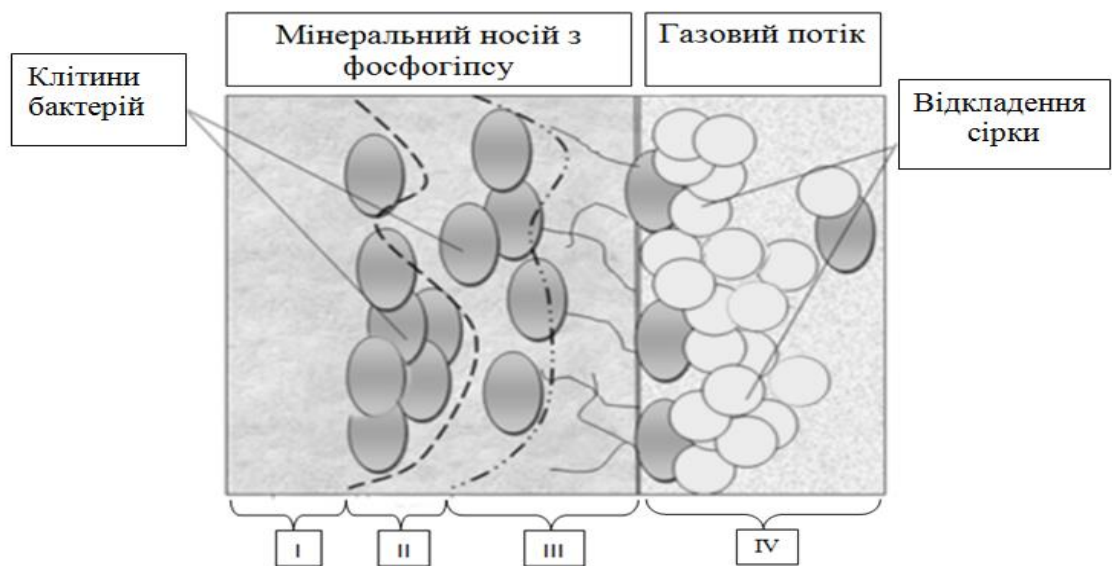


Рисунок 3.11 – Растрова мікроскопія продуктів метаболізму сіркоокиснювальних бактерій. Стрілкою показане скупчення утвореної біосірки у біоактивному прошарку на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу

Розвиваючись на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу, біоплівка починає рости у вигляді окремих клітинних агрегатів, що сорбують на собі розчинені сполуки з газової фази і трансформують їх у власні метаболіти. Вплив на бактеріальні клітини нормальних та зрушувальних напруг із боку фільтраційного газового потоку спостерігається до утворення єдиного бактеріального матриксу біоплівки. При цьому сірка виявляється на поверхні гранул і легко піддається видаленню.

Ріст бактерій досягає максимуму ( $3,5 \cdot 10^{10}$  КУО/г) з максимальним видаленням  $H_2S$  (95,34 %) за умов  $pH = 5,0$  од. та часі контакту 10 годин. Відбувається розшарування мікробних груп із розвитком зони факультативного аеробіозу й анаеробіозу у внутрішньому біоактивному шарі модифікованих гранул фосфогіпсу (рис. 3.12).



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 3.12 – Формування внутрішнього біоактивного шару в структурі гранули з фосфогіпсу

Такі якісні характеристики бактеріального матриксу (рис. 3.12) можна ефективно використовувати при розробленні конструкційного рішення установки бізнесіркування при обмеженій подачі в систему повітря для аерації, тим самим здешевивши процес очищення й спростивши конструкцію біофільтра.

Використання мінерального завантаження на основі модифікованих гранул фосфогіпсу для іммобілізації тіобацил 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.

Між зовнішнім середовищем та клітиною в результаті іммобілізації її на носіїві знаходиться шар матеріалу носія – модифікованих гранул фосфогіпсу, і обмін речовин «клітина-середовище» здійснюється через цей шар, де відбуваються дифузійно-контрольоване транспортування поживних речовин та відведення метаболітів.

Крім того, хемотрофні тіобацили використовують  $\text{CO}_2$  як джерело вуглецю й хімічну енергію з окиснення відновлених неорганічних сполук, таких як  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{SO}_2$ . При цьому сірка, що утворюється на поверхні гранул, піддається видаленню, а наявність необхідних бактеріям мінеральних речовин у складі фосфогіпсу виключає необхідність підведення додаткових поживних речовин у водний розчин [6].

Таким чином, властивості носія (наприклад, його пористість, заряд, гідрофобність) та його хімічний склад значною мірою позначаються на роботі іммобілізованих на його поверхні тіобактерій і впливають на рівень реалізації потенційних можливостей метаболічної активності мікроорганізмів.

При цьому бактеріальний матрикс міцно зв'язується з матрицею носія, що сприяє мінімізації винесенню активної маси бактерій з біофільтра в процесі промивання завантаження і видалення з її поверхні біосірки.

### Висновки до розділу 3

1 Уперше експериментально визначено вплив складу та властивостей модифікованих гранул фосфогіпсу на рівень біохімічної активності, що відповідає приросту матриксу тіобактерій на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу, 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 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.

2 Модифіковані гранули фосфогіпсу є джерелом потрібних макро- і мікроелементів для мікроорганізмів та стимулюють розвиток потрібних еколого-трофічних груп, нівелюючи необхідність підведення додаткових поживних речовин у водний розчин.

3 При розвитку матриксу бактерій на модифікованих гранулах фосфогіпсу спостерігається ряд біохімічних перетворень:

- у процесі культивування спостерігається поступове створення на поверхні гранул стійкої біоплівки необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів;



– бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори углиб модифікованих гранул фосфогіпсу, і клітини піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів гранул та «зростаються» з ними, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок»;

– відбувається розшарування мікробних груп із розвитком зони факультативного аеробіозу й анаеробіозу у внутрішньому біоактивному шарі гранул;

– використання модифікованих гранул фосфогіпсу із модифікованою поверхнею дозволяє розширити поверхню контакту бактерій із газоводяним потоком і характеризується невисокою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції усередину гранул продуктів життєдіяльності мікроорганізмів та мінімізує винесення активної маси сульфідокиснювальних бактерій із біофільтра в процесі промивання завантаження для відведення метаболітів.

4 У процесі дослідження виділена активна асоціація сірко окиснювальних бактерій, яка може використовуватися як інокулянт для процесів газоочищення сірковмісних газів в аеробному біофільтрі із гранульованим завантаженням із фосфогіпсу.

## РОЗДІЛ 4

### МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЗАВАНТАЖЕННЯ ІЗ ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ

#### 4.1 Постановка проблеми

Завдання утилізації фосфогіпсу повинно вирішуватися на перетині різних еколотехнологічних рішень.

Одним з можливих напрямків його утилізації може стати використання в технологіях захисту атмосферного повітря в системах біохімічного очищення газових потоків від газоподібних сполук сірки, вуглекислого газу й азотовмісних сполук газових викидів. Через це пропонується спосіб очищення, який передбачає іммобілізацію мікроорганізмів на мінеральному носіїві, виготовленому на основі модифікованого фосфогіпсу.

Іммобілізація мікроорганізмів на твердому носіїві, який виконує протекторну функцію для захисту біооб'єктів від токсичних компонентів забрудненого середовища та продуктів їх власного метаболізму, сприяє формуванню стійкої мікробної асоціації [6, 8, 11]. Використання завантаження на основі модифікованих гранул фосфогіпсу сприяє стабільній роботі біореактора в процесі очищення сірковмісних газів та нівелює необхідність введення до системи додаткових доз поживних речовин.

У процесі використання завантаження із фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря утворюється вторинний органо-мінеральний продукт у вигляді біосірки, що може мати ряд важливих еколого-агрохімічних характеристик:

- мати достатній рівень розчинності, що дозволяє використовувати його як легкозасвоюваний компонент ґрунтових добрив;

- мати м'яку фунгіцидну дію і бути використаним для позакореневого удобрення рослин з одночасним захистом їх від уражень грибковими захворюваннями.

#### **4.2 Дослідження процесу очищення газового потоку з використанням завантаження із фосфогіпсу в технологічній системі захисту атмосферного повітря**

Для досягнення максимальної ефективності очищення (ЕФО) газових потоків у системах біодесульфуризації з використанням завантаження із фосфогіпсу необхідно визначити оптимальні технологічні фізико-хімічні параметри ведення процесу:

- час контакту сірковмісних газових потоків із завантаженням з фосфогіпсу;
- величину рН;
- витрати завантаження із фосфогіпсу та дозу дозавантаження із фосфогіпсу;
- періодичність промивання системи та тривалість вимивання біосірки.

Отже, завдання проведення експериментів полягає у визначенні екстремумів функції ЕФО в області змінних параметрів процесу газоочищення  $X(f)$  відповідно до загальної формули (3.2) у розділі 3.

Як критерій відгуку було взяте найбільше значення функції ЕФО, що відповідає максимальній ефективності видалення 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 найбільш ефективного видалення сполук сірки. Також було 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 підтримання високої ефективності процесу газоочищення. Крім того, визначалася залежність концентрації біосірки ( $M(Y_3)$ ), яка видаляється з біофільтру при очищенні газових потоків від часу промивання біофільтру ( $X_5^*$ ) при різних значеннях рН системи ( $X_2^*$ ).

При плануванні експерименту дослідження проводилися на двох рівнях варіювання: максимальному (+1) та мініимальному (-1). Кодоване позначення змінних наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Перехід від натуральних змінних до кодованих

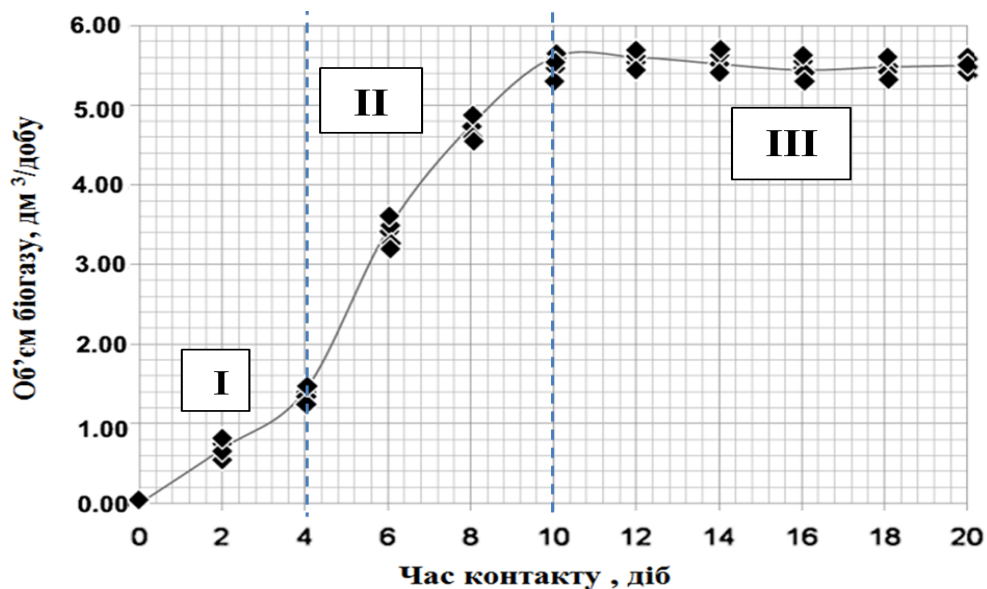
| Фактор   |                     | Інтервал варіювання $\Delta$ | Рівень варіювання |     |     |
|--|---------------------|------------------------------|-------------------|-----|-----|
|  |                     |                              | -1                | 0   | +1  |
| Натуральне позначення  | 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                | 550 | 850 |
|  | $X_3^{**}$          | 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 |
|  | $X_5^{**}$          | 1                            | 1                 | 2   | 3   |

Математичне оброблення результатів експериментів проводилося за допомогою пакета програм Microsoft Office Excel та Statistica 12.0.

Результати визначення наведених вище параметрів ( $E\Phi O$ ,  $M(Y_2)$ ,  $M(Y_3)$ ) залежно від різних факторів ( $X^*_1-X^*_5$ ,  $X^{**}_1$ ,  $X^{**}_3$ ) наведені в додатку К.1, К.2.

#### 4.2.1 Визначення фізико-хімічних параметрів роботи системи біодесульфуризації біогазу із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Для визначення оптимальних фізико-хімічних параметрів роботи біофільтра із завантаженням із фосфогіпсу проводили очищення біогазу із системи анаеробної ферментації мулових осадів на стадії стаціонарного розвитку метаногенної асоціації мікроорганізмів, що дозволило стабілізувати вихід біогазу на досить високому рівні (5,6–5,4  $\text{дм}^3/\text{добу}$ ) (рис. 4.1).



I – індукційна фаза; II – фаза інтенсивного розвитку;

III –стаціонарна фаза

Рисунок 4.1 – Кінетика утворення біогазу в блоці анаеробної ферментації з урахуванням фаз розвитку метаногенної асоціації мікроорганізмів

Відповідно швидкість вхідного газового потоку під час очищення в аеробному блоці становила в середньому 0,23 дм<sup>3</sup>/год, при цьому в процесі проходження через шар модифікованих гранул фосфогіпсу швидкість потоку зменшувалася і становила 0,172 дм<sup>3</sup>/год.

Необхідно зазначити, що в біофільтрі постійно здійснювалося зрошення модифікованих гранул фосфогіпсу та газового потоку водою із системи зрошення, що сприяло розчиненню сірководню та інших домішок та їх дифузії у водневу плівку, яка утворювалася на поверхні гранул, із подальшим біоокисненням у біоплівці.

Метан виходив із системи в безперервному режимі.

При цьому питома продуктивність установки вимірювалася відношенням об'єму газового потоку, що проходив через неї за 1 годину, до загального об'єму установки.

Значення концентрації сірководню в біогазі коригувалося в діапазоні від 250 до 850 ppm шляхом внесення сірковмісної добавки для інтенсифікації розвитку сульфат-редукторів, що виділяють біогенний сірководень.

При цьому загальна частка метану становила не менше 55 % від об'єму газової фази, що утворювалася при анаеробному збродженні мулових осадів.

Вплив часу контакту ( $X^*_1$ ) і значення рН ( $X^*_2$ ) на ЕФО газового потоку від сірководню апроксимується такими рівняннями регресії для різних концентрацій сірководню в ppm:

– при вмісті сірководню 250 ppm біогазу:

$$EFO = -516,319 + 143,465X^*_1 + 186,53X^*_2 - 37,65X^{*2}_1 - 2,28X^*_1X^*_2 - 17,451X^{*2}_2; \quad (4.1)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9575, стандартна похибка оцінки – 0,1910;

– при вмісті сірководню 400 ppm:

$$E\Phi O = -517,36 + 144,664X_1^* + 185,178X_2^* - 37,8X_1^{*2} - 2,61X_1^*X_2^* - 17,293X_2^{*2}; \quad (4.2)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9681, стандартна похибка оцінки – 0,1950;

– при вмісті сірководню 550 ppm:

$$E\Phi O = -549,586 + 110,162X_1^* + 207,892X_2^* - 33,217X_1^{*2} - 1,548X_1^*X_2^* - 20,064X_2^{*2}; \quad (4.3)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9624, стандартна похибка оцінки – 0,1978;

- при вмісті сірководню 700 ppm:

$$E\Phi O = -510,382 + 136,189X_1^* + 179,333X_2^* - 31,3X_1^{*2} - 3,716X_1^*X_2^* - 16,262X_2^{*2}; \quad (4.4)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9635, стандартна похибка оцінки – 0,1970;

- при вмісті сірководню 850 ppm:

$$E\Phi O = -423,038 + 126,762X_1^* + 153,804X_2^* - 40,15X_1^{*2} - 2,509X_1^*X_2^* - 14,925X_2^{*2}; \quad (4.5)$$

коефіцієнт детермінації склав 0,9515, стандартна похибка оцінки – 0,2130.

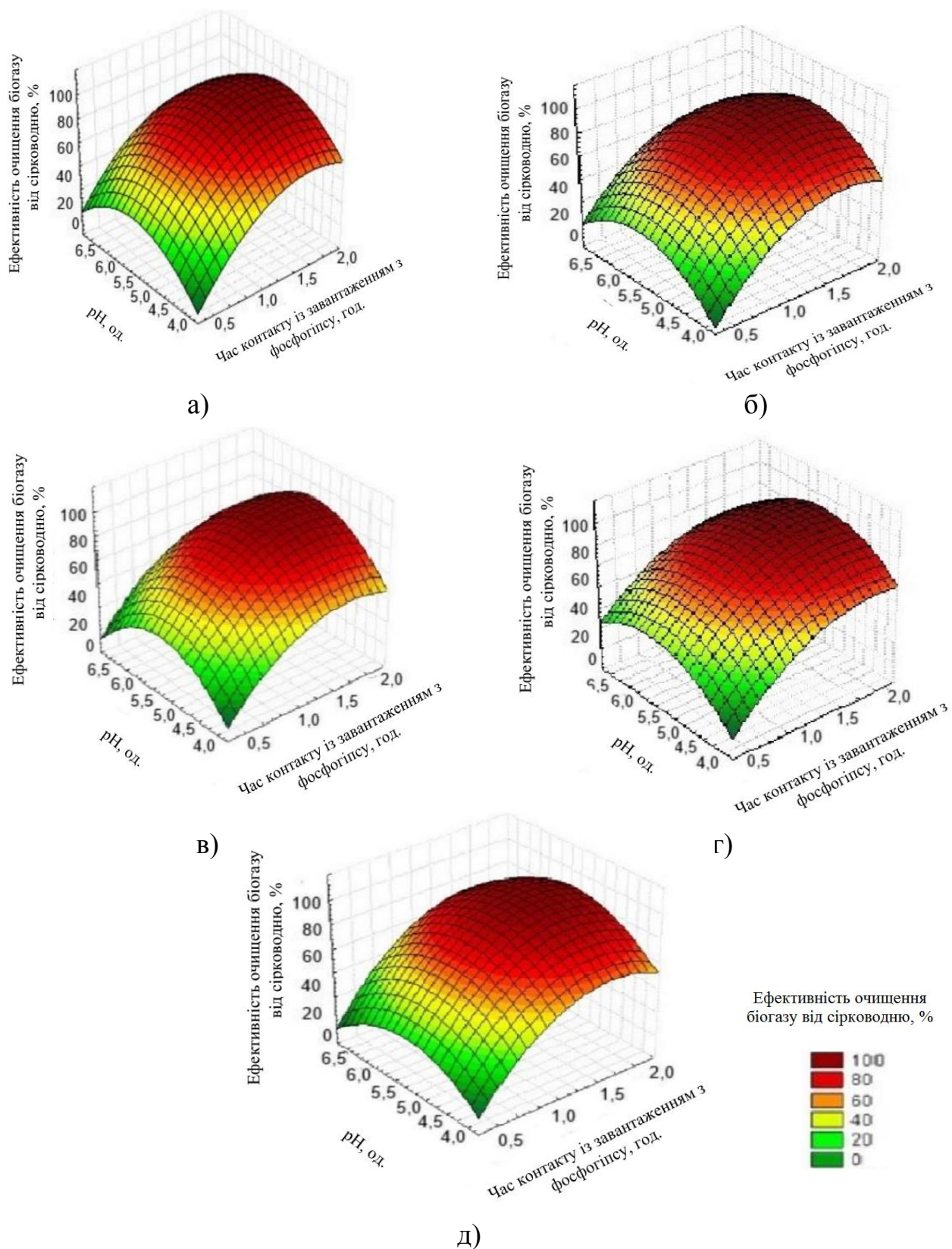


Рисунок 4. 2 – Залежність ЕФО біогазу від сірководню від часу контакту ( $X_1^*$ ) газорідної фази й рН розчину в біофільтрі ( $X_2^*$ ) при вмісті сірководню у біогазі, ppm: а) 250; б) 400; в) 550; г) 700; д) 850



Зі збільшенням часу контакту ( $X^*_t$ ) газової суміші в просторі біофільтра відбувається збільшення ефективності конверсії сірководню відповідно до регресійних рівнянь (4.3 - 4.5) (рис 4.2) та досягнення найбільш високого ступеня очищення протягом 1,5 години.

Треба зазначити, що 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 забруднювальної речовини.

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 значення рН водного розчину із нейтральної області переходить у кислотну зі значеннями від 6,5 до 4, що є сприятливим для розвитку ацидофільних груп мікроорганізмів. Тому для інтенсифікації процесу окиснення сульфідів до елементарної сірки використовують іммобілізовану на модифікованих гранулах фосфогіпсу ацидофільну асоціацію видів тіобацил – *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*.

У зазначеному діапазоні рН (6,5–4,0) відбуваються зміни у метаболізмі *Thiobacillus sp.* відповідно до зміни динаміки нарощування біомаси бактеріями, а також ефективності очищення від  $H_2S$  від початкового значення 850 ppm.

ЕФО від  $H_2S$  збільшується при зростанні рН лише в інтервалі значень рН від 4,5 до 5,5, а при підвищенні рН до 6,5 становить лише 68,20 % при часі контакту 2 години (рис. 4.3.) і подальшого збільшення ЕФО біогазу не спостерігається.

Максимальний ступінь видалення  $H_2S$  становить 99,9 % при рН = 5,0 і часі контакту 1,5 години, а ріст бактерій досягає  $3,9 \cdot 10^{10}$  КУО/г [6].

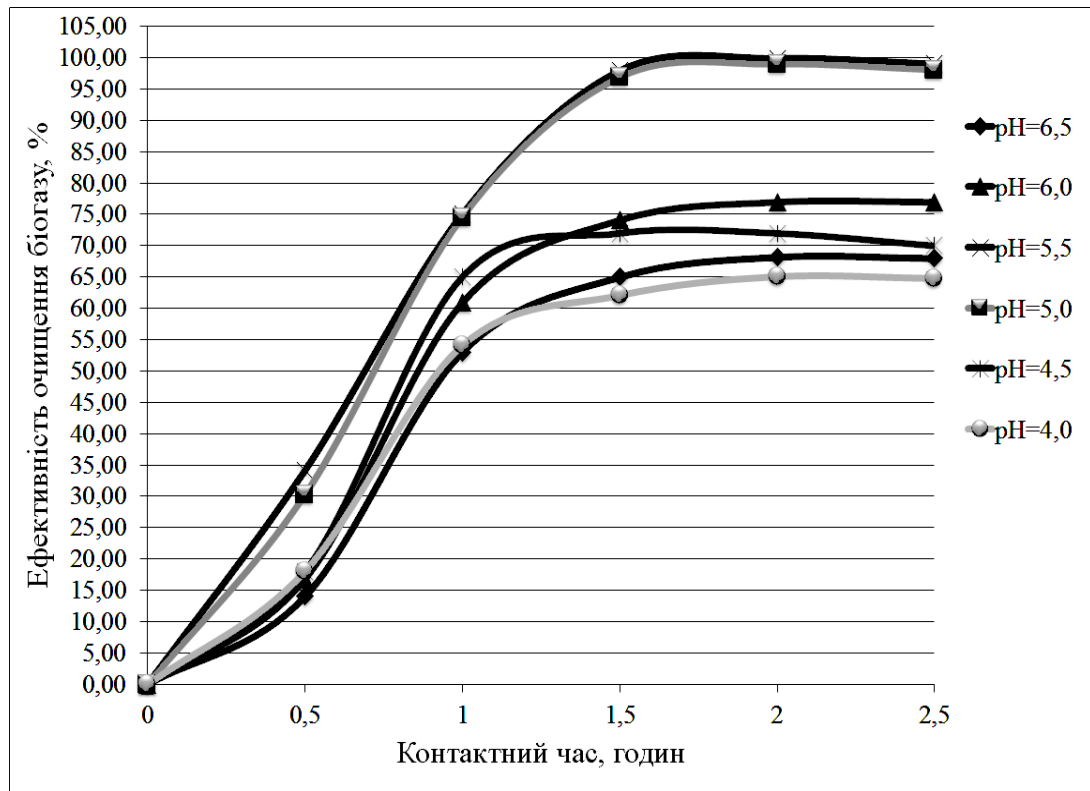
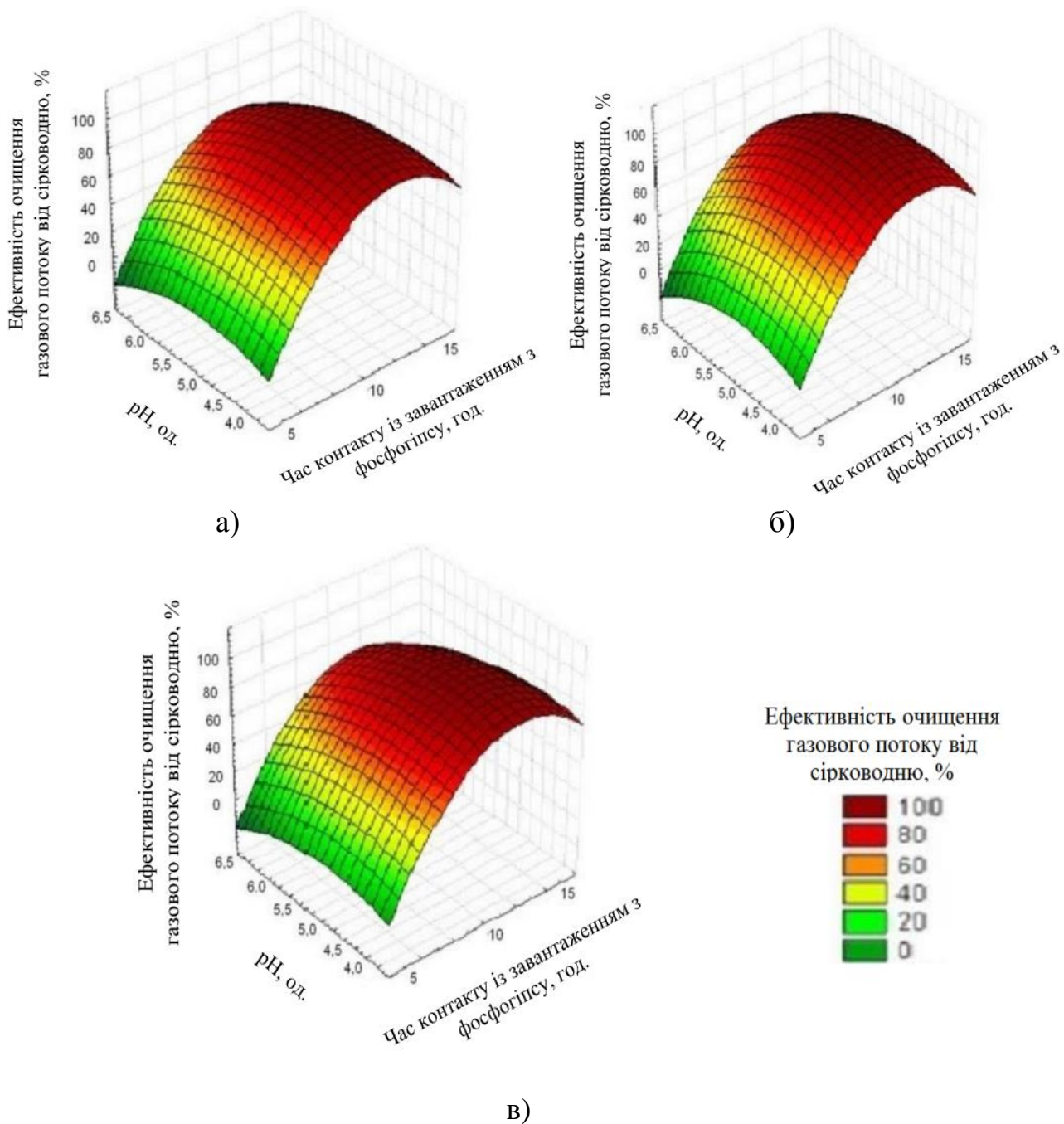


Рисунок 4.3 – Залежність ЕФО біогазу від сірководню від часу контакту із завантаженням із фосфогіпсу

Отже, було визначено, що 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.

#### 4.2.2 Визначення фізико-хімічних параметрів роботи високонавантажених систем біодесульфуризації із використанням завантаження із фосфогіпсу

При визначенні оптимальних комбінацій таких факторів, як час контакту ( $X_1^*$ ) і значення рН ( $X_2^*$ ), була побудована діаграма тривимірної поверхні (рис. 4.4), яка поєднує набір значень даних за серіями експериментів із варіюванням значень рН у діапазоні від 4,0 до 6,5 з інтервалом 0,5 од. при вмісті сірководню в газовій суміші 20 %.



а) 10; б) 20; в) 30

Рисунок 4.4 – Залежність ЕФО газопотоку від сірководню від часу контакту ( $X_{1}^{**}$ ) газової суміші й рН розчину в біофільтрі ( $X_{2}^{*}$ ) при вмісті сірководню у газовій суміші, % від заг. об'єму

Вплив часу контакту ( $X^*_1$ ) і значення рН ( $X^*_2$ ) на ЕФО газового потоку від сірководню апроксимується такими рівняннями регресії для різних концентрацій сірководню в газовій суміші [8]:

– при вмісті сірководню 30 % від загального об'єму газової суміші

$$EFO = -360,45 + 36,05X^*_1 + 102,55X^*_2 - 1,46X^{*2}_1 - 0,251X^*_1X^*_2 - 10,38X^{*2}_2; \quad (4.6)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9678, стандартна похибка оцінювання – 0,1780;

– при вмісті сірководню 20 %

$$EFO = -310,83 + 36,95X^*_1 + 80,11X^*_2 - 1,52X^{*2}_1 - 0,231X^*_1X^*_2 - 8,15X^{*2}_2; \quad (4.7)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9641; стандартна похибка оцінювання – 0,1920;

– при вмісті сірководню 10 %

$$EFO = -279,17 + 35,59X^*_1 + 69,47X^*_2 - 1,44X^{*2}_1 - 0,216X^*_1X^*_2 - 7,17X^{*2}_2. \quad (4.8)$$

коефіцієнт детермінації становив 0,9745, стандартна похибка оцінювання – 0,1890.

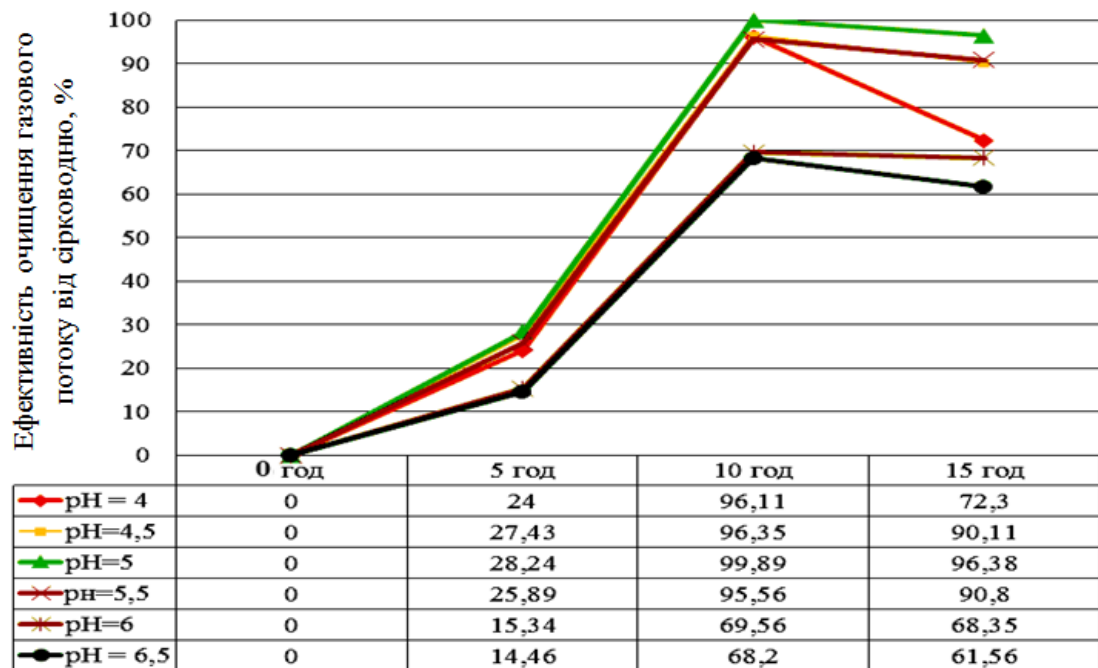
Зі збільшенням часу контакту ( $X^*_1$ ) газової суміші в просторі біофільтра відбувається збільшення ефективності конверсії сірководню відповідно до регресійних рівнянь (4.6–4.8) із первісною лагфазою упродовж 5 перших годин (рис. 4.4) і стабілізацією оптимальної ефективності очищення газового потоку від сірководню на 10–12 годин.

Найменша ефективність очищення газового потоку від сірководню відбувається при значеннях рН = 6,5 і в середньому становить 65 % при вмісті сірководню 30 % від об'єму газового потоку.

Найбільш висока ефективність біоочищення (99,8 %) газоподібної суміші досягається при концентрації в ній  $\text{H}_2\text{S}$  10 % при рН = 5,0 і часу контакту газоподібної фази в біофільтрі 10 годин (рис. 4.4).

Зі збільшенням вмісту  $\text{H}_2\text{S}$  до 30 % ефективність очищення газового потоку знижується до 97,6 % за інших однакових умов.

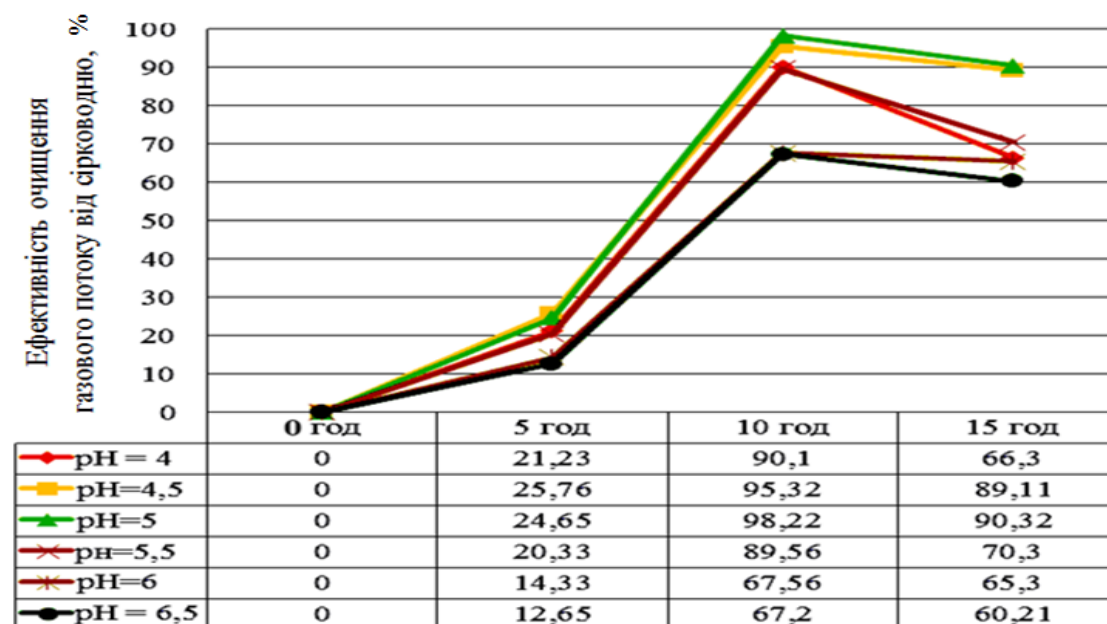
Для оптимального розвитку ацидофільної асоціації видів сіркобактерій значення рН повинне перебувати в межах від 5,0 до 5,5 (рис. 4.5).



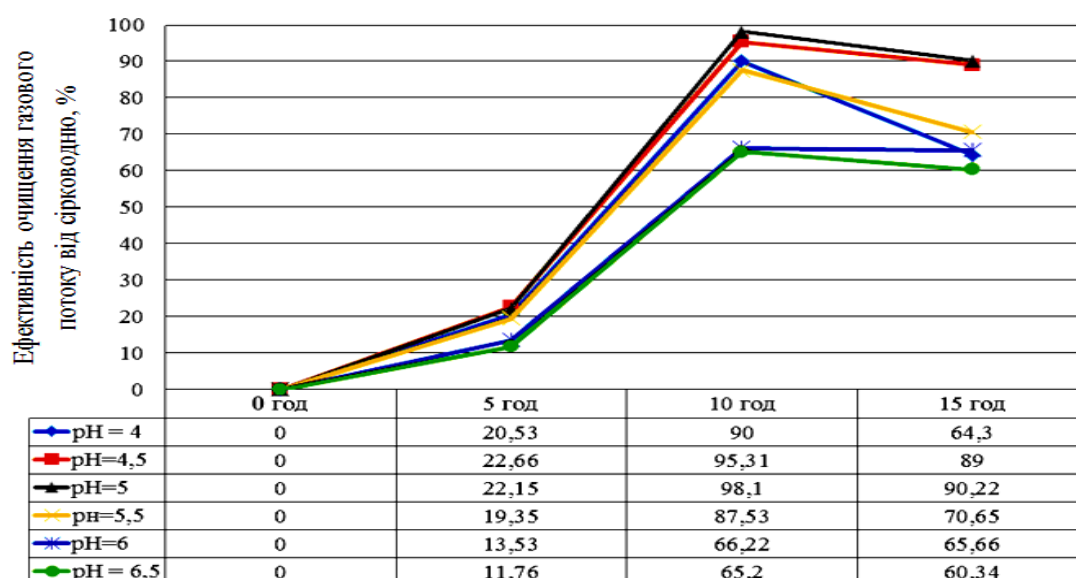
а)

- а) концентрація сполук сірки 10 % від об'єму газоподібної суміші;  
 б) концентрація сполук сірки 20 % від об'єму газоподібної суміші; в) концентрація сполук сірки 30 % від об'єму газоподібної суміші.

Рисунок 4.5 - Залежність ефективності очищення газового потоку від сірководню в біофільтрі від часу контакту при різних значеннях рН



б)



в)

- а) концентрація сполук сірки 10 % від об'єму газової суміші;  
 б) концентрація сполук сірки 20 % від об'єму газової суміші; в) концентрація сполук сірки 30 % від об'єму газової суміші.

Рисунок 4.5, аркуш 2 - Залежність ефективності очищення газового потоку від сірководню в біофільтрі від часу контакту при різних значеннях рН

Як бачимо з рис. 4.5, упродовж 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 %).

Потім наступні 5 годин відбувається нарощування біомаси на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу з утворенням стійкої біоплівки, що підсилює потребу бактерій у речовинах і енергії, та сприяє максимально ефективному очищенню газового потоку (97,0–99,8 %) [8].

Зниження ефективності очищення газового потоку до 93–87 % після 10 годин контакту в біофільтрі газової суміші пояснюється накопиченням метаболітів у вигляді сірки на поверхні самих бактеріальних клітин і мінеральному субстраті (модифікованих гранулах фосфогіпсу).

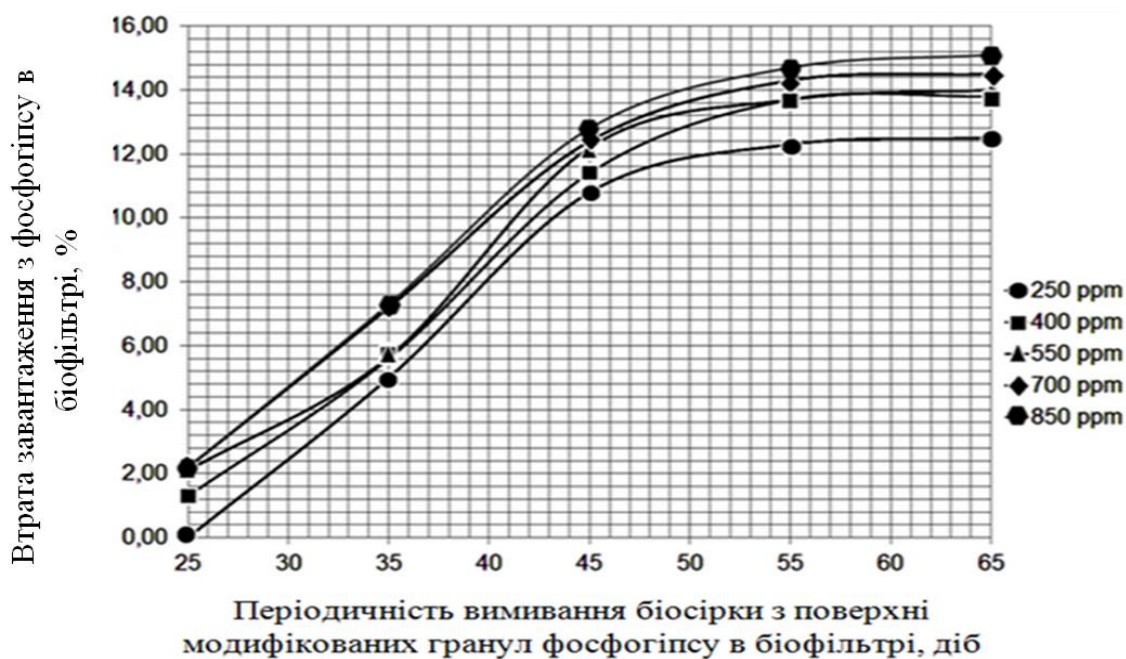
#### **4.2.3 Дослідження показників залежності величини втрати завантаження з фосфогіпсу від процесу утворення біосірки та її вимивання із системи**

У попередніх дослідженнях встановлено, що в процесі біотрансформації частина мінерального носія із дигідратного фосфогіпсу використовується в метаболізмі тіобактерій.

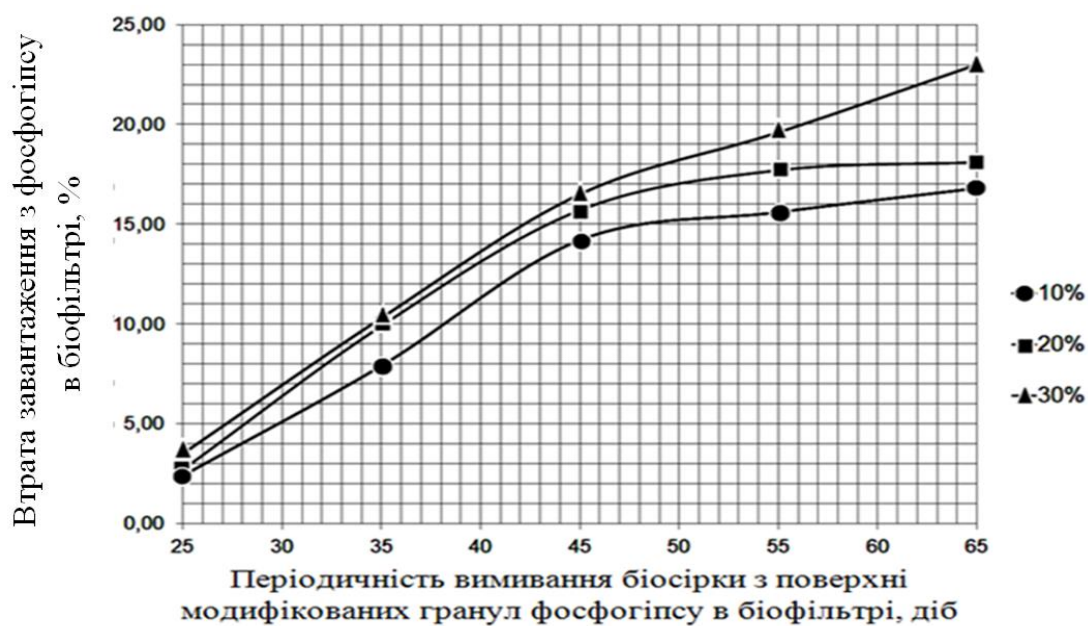
При цьому в процесі біоокиснення сполук сірки відбувається накопичення біосірки на поверхні завантаження з фосфогіпсу, яку потім видаляють із системи з промивною водою.

Відповідно ці два фактори впливають на зменшення об'єму завантаження фосфогіпсу в біофільтрі (рис. 4.6).

У свою чергу, зменшення об'єму завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі спричинює зменшення кількості життєдіяльних клітин бактеріального матриксу, і внаслідок цього, знижується ЕФО газової суміші.



а)



б)

а) біогаз із концентрацією сірководню від 250 до 850 ppm; б) газова суміш визначеного складу із високою концентрацією сірководню

Рисунок 4.6 – Залежність величини втрати завантаження з фосфогіпсу від періодичності вимивання біосірки



Тому експериментально було вивчено динаміку втрати завантаження з фосфогіпсу від початкового значення та відповідно знайдено дозу дозавантаження нової партії модифікованих гранул фосфогіпсу за формулою

$$D_{ГФ} = \frac{V_i}{V_0} \cdot 100\%, \quad (4.9)$$

де  $D_{ГФ}$  – доза дозавантаження нової партії модифікованих гранул фосфогіпсу, %;

$V_i$  – об'єм модифікованих гранул фосфогіпсу на  $i$ -й момент часу, г/дм<sup>3</sup> біофільтра;

$V_0$  – об'єм початкового завантаження з фосфогіпсу, г/дм<sup>3</sup> біофільтра (з розрахунку 70 % від об'єму біофільтра).

Зауважимо, що при збільшенні часу роботи установки та з проходженням відповідно більшої кількості вимивань біосірки, а отже, часу між періодами її вимиванням із поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу ( $X_4^*$ ) збільшуються втрати завантаження з фосфогіпсу ( $M(Y_2)$ ), що відповідає поліноміальній функції та апроксимується рівнянням регресії:

$$M(Y_2) = -1,19 \cdot X_4^{*2} + 27 \cdot X_4^* - 110,84 \quad (R^2 = 0,9838). \quad (4.10)$$

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 ( $X_3^*$ ,  $X_3^{**}$ ), були побудовані діаграми тривимірних поверхонь (рис. 4.7, 4.8), за якими можна визначити оптимальну дозу дозавантаження нової партії модифікованих гранул фосфогіпсу, виходячи з динаміки зниження початкового об'єму завантаження.

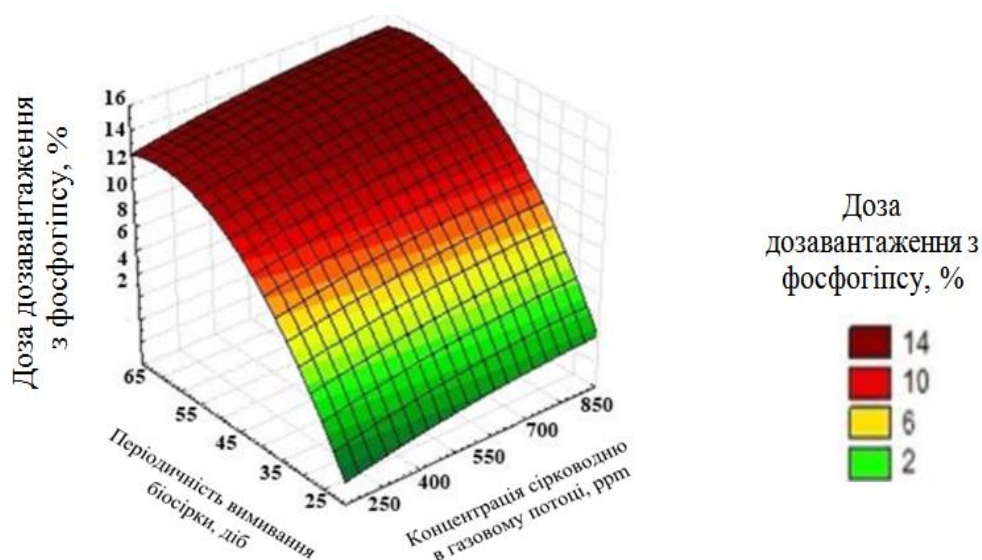


Рисунок 4.7 – Динаміка зміни об'єму завантаження із фосфогіпсу в біофільтрі залежно від часу між періодами вимивання біосірки та концентрації сірководню в біогазі для стандартних систем біодесульфуризації

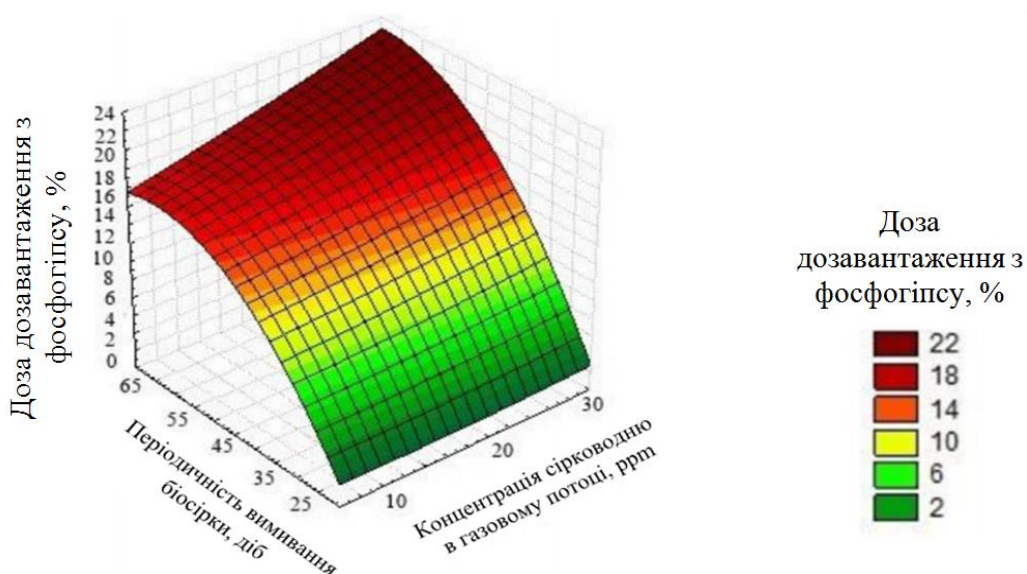


Рисунок 4.8 – Динаміка зміни об'єму завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі залежно від часу між періодами вимивання біосірки та концентрації сірководню в газовому потоці для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації

Варто зауважити, що на остаточне визначення дози модифікованих гранул фосфогіпсу впливає біохімічна складова процесу, тобто показники розвитку бактеріального матриксу на поверхні завантаження та його стабільна робота як робочого тіла біофільтру.

Виходячи з одержаних результатів (рис. 4.7), вплив факторів  $X_3^*$ ,  $X_3^{**}$ ,  $X_4^*$  на величину втрати завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі апроксимується такими рівняннями регресії [11]:

– для стандартних систем біодесульфуризації

$$M(Y_2) = -19,162 + 2,091 \cdot X_3^* + 0,08 \cdot X_4^* - 0,361 \cdot X_3^{*2} \quad (4.11)$$

Коефіцієнт детермінації становить  $R^2 = 0,9586$ ; стандартна похибка оцінювання – 0,4103;

– для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації

$$M(Y_2) = -20,6686 - 0,1695 \cdot X_3^{**} + 1,1676 \cdot X_4^* + 0,016 \cdot X_3^{**2} + 0,059 \cdot X_3^{**} \cdot X_4^* - 0,097 \cdot X_4^{*2} \quad (4.12)$$

Коефіцієнт детермінації становить  $R^2 = 0,9672$ ; стандартна похибка оцінювання – 0,3811.

При цьому було визначено, що при збільшенні концентрації сірководню у біогазі необхідно збільшувати дозу дозавантаження модифікованих гранул фосфогіпсу.

Так, при  $H_2S = 250$  ppm втрати завантаження із фосфогіпсу на 25-ту добу дорівнювали 0,1 %, що свідчить про невисокі темпи метаболічної активності сіркоокиснювальних бактерій із максимумом на 65-ту добу (13,80 %) (рис. 4.7).

При вмісті  $H_2S = 850$  ppm відсоток втрати завантаження модифікованих гранул фосфогіпсу від загального об'єму на 25-ту добу становили 2,2 % з

подальшим збільшенням втрат до 14,7 % на 55-ту добу з максимумом на 65-ту 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 біофільтра при однаковій періодичності вимивання біосірки із системи.

Так, при вмісті в газовій суміші 10 % сірководню від загального об'єму газу втрати завантаження із фосфогіпсу становили 14,20 % від загального об'єму завантаження на 45-ту добу, при вмісті  $H_2S$  – 20–15,70%, а при вмісті  $H_2S$ –30–16,50 % за однаковий проміжок часу, з подальшим зменшенням об'єму модифікованих гранул фосфогіпсу до 23 % від їх початкового об'єму в біофільтрі (рис. 4.7, б).

Необхідно зазначити, що ефективність очищення біогазу від сірководню була постійною при величині втрати завантаження з фосфогіпсу на 12,0–12,5 %. І лише починаючи зі зменшення об'єму завантаження з фосфогіпсу на 13,5-15,0% спостерігалась тенденція до зменшення «осередків» біоокиснення, що мали розвинений бактеріальний матрикс на поверхні фосфогіпсових гранул і відповідно ефективність газоочищення зменшувалася у межах від 1,3 до 5,4 %.

При дослідженні газових потоків із високим вмістом сірководню не відбувалося зменшення ефективності біохімічного очищення газових потоків при початковій величині зменшення завантаження з фосфогіпсу на 1 %.

Із величиною втрати модифікованих гранул фосфогіпсу на 9 % від загального об'єму завантаження відбувалося незначне зниження ефективності процесу газоочищення на 1,2–2,0 %.

При цьому система стабільно працювала поки втрати об'єму завантаження не перевищували 12% від початкового об'єму завантажених модифікованих гранул фосфогіпсу.

Подальше збільшення втрат об'єму модифікованих гранул фосфогіпсу в межах 13,5–15 % призводило до зниження ефективності газоочищення до 10 % для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації [11]. Такий ефект був спричинений зниженням концентрації біогенних сполук, що необхідні для розвитку тіобактерій внаслідок біотрансформації як мінерального субстрату фосфогіпсу та зменшенням об'ємної частки модифікованих гранул фосфогіпсу в біофільтрі.

#### 4.2.4 Дослідження впливу дози дозавантаження з фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації

ЕФО біогазу була постійною при величині втрати об'єму завантаження з фосфогіпсу у межах 12,0–12,5 % від загального об'єму завантаження.

Починаючи із втрати об'єму завантаження з фосфогіпсу на 13,5–15,0 % спостерігалася тенденція до зменшення «осередків» біоокиснення, що мали розвинений бактеріальний матрикс на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу і відповідно ЕФО газу зменшувалася на 1,3–5,4 % (рис. 4.9) і становила в середньому 94,5 % (додаток Л)

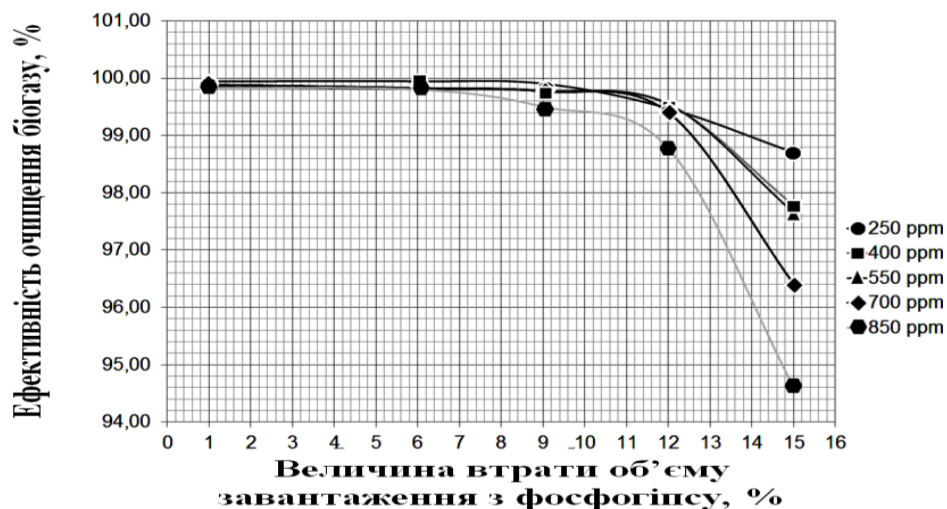


Рисунок 4.9 – Залежність ЕФО біогазу з концентрацією сірководню від 250 до 850 ppm від величини втрати завантаження з фосфогіпсу, % від загального об'єму завантаження в біофільтрі

При дослідженні газових потоків із високим вмістом сірководню не відбувалося зменшення ефективності біохімічного очищення при початковій величині втрати завантаження з фосфогіпсу 1,0 % (рис. 4.10).

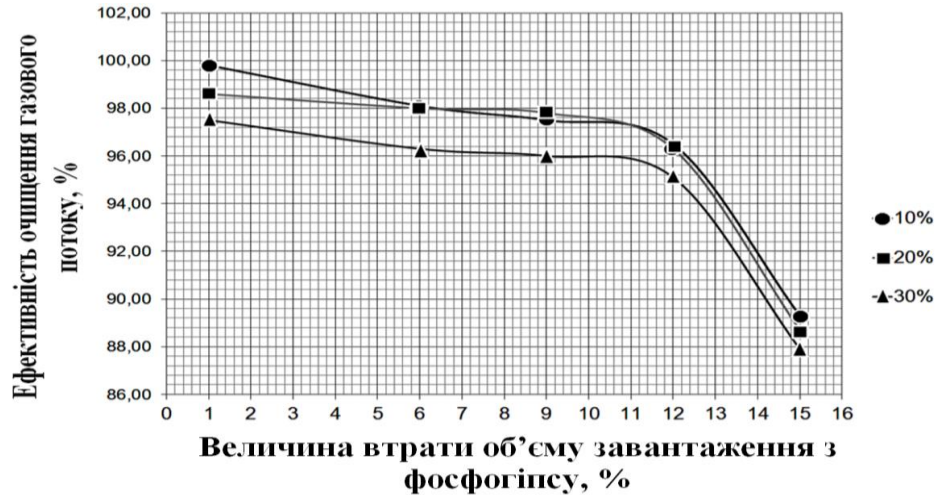


Рисунок 4.10 – Залежність ЕФО газової суміші визначеного складу з концентрацією сірководню не менше ніж 10% від об'єму газу від величини втрати завантаження з фосфогіпсу, в % від загального об'єму завантаження в біофільтрі

Зі зменшенням об'єму завантаження з фосфогіпсу на 9 % відбувалося незначне зниження ефективності процесу газоочищення на 1,2–2,0 % від початкового і становило 99,5–98,6 %. При цьому система стабільно працювала до граничного значення 12 % втрати від об'єму загального завантаження з фосфогіпсу.

Подальше зменшення об'єму модифікованих гранул фосфогіпсу в межах 13,5–15 % призводило до зниження ЕФО до рівня 88 % для високонавантажених за сірководнем систем біодесульфуризації. Такий ефект спричинило зниження концентрації біогенних речовин, необхідних для розвитку тіобактерій, внаслідок біотрансформації як мінерального субстрату фосфогіпсу та зменшення його об'ємної частки в біофільтрі [11].

Таким чином, за одержаними результатами (рис. 4.9, 4.10) вплив величини втрати завантаження з фосфогіпсу ( $D_{ГФ}$ ) за різних концентрацій

сірководню в газовому потоці ( $X_3^*$  та  $X_3^{**}$ ) на ЕФО апроксимується рівнянням регресії:

– при очищенні біогазу

$$EFO = 97,8388 + 5,094 \cdot D_{ГФ} + 0,48 \cdot X_3^* - 0,301 \cdot D_{ГФ}^2 \quad (4.13)$$

Коефіцієнт детермінації становить  $R^2 = 0,9645$ ; стандартна похибка оцінювання – 0,4212;

– при очищенні інших газових потоків із вмістом сполук сірки в діапазоні від 10 до 30 %

$$EFO = 101,1497 - 10,875 \cdot D_{ГФ} - 1,27 \cdot X_3^{**} - 0,461 \cdot D_{ГФ}^2 \quad (4.14)$$

Коефіцієнт детермінації становить  $R^2 = 0,9578$ ; стандартна похибка оцінювання – 0,3910.

Необхідно зазначити механізми біотрансформації, які є важливими для визначення ефекту від використання як мінерального носія для бактеріальної культури модифікованих гранул дигідратного фосфогіпсу. Так, фосфогіпс із модифікованою поверхнею характеризується низькою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції всередину гранул продуктів життєдіяльності мікроорганізмів (біосірки). На поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу утворюється стійка біоплівка, в якій представлені сульфідокиснювальні бактерії *Thiobacillus sp.*, при цьому бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори (порівняно з розмірами клітин) вглиб гранул, клітини піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів і «зрошуються» з ними, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок». Утворений метаболіт – біосірка – виявляється на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу і легко піддається видаленню. Також відсутня необхідність підведення додаткових поживних речовин у водний розчин.

Виходячи з результатів дослідження (рис. 4.7–4.9), доза дозавантаження з фосфогіпсу повинна становити не менше 14 % від початкового об'єму завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі з періодичністю дози дозавантаження 45–55 діб, що має пряму кореляцію з концентрацією сполук сірки в газовому потоці, який піддається очищенню. Так, під час очищення біогазу доза модифікованих гранул фосфогіпсу дозавантажується на 55-ту добу, а під час очищення газових потоків із високим вмістом сполук сірки – на 45-ту добу роботи біофільтра.

#### **4.2.5 Дослідження процесу промивання біофільтра для видалення біосірки з поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу**

Для процесу газоочищення важливим є організація раціонального 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. Так, при проходженні об'єму газу через мінеральне завантаження розчинений сірководень затримується в біофільтрі на час ( $X^*_1$ ) до повної конверсії й цей проміжок часу і є періодом накопичення сірки на модифікованих гранулах фосфогіпсу, після проходження якого вона видалається.

Для вилучення елементарної сірки здійснювали промивання біофільтра проточною водопровідною водою, яку подавали зі зрошувальної системи у верхній частині біофільтра впродовж певного часу ( $X^*_5$ ). Організація видалення сірки може проводитися без зупинення подачі газового потоку на очищення. Як бачимо з рис. 4.11, максимальний вихід елементарної сірки при очищенні біогазу становив 99,3 г/дм<sup>3</sup> водного розчину.



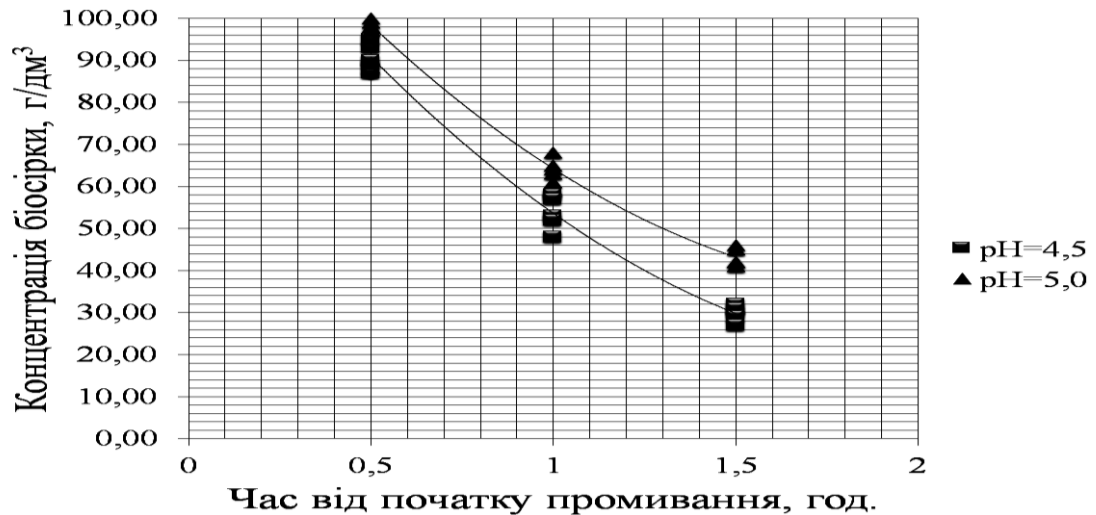


Рисунок 4.11 – Залежність величини зміни концентрації біосірки ( $M(Y_3)$ ), яка видаляється з біофільтра при очищенні біогазу, від часу промивання біофільтра ( $X_5^*$ ) за різних значень рН системи

Необхідно зазначити, що екологічний ефект від запропонованого способу очищення сірководневих газів відбувається також за рахунок утилізації фосфогіпсу, що сприятиме зменшенню техногенного навантаження на довкілля з боку місць накопичення та складування відходів хімічної промисловості.

При зростанні вмісту сірководню у біогазі збільшувалися відкладення біосірки на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу і час промивання становив 1,5 год (рис. 4.11), відповідно це сприяло збільшенню частки компонентів фосфогіпсу, що вимивались із системи разом із біосіркою.

Залежність величини зміни концентрації сірки ( $M(Y_3)$ ), яка видаляється з біофільтра, від часу промивання біофільтра ( $X_5^*$ ) за різних значень рН системи при очищенні біогазу апроксимується такими рівняннями регресії:

– при рН = 5,0

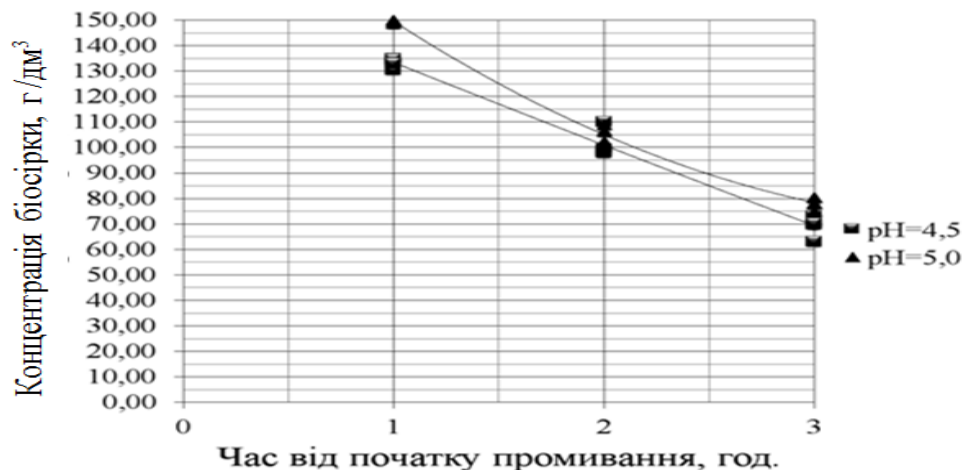
$$M(Y_3) = 26,8 \cdot X_5^{*2} - 114,6 \cdot X_5^* + 141,4 \quad (R^2 = 0,9874); \quad (4.15)$$

при рН = 5,5

$$M(Y_3) = 26,4 \cdot X_5^{*2} - 108 \cdot X_5^* + 145,8 \quad (R^2 = 0,9935). \quad (4.16)$$

Періодичність вимивання біосірки із поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу визначали за візуальним спостереженням та як функцію від метаболічної активності тіобактерій у часі.

Залежність концентрації сірки у водному розчині від тривалості промивання наведені на рис. 4.12 при очищенні газової суміші з високим вмістом  $H_2S$  (більше ніж 10 %). При цьому максимальний вихід біосірки становив  $150 \text{ г/дм}^3$  [6].



Рисунки 4.12 – Залежність величини зміни концентрації сірки  $M(Y_3)$ , яка видаляється з біофільтра при очищенні газової суміші певного складу, від часу промивання біофільтра ( $X_5^{**}$ ) за різних значень рН системи

Залежність величини зміни концентрації сірки  $M(Y_3)$ , яка видаляється з біофільтра, від часу промивання біофільтра ( $X_5^{**}$ ) за різних значень рН системи при очищенні газових сумішей із високим вмістом сірководню апроксимується такими рівняннями регресії:

– при рН = 5,0

$$M(Y_3) = 0,454 \cdot X_5^{**2} - 33,85 \cdot X_5^{**} + 166,8. \quad (R^2 = 0,9834); \quad (4.17)$$

– при рН = 5,5

$$M(Y_3) = 8,957 \cdot X_5^{**2} - 71,417 \cdot X_5^{**} + 212,03. \quad (R^2 = 0,9948). \quad (4.18)$$

Необхідно зазначити, що при видаленні сірки в першу годину промивання видаляли основну її частину, при цьому максимальний вихід елементарної сірки досягав 149 г на 1 дм<sup>3</sup> водного розчину. За подальші періоди промивання кількість вимитої сірки зменшувалася по масі й досягала 99 г/дм<sup>3</sup> (через 2 години) і 70 г/дм<sup>3</sup> (через 3 години), тобто простежувалася нелінійна закономірність вимивання сірки.

### **4.3 Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні завантаження з фосфогіпсу**

Математична модель розробленого процесу біодесульфуризації газового потоку з використанням завантаження з фосфогіпсу базується на класичній моделі Моно, що широко використовується при оптимізації біотехнологічних систем.

При математичному моделюванні кінетики конверсії сірководню сіркоокиснювальними мікроорганізмами в процесі утилізації фосфогіпсу були висунуті припущення: увесь робочий об'єм біофільтра однорідно заповнений завантаженням із фосфогіпсу; концентрації мінерального субстрату (фосфогіпсу) і біоплівки в кожній точці біофільтра однакові; концентрація субстрату і загальна кількість клітин пов'язані лінійно, зміна концентрації сірководню ( $C_{H_2S}$ ) при проходженні максимуму за кількістю життєздатних клітин  $N$  (при  $\mu_m = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} = \text{const}$ ) дає експоненційну функцію та

виявляє залежність від біохімічних властивостей завантаження з фосфогіпсу ( $\xi_{ГФ}$ ).

Важливим для аналізу ефективності застосування фосфогіпсу як мінерального носія для іммобілізації мікроорганізмів є оцінювання біохімічної ємності завантаження з фосфогіпсу з урахуванням сорбційних процесів на його поверхні та рівномірного розподілу сірководню газопотоку. Тоді поведінку концентрації сірководню у часі та зміну величини біохімічної ємності завантаження з фосфогіпсу можна описати системою звичайних диференціальних рівнянь [129]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = C - \frac{\xi_{ГФ}}{Y_{X/S}} \cdot (e^{(\mu_m - \lambda)\tau} - 1), \\ \frac{d\xi_{ГФ}}{d\tau} = \frac{F_{Г} \cdot \tau}{V_{ГФ}} \cdot \frac{1}{\mu_m} \cdot \alpha_B, \end{array} \right. \quad (4.19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{H_2S}}{d\tau} = C - \frac{\xi_{ГФ}}{Y_{X/S}} \cdot (e^{(\mu_m - \lambda)\tau} - 1), \\ \frac{d\xi_{ГФ}}{d\tau} = \frac{F_{Г} \cdot \tau}{V_{ГФ}} \cdot \frac{1}{\mu_m} \cdot \alpha_B, \end{array} \right. \quad (4.20)$$

де  $\xi_{ГФ}$  – біохімічна ємність завантаження з фосфогіпсу, гН<sub>2</sub>S/дм<sup>3</sup>;

$C$  – концентрація Н<sub>2</sub>S у газопотоці, г/дм<sup>3</sup>;

$Y_{X/S}$  – економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобактерій за субстратом – сірководнем;

$\mu_m$  – питома швидкість росту тіобактерій, год<sup>-1</sup>;

$\lambda$  – константа швидкості інактивації, частота відмов, що призводять до втрати здібностей клітин тіобактерій до розмноження, год<sup>-1</sup>;

$F_{Г}$  – вхідні витрати газопотоку, що містить сірководень, дм<sup>3</sup>/год.;

$\tau$  – час контакту, год.;

$V_{ГФ}$  – питомий об'єм шару модифікованих гранул фосфогіпсу в біофільтрі або біоскрубері, дм<sup>3</sup>;

$\alpha_B$  – окисна здатність біоплівки, г/дм<sup>3</sup>·год.

У процесі метаболічної діяльності сіркоокиснювальних бактерій відбувається споживання як мінерального субстрату фосфогіпсу. Тому при розрахунку величини зниження концентрації сірководню у газовому потоці у рівняння (4.19) було введено показник, що характеризує біохімічну ємність фосфогіпсового завантаження. У виразі (4.20) при описанні біохімічної ємності було враховано як фізико-хімічні параметри, що впливають на інтенсивність сорбції на поверхні гранул, так і біохімічну активність, яка характеризується питомою швидкістю росту бактерій і окиснювальною здатністю біоплівки, що була визначена експериментально.

Як бачимо з графіка (рис. 4.13) окисна здатність біоплівки  $\alpha_B$  змінюється зі зміною концентрації сірководню в газовому потоці.

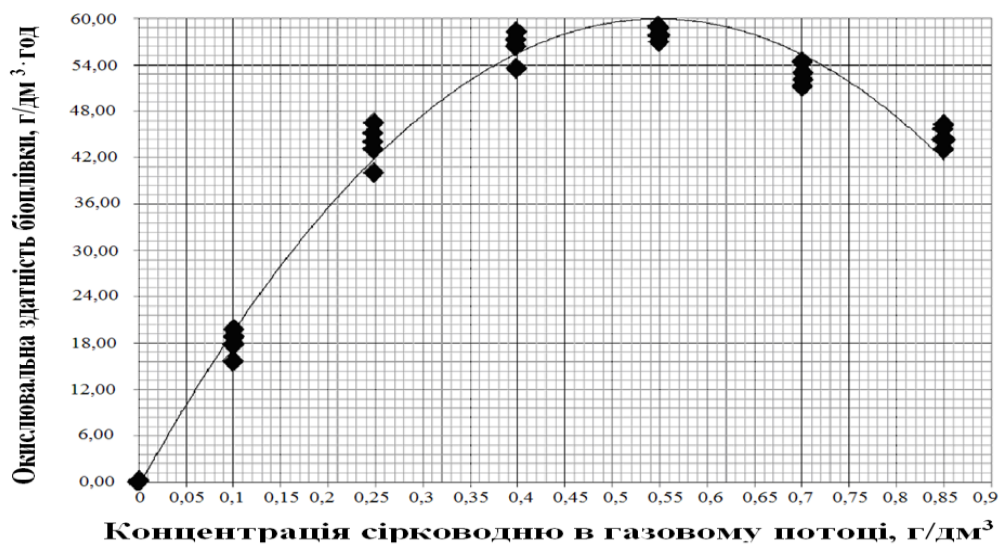


Рисунок 4.13 – Крива окисної здатності біоплівки (за експериментальними даними)

Експериментальні дані залежності окисної здатності біоплівки від концентрації сірководню ( $C$ ) в біогазі можна апроксимувати рівнянням регресії:

$$\alpha_B = -0,0034C^2 + 3,6775C - 9,2637 \quad (R^2 = 0,9737). \quad (4.21)$$

При реалізації математичної моделі використовували значення констант, наведених у додатку М. Вихідні дані визначали відповідно до біохімічних умов проведення процесу очищення газового потоку (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вихідні дані для проведення математичного моделювання

| Початкові умови | Значення | Одиниці виміру         |
|-----------------|----------|------------------------|
| $\tau$          | 1,5      | год.                   |
| $F_r$           | 13,8     | дм <sup>3</sup> / год. |
| $V_{ГФ}$        | 1,8      | дм <sup>3</sup>        |

При цьому значення концентрації  $H_2S$  змінювалися в діапазоні, г/дм<sup>3</sup> : 0,25, 0,40, 0,55, 0,70, 0,85.

Для розроблення комп'ютерної моделі використовували мову програмування C<sup>++</sup> в інтегрованому середовищі Borland C<sup>++</sup>, призначеному для опису широкого кола завдань, що містить механізми керування обчислювальним процесом і роботи з даними, які оптимально підходять для вирішення поставленого завдання.

Для розрахунку коефіцієнта кореляції між експериментально визначеними значеннями концентрації сірководню і значеннями, одержаними при моделюванні, був використаний пакет програм MS Excel із вбудованою функцією КОРРЕЛ.

Було одержано криву, що відповідала теоретичній динаміці зниження  $H_2S$  і мала добрий збіг із дослідними даними (рис. 4.14).

Найбільше зменшення концентрації сірководню припадало на другий півперіод від 0,5 до 1,0 год, що відповідало стабілізації розвитку бактеріальної плівки на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу після закінчення адаптаційного періоду.

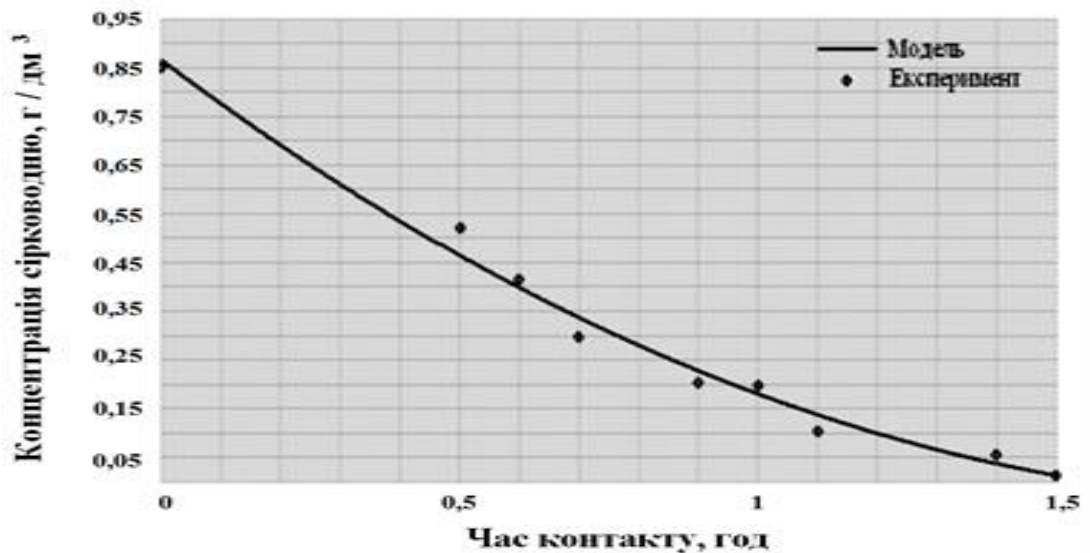


Рисунок 4.14 – Зміна концентрації  $H_2S$  у часі. Порівняльний аналіз експериментальних даних і результатів математичного моделювання ( $r = 0,923$ )

Таким чином, для реалізації процесу утилізації фосфогіпсу у технологічних системах захисту атмосферного повітря важливим є врахування рівня біоактивності при іммобілізації сіркоокиснювальних бактерій на поверхні завантаження з фосфогіпсу й ступеня біотрансформації дигідратного фосфогіпсу у процесі окиснення домішок газового потоку для досягнення найбільш високого екологічного ефекту.

#### Висновки до розділу 4

1 Уперше за допомогою моделювання визначені оптимальні фізико-хімічні параметри роботи систем біодесульфуризації з використанням завантаження із фосфогіпсу для досягнення ЕФО вище ніж 95 % за різних рівнів навантаження за вмістом сполук сірки в газових потоках:

– 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;

– при очищенні біогазу нова доза модифікованих гранул фосфогіпсу дозавантажується на 55-ту добу, а при очищенні 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; при цьому максимальний вихід біосірки досягає 149 г на 1 дм<sup>3</sup> водного розчину за 1 годину.

2 Запропонована математична модель дозволяє врахувати вплив величини біохімічної ємності завантаження із фосфогіпсу на зміну концентрації сірководню у часі в процесі очищення газових потоків. При цьому вона описує кінетику видалення сірководню, динаміку зміни біохімічної ємності фосфогіпсу та окисну здатність біоплівки, що дозволяє здійснювати прогноз процесу біодесульфуризації для оптимізації параметрів роботи технологічної системи захисту атмосферного повітря.

3 Результати, одержані при математичному моделюванні процесу видалення сірководню, узгоджуються з експериментальними даними, що відповідають динаміці зменшення цієї домішки в газовому потоці в процесі його очищення. Між величинами, одержаними внаслідок розв'язку математичної моделі, та експериментальними даними спостерігається тісний кореляційний зв'язок ( $r = 0,923$ ).



## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНІКО-ЕКОЛОГІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ У ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ

#### **5.1 Проектування екологічно безпечного процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря**

Побудова технологічної схеми руху матеріальних потоків на принципах екологічної безпеки є необхідною умовою реалізації виробничого процесу.

До основних вимог, що висувуються до технологічної схеми, відносять:

- простоту виконання та автоматизації устаткування;
- доцільність розміщення устаткування відповідно до напрямку матеріальних потоків;
- вибір оптимального режиму роботи технологічного устаткування – періодичного або безперервного;
- виділення кінцевого продукту оброблення;
- видалення газової фази із системи та її утилізація;
- можливість створення систем рециклінгу речовинних потоків;
- утилізація побічних продуктів виробництва.

На підставі оброблення та аналізу експериментальних і теоретичних даних була розроблена принципова блок-схема процесу утилізації фосфогіпсу (рис. 5.1).

Розглянемо основні стадії процесу та їх вплив на довкілля.

1 Згідно з технологічними умовами сировина перед окатуванням повинна мати вологість 12 %. При цьому якщо вологість фосфогіпсу у відвалі становить 12–16 %, то попереднє сушіння не потрібне.



Рисунок 5.1 – Технологічна схема виробничого процесу

2 Наступний етап – змішування. Він призначений для змішування фосфогіпсу з додаванням вапна, при цьому використовуються шнекові змішувачі. Стрічковим конвеєром сировина надходить у гранулятор.

3 Зі змішувача маса сировини подається в гранулятор, де відбувається зрошення розчином біоактивної солі, що, крім основної цільової функції, мінімізує утворення пилу в процесі окатування. Для встановлення необхідної вологості сировини використовують установку дозування розчину.

Окатування здійснюється в тарілчастому грануляторі, оскільки згідно з технологічним процесом не потрібне досягнення монодисперсної фази готового продукту.

Гранулятор тарілчастий призначений для одержання кулястих гранул розміром 4–5 мм методом окатування під час перероблення потоків 5 т/год. Робочий орган гранулятора – обертова тарілка із плоским днищем і електромеханічний привод обертання. Тарілка закрита кришкою, на якій установлені напрямні потоку, форсунки для введення розчину. Форсунки

поміщені в кульові шарніри для подачі свіжого розчину в будь-яку точку шару, що рухається.

У технологічному рішенні передбачено виведення запиленого повітря за допомогою компресора і його подача на рукавні фільтри (ступінь очищення 98 %) з подальшим видаленням через димову трубу.

4 Далі ковшовим елеватором закритого типу модифіковані гранули фосфогіпсу з вологістю 32 % транспортуються в сушарку закритого типу. Сушарка для сипучої сировини являє собою аеродинамічний барабан, теплоносієм якого є гаряча пара, що забезпечує рівномірне підтримання температури 343 К по всій довжині сушильного барабана.

Утворення теплоносія відбувається за допомогою нагрівання води в паровому котлі. Паливом для котла є деревні пелети. Димові гази по трубі виводяться до загальної системи очищення, і надалі очищені викиди надходять в атмосферу. Згідно з технологічними умовами готовий продукт окатування повинен мати вологість не більш ніж 10 % для зручності транспортування на склад.

5 Підсушені модифіковані гранули фосфогіпсу ковшовим елеватором подаються в бункер готової продукції, де і пакуються.

Далі – на склад готової продукції або транспортуються на споруди біологічного очищення газових потоків для утилізації в технологічних системах захисту атмосферного повітря. На даному етапі викиди забруднювальних речовин в атмосферу відсутні. Ковшові елеватори, стрічкові конвеєри використовують закритого типу. Під час транспортування сировини викиди забруднювальних речовин в атмосферу відсутні.

Вплив на атмосферне повітря обумовлене в основному викидами від водонагрівального котла. Ці викиди будуть подаватися до загальної системи очищення газопилових викидів. Концентрації речовин (оксидів азоту, вуглецю тощо), що виділяються від рукавних фільтрів, є незначними.

Водовідведення при виробництві модифікованих гранул фосфогіпсу здійснюватися не буде. Вода у водонагрівальному котлі під дією високих температур переходить у стан пари й виводиться в атмосферу через трубу, проходячи попереднє очищення на рукавних фільтрах.

Вода використовується для формування розчину біоактивної солі (манган сульфату, 3 мас. %) і зрошення напівфабрикату в грануляторі. Застосовувана технологія не впливає на водні об'єкти. Стічні води в цьому випадку виключені.

У наслідок застосування цієї технології вплив на рослинність і тваринний світ буде зведено до мінімального. Оскільки, реалізація технології можлива лише в критому приміщенні, то вплив на тваринний світ практично виключається. При цьому технологічну лінію доцільно розміщувати на території відвалу фосфогіпсу, що не вимагає додаткового відчуження земель й вирубки насаджень для будівництва приміщення й організації спеціального майданчика.

Обладнання технологічної лінії містить процеси, що проходять із підвищеними температурами, такі як сушіння сировини в сушильному барабані, спалювання палива в котлі. Обладнання виконане в захисних теплоізоляційних кожухах, які запобігають передачі тепла в навколишнє середовище.

Застосування технологічної лінії виробництва модифікованих гранул фосфогіпсу не виявить значного впливу на навколишнє середовище.

6 У процесі очищення газових потоків у біофільтрі, що застосовуються в технологіях захисту атмосферного повітря, відбувається утворення стоків після промивання й зрошення ( $100\text{--}120 \text{ дм}^3/\text{год.}$ ), які подаються у відстійник закритого типу для осадження густого осаду біосірки ( $95\text{--}150 \text{ г/дм}^3$  стоків). Рідка фаза з блока відстоювання подається в накопичувальну ємність системи зрошення, де змішується з водопровідною водою й подається для промивання біофільтра.

Біосірка як вторинний продукт може використовуватися в сільському господарстві. Об'єм її утворення залежить від концентрації сірковмісних сполук, що надходять до системи в газовому потоці. Відповідно під час очищення газового потоку з концентрацією сірководню 850 ppm утворення побічного продукту становить на рівні 9,8 кг/год, за добу – 235,2 кг, і щорічний випуск біосірки становить 85,8 тонни.

Необхідно зауважити, що при експлуатації одного біофільтра, технічні характеристики якого наведені у додатку П, відбувається утилізація завантаження із фосфогіпсу масою 70,59 т/рік.

При цьому початкове завантаження біофільтра модифікованими гранулами фосфогіпсу  $V_{фз}$  становить 70 % від об'єму біофільтра  $V_{ф}$  і розраховується таким чином:

$$V_{фз} = V_{ф} \cdot 0,7 = 35 \text{ м}^3 \cdot 0,7 = 24,5 \text{ м}^3. \quad (5.1)$$

При цьому  $V_{ф} = \pi \cdot R^2 \cdot H$ ,

де  $R$  – радіус установки біофільтра (0,75 м);

$H$  – висота установки біофільтра (20 м).

Тоді враховуючи, що щільність завантаження з фосфогіпсу становить 1 470 кг/м<sup>3</sup>, його маса, що витрачається спочатку для завантаження біофільтра становить:  $1\,470 \cdot 24,5 = 36015 \text{ кг} = 36,015 \text{ т}$ .

За результатами дослідно-промислових випробувань доза дозавантаження фосфогіпсового носія в процесі роботи установки біофільтра здійснюється на 45-ту добу і становить 12 % від початкового об'єму його завантаження:  $36,015 \cdot 0,12 = 4,322 \text{ т}$ .

Оскільки експлуатація біофільтра здійснюється в безперервному режимі, тоді за 1 рік маємо 8 циклів дозавантаження. Відповідно річна доза завантаження із фосфогіпсу, що подається у систему, становить 34,574 т.

При цьому при площі перерізу  $21 \text{ м}^2$  ( $S_{\text{пл}} = h \cdot 2r$ , де  $h$  – висота завантаження із фосфогіпсу;  $r = R$ ) шару фосфогіпсового завантаження продуктивність установки біофільтра становить  $5\,460 \text{ м}^3$  газового потоку за 1 годину при номінальній  $260 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^2$  перерізу шару завантаження з фосфогіпсу за 1 год.

7 Популяції тіобактерій, іммобілізовані на носії з фосфогіпсу в біофільтрі, є нешкідливими для навколишнього середовища. Енергія, необхідна для їх розвитку, утворюється внаслідок окиснення сульфідів. Це автотрофні організми, яким необхідний  $\text{CO}_2$  як єдине джерело вуглецю.

Сіркобактерії трапляються в природному середовищі й входять до природних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. У разі потрапляння в навколишнє середовище з продуктами своєї життєдіяльності (біосіркою) біомаса тіобактерій відмирає й асимілюється ґрунтом як додаткове джерело органічної речовини.

Конструкція з корозійностійкого матеріалу забезпечить міцність біофільтра чи біоскрубера. Основна частка біомаси зберігається всередині апарата і після закінчення терміну його експлуатації компостується разом із залишковим матеріалом завантаження.

Сформований у процесі експлуатації біофільтра чи біоскрубера, залишковий матеріал завантаження із фосфогіпсу разом із біомасою є біонеорганічним і може використовуватися як біокомпозитний матеріал.

Оскільки у процесі біохімічних перетворень відбувається біосорбція та зв'язування токсичних компонентів, зокрема  $\text{VM}$ , у комплексній сульфідно-карбонатній фракції, то утворений біокомпозит є екологічно безпечним і може використовуватись як аналог біопрепаратів для процесів ремедіації природно-антропогенних ландшафтів.

Застосування біофільтрів із завантаженням із модифікованих гранул фосфогіпсу може бути досить широким, зокрема для біохімічного очищення 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;
- при переробленні продуктів харчування, на біотехнологічних виробництвах, зокрема грибних фермах, коптильнях;
- на олійних підприємствах;
- очищення викидів з установок сушіння шламу;
- для очищення газоповітряних викидів від промислових виробничих комплексів.

Крім того, 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.

## 5.2 Розрахунок біофільтра з завантаженням із фосфогіпсу

Існують стандартні методики розрахунків сорбційних фільтрів [130] та біофільтрів [131]. Однак вони не враховують біохімічних властивостей мінерального завантаження.

При цьому потрібно враховувати особливості функціонування біохімічної системи газоочищення в процесі експлуатації завантаження із модифікованих гранул фосфогіпсу.

Так, площу фільтра можна визначити по формулі, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{q_{\Gamma}}{v_{\Gamma}}, \quad (5.2)$$

де  $q_{\Gamma}$  – витрати потоку, що очищається, м<sup>3</sup>/год;

$v_{\Gamma}$  – швидкість фільтрування потоку через фільтраційний шар завантаження, м/год.

При розрахунках  $v_{\Gamma}$  необхідно враховувати властивості матеріалу завантаження.

Так, виходячи з одержаних експериментальних і теоретичних досліджень, був визначений 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 самих модифікованих гранул фосфогіпсу можна знайти з виразу, м<sup>2</sup>/год

$$v_{\Gamma} = \left( \frac{\left( \frac{C_0}{100} \right) \cdot m_{\Gamma} \cdot \tau}{\rho_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma\Phi} \cdot A \cdot l} \right) \cdot \alpha_B \cdot \sigma_{\Gamma\Phi}, \quad (5.3)$$

де  $m_{\Gamma}$  – масова витрата газового потоку, кг/год.;

$\rho_{\Gamma}$  – густина газового потоку, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\Gamma\Phi}$  – об'ємна густина завантаження з фосфогіпсу, кг/м<sup>3</sup>;

$A$  – площа поперечного перерізу шару завантаження з фосфогіпсу, м<sup>2</sup>;

$l$  – довжина шару завантаження з фосфогіпсу в біофільтрі, м;

$\alpha_B$  – окисна здатність біоплівки, кг/м<sup>3</sup>·год;

$\sigma_{\Gamma\Phi}$  – ширина зони біоокиснення на поверхні модифікованих гранул фосфогіпсу, м;

$C_0$  – концентрація на вході H<sub>2</sub>S, % від загального об'єму.

Висота завантаження біофільтра, м:



$$H_{\text{бф}} = \frac{D_{\text{max}} \cdot q_{\Gamma} \cdot \tau}{F \cdot \xi_{\Gamma\Phi}}, \quad (5.4)$$

де  $\tau$  – тривалість контакту потоку, що очищується, год;

$D_{\text{max}}$  – максимальна доза модифікованих гранул фосфогіпсу, г/дм<sup>3</sup> (кг/м<sup>3</sup>), визначена експериментально;

$q_{\Gamma}$  – витрати потоку, що очищується, м<sup>3</sup>/год;

$\xi_{\Gamma\Phi}$  – біохімічна ємність фосфогіпсу, кгН<sub>2</sub>S/м<sup>3</sup>.

Об'єм завантаження фосфогіпсу, м<sup>3</sup>:

$$W_{\text{бф}} = F \cdot H_{\text{бф}}. \quad (5.5)$$

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, що подається на очищення, а також біосорбційної ємності модифікованих гранул фосфогіпсу й біоактивності біоплівки на його поверхні.

### **5.3 Розроблення технологічних схем очищення газових потоків від сполук сірки з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу**

#### **5.3.1 Установка біофільтра для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу**

На рисунку 5.2 наведена технологічна схема здійснення способу очищення газового потоку в біофільтрі [4].

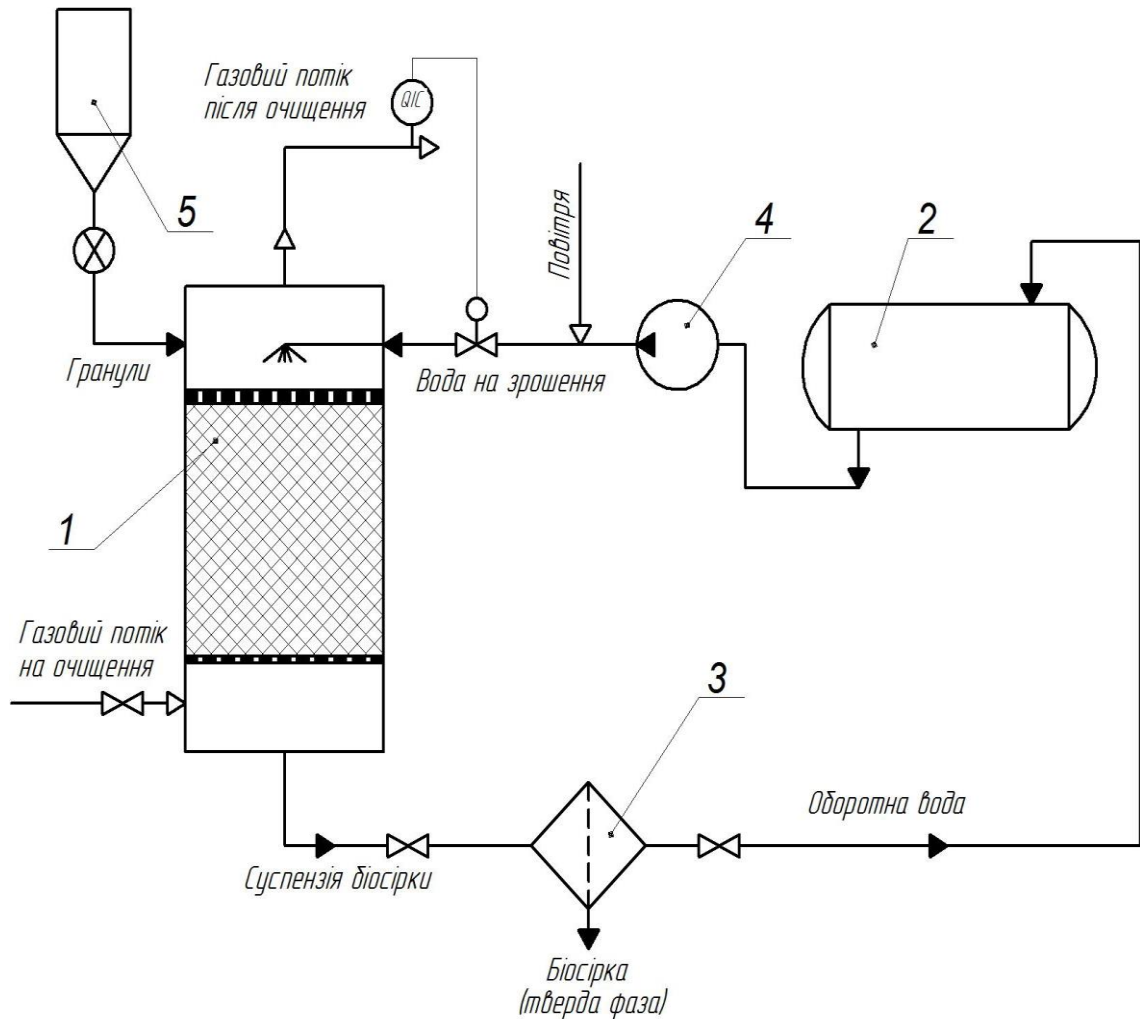


Рисунок 5.2 – Установка біофільтра для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Спосіб здійснюється таким чином відповідності до рисунку 5.2.

Газовий потік, забруднений сполуками сірки, через днище вводиться в аеробний біофільтр, виготовлений у вигляді колони (1) з завантаженням із фосфогіпсу. В процесі метаболічної активності тіобактерій, що іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії з фосфогіпсу, відбувається трансформація сполук сірки (зокрема гідроген сульфід) в біосірку.

При цьому зволоження завантаження із фосфогіпсу відбувається за допомогою системи зрошення, яка складається з накопичувальної ємності (2) та перфорованих трубок. Воду для зрошення перекачують насосом (4) до

колони (1) біофільтру. Перед подачею до системи вода аерується, при цьому повітря подається через вентилятор.

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).

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. При 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 завантаженням із фосфогіпсу.

Описаний спосіб може бути використаний для очищення будь-яких виробничих газів, за умови, що температура газів не занадто висока для біологічної активності, тобто знаходиться в межах від 293 до 318 К.

Таким чином, використання оптимізаційних розрахунків і технологічних удосконалень дозволило одержати завантаження з фосфогіпсу потрібної якості для його утилізації у технологіях захисту атмосферного повітря, на що одержано патент на корисну модель «Спосіб видалення сполук сірки з газових потоків» (додаток Н).

### 5.3.2 Установа біоскрубера для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

На рисунку 5.3 наведена технологічна схема здійснення способу очищення газового потоку від сполук сірки в системі біоскрубера.

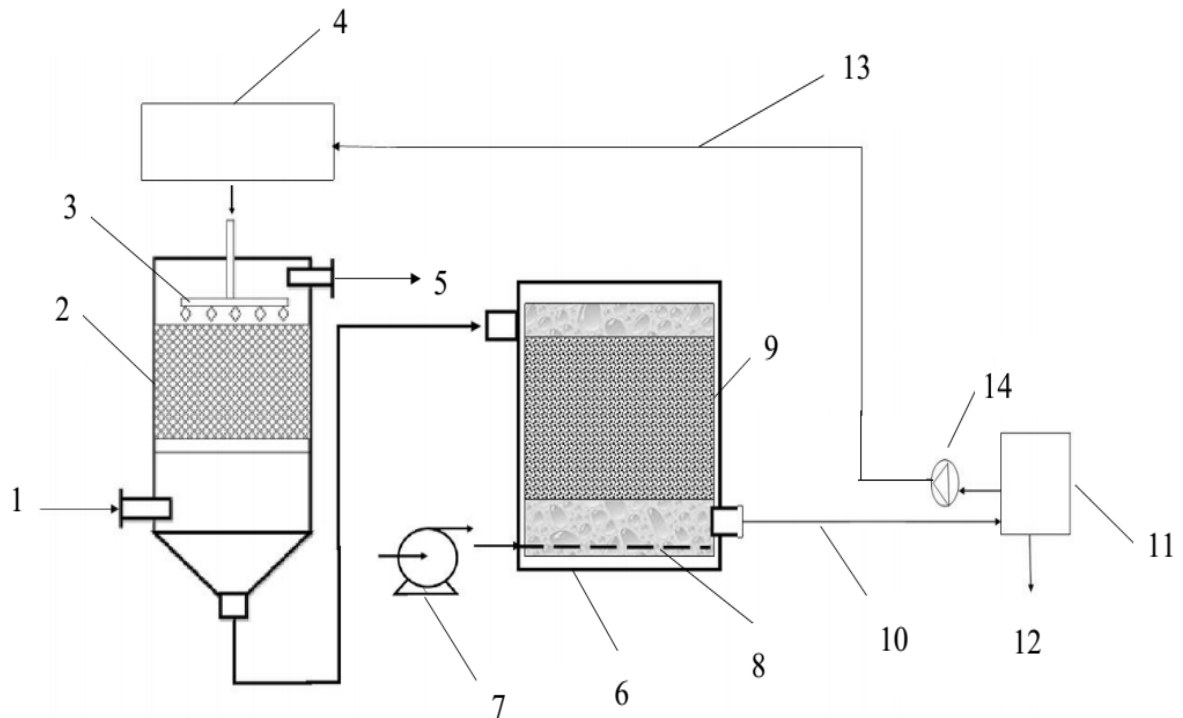
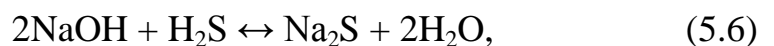
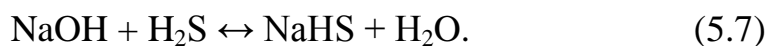


Рисунок 5.3 – Схема біоскрубера для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Газовий потік (1) подається через патрубок у скруббер (2), в який надходить розчин NaOH або Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>S за реакціями:





При цьому розчин подається через систему зрошування (3) з накопичувальної ємності (4). Потім рідина із скрубера (2) надходить в аеробний біореактор (6), що містить іммобілізовану на мінеральному завантаженні із фосфогіпсу (9) біомасу тіобактерій, де відбувається окиснення сірководню з утворенням біосірки і регенерація лужної рідини, яка повертається в скрубера (2) для абсорбції наступної порції сірководню.

За допомогою насоса (7) відбувається надходження повітря до системи аерації (8). Потім рідина із аеробного біореактора через трубопровід (10) надходить у відстійник (11), де відбувається розділення біосірки і слабколужного розчину.

У блоці (11) біосірка (12) з цієї суспензії висушується і підлягає утилізації. Видалений розчин трубопроводом (11) перекачується в накопичувальну ємність (4) системи зрошення за допомогою насоса (14).

Застосування біоскрубів є доцільним при очищенні висококонцентрованих за сполуками сірки газових потоків при обсягах навантаження на систему очищення більше ніж 50 000–100 000 м<sup>3</sup>/год для роботи системи в неперервному режимі очищення. При цьому розчини, що використовуються для розчинення домішок із газового потоку, є стандартними для систем біохімічної десульфуризації.

#### **5.4 Аналіз напрямків використання вторинного продукту утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря**

Унаслідок біоочищення відхідних газів тіобацилами від сірководню в ході реакцій утворюється біосірка, склад якої близький до газової сірки, що одержується хімічним шляхом з використанням реакції Клауса й окисно-відновних процесів (рис. Г.1.4).

Відомо, що газова сірка має гідрофобні властивості й широко використовується не лише як додаткове джерело сірки в ролі сировини для хімічної промисловості, а й може застосовуватися в екотехнологіях доочищення стічних вод та утилізації осадів мулів очисних споруд і природних водойм, у технології сорбції нафтопродуктів при аварійних розливах нафти із застосуванням газової сірки як фільтра із зернистим завантаженням.

Необхідно зазначити, що біосірка на відміну від газової, має достатню гідрофільність й може широко використовуватися в сільському господарстві – бути основою для створення продуктів, які можуть бути рідкими добривами (або їх інгредієнтами), а також рідкими фунгіцидами [125].

Сірка належить до необхідних елементів живлення рослин і за своїм біохімічним значенням стоїть поряд з азотом і фосфором. Її роль визначається тим, що вона входить до складу білків і міститься в амінокислотах (цистеїн, метіонін), вітамінах групи В (В<sub>1</sub>, В<sub>7</sub>). Сірка відіграє важливу роль в окисно-відновних процесах, активізації ферментів, синтезі білків і хлорофілу, стримує накопичення нітратів у рослині.

Біосірка може застосовуватися як добриво, тому що є гідрофільною на відміну від кристалічної сірки. Невеликий розмір часточок сірки гарантує їх рівномірний розподіл по поверхні органів рослин і швидке поглинання рослинами й ґрунтом.

Оскільки популяції тіобактерій є нешкідливою для навколишнього середовища, то й продукти їх життєдіяльності також нешкідливі, й у разі залишку тіл мертвих бактерій серед гранул біосірки, вони поповнять склад ґрунтового гумусу без шкоди навколишньому середовищу. Біосірка не токсична, є можливість дозування даного продукту при розчиненні залежно від варіантів використання (наприклад, позакореневе або кореневе оброблення).

Біосірка (рис. 5.4) також може застосовуватися як акарицид для боротьби з рослиноїдними кліщами і як фунгіцид, насамперед, проти борошнисторосяних грибів.

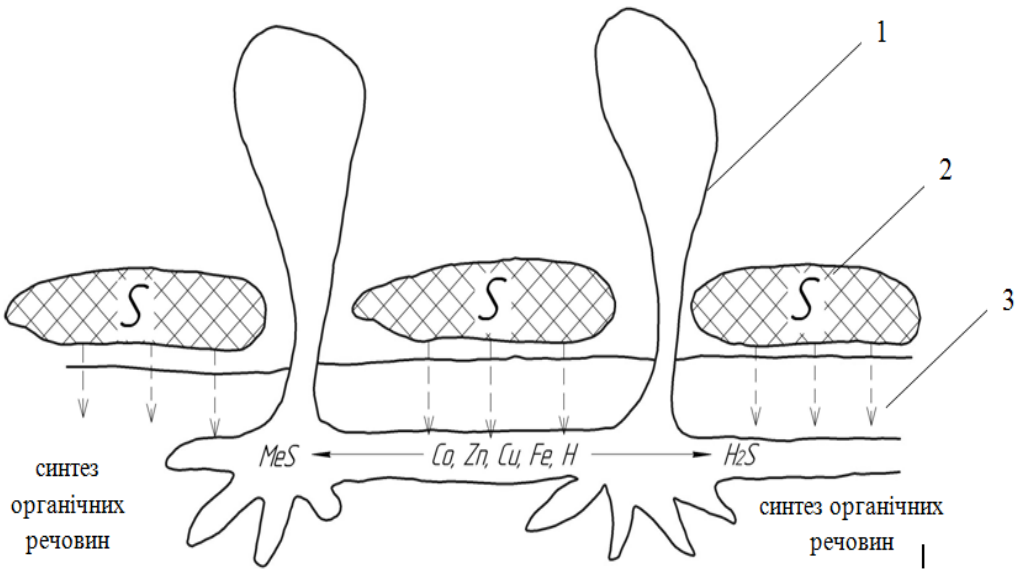


Рисунок 5.4 – Біосірка: загальний вигляд після сепарації

Фунгіцидність сірки обумовлена продуктами її відновлення або окиснення, оскільки сама сірка не активна як фунгіцид, але в той самий час гідрофільна біосірка, легко проникаючи через покриви рослини, може бути одночасно і як позакореневе добриво для рослини.

Частки одержаної біосірки у складі препаратів проникають у міцелій і спори гриба, і завдяки розчиненню в речовинах клітини гриба є акцептором гідрогену й сприяють порушенню нормального перебігу реакцій гідрування й дегідрування. Речовина в оболонці або усередині життєздатних спор гриба перетворюється на сірководень, що пригнічує ферменти дихання.

Елементарна сірка, зв'язуючи метали, що входять до складу ферментів (цинк, мідь, залізо, марганець), утворює сульфід. Інактивація сірководнем ферментів і зв'язування металів елементарною сіркою порушують метаболізм гриба, спричиняючи його загибель (рис. 5.5).



1 – епідерміс рослини; 2 – біосірка; 3 – міцелій гриба.

Рисунок 5.5 – Механізм дії сірковмісного пестициду на міцелій борошнесторосяних грибів

Для ефективної боротьби із хворобами потрібно, щоб застосовувані препарати впродовж тривалого часу поступово виділяли пари сірки в достатній для фунгіцидної дії кількості. Для цього необхідне рівномірне покриття поверхні препаратом, також препарат повинен мати можливість затримуватися на поверхні [132].

Таким чином, біосірка як вторинний продукт біодесульфуризації газових потоків має широкий спектр застосування саме в сільському господарстві.

Це обумовлене тим, що біосірка відрізняється за складом і властивостями від газової сірки, отриманої з використанням реакції Клауса, і може містити домішки у вигляді відмерлої біомаси організмів, часток фосфогіпсу, а також має гідрофільні властивості.



## Висновки до розділу 5

1 Розроблено принципову технологічну схему утилізації відвального фосфогіпсу з рециклінгом матеріальних потоків, що забезпечує формування нового напрямку його використання в технологіях захисту атмосферного повітря зі створенням екологічно-безпечної технології оброблення фосфогіпсу та отриманням корисних продуктів.

2 Розроблено методику інженерного розрахунку, що дозволяє визначати конструктивно-технологічні параметри основного елемента аеробної установки із завантаженням на основі фосфогіпсу.

3 Розроблено аеробні установки для біохімічного очищення газових потоків від сполук сірки з використанням завантаження з фосфогіпсу, що дозволяють забезпечити:

- розширення можливостей утилізації фосфогіпсу як мінерального завантаження в технологіях захисту атмосферного повітря;

- можливість 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).

4 Отримано вторинний продукт утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря у вигляді органо-мінеральної сполуки – біосірки, яку доцільно використовувати в сільському господарстві як компонент легкорозчинних ґрунтових добрив чи позакореневого підживлення з додатковою м'якою фунгіцидною дією.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне питання щодо зниження техногенного навантаження від об'єктів складування та накопичення фосфогіпсу за рахунок утилізації їх як мінерального носія в технологіях захисту атмосферного повітря та розроблення відповідної технологічної схеми на принципах екологічної безпеки, що забезпечить раціональне використання вторинних сировинних ресурсів та одержання екологічно чистого органо-мінерального продукту перероблення.

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

2 Теоретично та експериментально обґрунтовано доцільність використання фосфогіпсу в технологія захисту атмосферного повітря як кислотостійкого мінерального носія, що при використанні в системах біохімічного очищення газових потоків є джерелом макро- і мікроелементів для розвитку необхідних еколого-трофічних груп бактерій.

3 Здійснено польові дослідження території розміщення відвалу фосфогіпсу, за результатами яких визначено напрямки впливу відвального масиву на природні компоненти прилеглих екосистем та виявлено збільшення концентрації важких металів в гумусовому й ілювіальному горизонтах порівнянно з фоновою концентрацією та результатами дослідів попередніх років спостережень, що свідчить про поступове забруднення важкими металами ґрунтів району відвалу фосфогіпсу. Розглянуто процеси біохімічних перетворень, що відбуваються на поверхні масиву терас відвалу фосфогіпсу, визначено особливості проходження сукцесійних змін рослинних угруповань зони відвалу фосфогіпсу після його рекультивації.

4 Вирішено завдання оптимізації еколого-біохімічних та фізико-хімічних характеристик модифікованих гранул фосфогіпсу, що дозволило уперше науково обґрунтувати та експериментально встановити оптимальні параметри процесу формування модифікованих гранул, склад та масове співвідношення між компонентами суміші для виготовлення екологічно безпечного мінерального носія з відвального фосфогіпсу: вологість суміші – 32 %; добавка гідратного вапна – 5 % від маси фосфогіпсу; час окатування – 15 хв; добавка біоактивної солі ( $MnSO_4$ ) – 3 мас. %. При цьому визначення оптимального розміру модифікованих гранул фосфогіпсу було вперше здійснено на основі біохімічної активності, що відповідала приросту матриксу тіобактерій на поверхні гранул.

5 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 % при різних рівнях навантаження за вмістом сполук сірки в газових потоках необхідно дотримуватися таких параметрів ведення 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 заг. об'єму газу) – на 45-ту добу роботи біофільтра; час промивання завантаження з фосфогіпсу від біосірки – 1,0 год.

6 У процесі математичного моделювання кінетики очищення від токсичних домішок сполук сірки газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря було враховано динаміку зміни біохімічної ємності фосфогіпсу та окисну здатність біоплівки в процесі детоксикації газового потоку. Розроблена модель дозволяє з високим ступенем імовірності

прогнозувати динаміку зниження сірководню у процесі біодесульфуризації газових викидів та біопалива для оптимізації параметрів роботи технологічної системи захисту атмосферного повітря. Між величинами, одержаними внаслідок розв'язання математичної моделі, і експериментальними даними спостерігається тісний кореляційний зв'язок ( $r = 0,923$ ).

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, зокрема сірководню, та отримати екологічно-безпечний вторинний продукт утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря у вигляді органо-мінеральної сполуки – біосірки, яку доцільно використовувати в сільському господарстві. Основні принципи технології та її конструктивне виконання захищено патентом України. 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%) (додаток П).

8 Розроблена методика інженерного розрахунку дозволила визначати конструктивно-технологічні параметри основного елемента аеробної установки із завантаженням на основі фосфогіпсу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лотош В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург : Изд-во УрГУПС, 2002. – 463 с.
2. Кожушко В. П. Гидрофобизация изделий из гипсовых вяжущих – одно из направлений расширения сферы их применения в строительстве / В. П. Кожушко // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2005. – № 29. – С. 83–86.
3. Мирка Г. Е. Проблемы утилизации техногенных отходов промышленных предприятий Сумской области / Г. Е. Мирка, Н. Г. Рудой // Материалы 3-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – 2006. – С. 101–102.
4. Пат. 103687 У Україна, МПК В01D 53/14 (2006.01), В01D 53/34 (2006.01), С02F 3/34 (2006.01). Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів / Черниш Є. Ю. , Пляцук Л. Д. , Яхненко О. М.; заявник та патентовласник Сумський держ. ун-т. – № u201506324 ; заявл. 26.06.2015 ; опубл. 25.12.2015, Бюл. № 24.
5. Пляцук Л. Д. Фосфогипсовые отходы в технологиях защиты окружающей среды / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш, Е. Н. Яхненко // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2015. – Випуск 3 (92). – С. 157–164.
6. Черниш Є. Ю. Інтенсифікація процесу біологічного газоочищення за допомогою іммобілізаційного носія із фосфогіпсу / Є. Ю. Черниш, О. М. Яхненко // Екологія та промисловість. – 2015. – № 3 – С. 46–50.
7. Системный подход к экологическому мониторингу в районе размещения отвала фосфогипсовых отходов / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш, Е. Н. Яхненко [та ін.] // Экологический вестник. – Минск, 2015. – № 4 (34). – С. 77–85.
8. Черниш Е. Ю. Определение режимных параметров работы высоконагруженных систем биодесульфуризации с применением

фосфогипса / Е. Ю. Черниш, Е. Н. Яхненко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2016. - № 12 (1184). – С. 207–212.

9. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля / О. М. Яхненко, Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук [та ін.] // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2016. – № 1 (13) – С. 110–119.

10. Черниш Є. Ю. Оптимізація процесу гранулювання фосфогіпсу для систем біодесульфуризації / Є. Ю. Черниш, О. М. Яхненко, Л. Д. Пляцук // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – № 43 (1016). – С. 217–222.

11. Дослідження впливу обсягу гранульованого завантаження на основі фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації / Є. Ю. Черниш, О. М. Яхненко Л. Д. Пляцук [та ін.] // The scientific heritage. – 2017. – №7 (7). – С. 109–113.

12. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда. Общее руководство по ОСЗТ: охрана окружающей среды. Производство фосфорных удобрений. – IFC Международная финансовая корпорация. Группа всемирного банка, 30 апреля 2007. – 28 с.

13. Киевский М. И. Безотходные технологические схемы химических производств / М. И. Киевский, В. Н. Евстратов, А. Г. Ратманов. – Киев : Техника, 1987. – 169 с.

14. Распределение фтора и кремния при переработке ковдорского апатитового концентрата в дигидратном процессе получения ЭФК / В. В. Бабкин, Т. А. Соколова, Т. В. Зимина [и др.] // Труды НИУИФ. – Москва : Баз. лаб. НТИ, 1991. – Вып. 260. – С. 237–244.

15. Распределение фтора, кремния и фосфора в процессе концентрирования полугидратной экстракционной фосфорной кислоты,

полученной из апатитового концентрата Хибинского месторождения / В. К. Панов, Л. Н. Архипова, Л. И. Коршунов [и др.] // Химическая промышленность. – 1983. – № 3. – С. 159–161.

16. Санитарная очистка фторсодержащих газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом / А. В. Беспалов, А. В. Михайлов, А. В. Цибульник [и др.] // Химическая промышленность. – 1991. – № 11. – С. 682–684.

17. Галкин Н. П. Улавливание и переработка фторсодержащих газов / Н. П. Галкин, В. А. Зайцев. – Москва : Атомиздат, 1975. – 240 с.

18. Санитарная очистка кремнефтористых газов производства минеральных удобрений / В. Н. Сенин, Л. Н. Архипова, Б. И. Шрамбан [и др.] // Химическая промышленность. – 1976. – № 10. – С. 755–757.

19. Касимов А. М. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих / А. М. Касимов, О. Е. Леонова, Ю. А. Кононов // Сотрудничество для решения проблемы отходов : материалы IV Международной конференции (31 января – 1 февраля 2007 г., г. Харьков, Украина). – Харьков, 2007. – С. 120–122.

20. Вольфкович С. И. Гипс и фосфогипс / С. И. Вольфкович. – Москва, 1958. – 303 с.

21. Фосфогипс и его использование / В. В. Иваницкий, П. В. Классен, А. А. Новиков [и др.]; под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Новикова. – Москва : Химия, 1990. – 221 с.

22. Kuberska J. Rozklad fosfogipsu wegланem sodowym / J. Kuberska // *Chemia stosowana*. – 1986. – Vol. 30, № 1. – P. 113–116.

23. К вопросу повышения энергоэффективности комплексных технологий конверсии фосфогипса / Л. Л. Товажнянский, П. А. Капустенко, С. И. Бухкало, А. Ю. Перевертайленко, Г. Л. Хавин, О. П. Арсеньева // Вестник НТУ «ХПИ». Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2009. – № 1. – С. 3–8.

24. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8. General Product Information on Phosphoric Acid / European Fertilized Manufacturers Association. – Peterborough : Fisherprint Ltd., 2000. – 44 p.

25. Малик Н. Ю. Двостадійна хімічна переробка фосфогіпсу в нітрат амонію / Н. Ю. Малик, М. С. Мальований, Ю. О. Малик // Вісн. Нац. ун-ту «Львів. Політехніка». – 2005. – № 536 «Хімія, технологія речовин та їх застосув.» – С. 207–211.

26. Наркевич И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – Москва : Химия, 1984. – 240 с.

27. Петренко Д. В. Влияние производства фосфорных удобрений на содержание стронция в ландшафтах : автореф. дис. ... канд. биол. наук, спец. 03.02.08 – экология / Д. В. Петренко. – Москва, 2014. – 15 с.

28. Шарипов Т. В. Переработка фосфоритов каратау в гексафторосиликат натрия : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Т. В. Шарипов. – Казань, 2014. – 184 с.

29. Архипова Л. Н. Пути решения вопросов охраны окружающей среды в производствах фосфорных удобрений / Л. Н. Архипова, И. М. Мальцева // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1979. – Т. 24, № 1. – С. 36–41.

30. Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение / Р. Д. Габович. – Москва : Медгиз., 1957. – 225 с.

31. Сондерс Б. Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора / Б. Сондерс. ; пер. с англ.; под ред. И. Л. Кнунянца, С. М. Маркова. – Москва : Изд. иностр. лит., 1961. – 424 с.

32. Пат. 4226 України, МПК С04В 11/00, С04В 11/26 (2006.01). Спосіб виготовлення в'язучого з фосфогіпсу-дигідрату / Дворкін Л. Й., Шестаков В. Л., Мироненко А. В. ; заявник та патентовласник Український державний університет водного господарства і природокористування. – № 2004031969 ; заявл. 17.03.2004 ; опубл. 17.01.2005, Бюл. № 1. – 2 с.



33. Пат. 28055 України, МПК С04В 28/14 (2006.01). Спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого / Дворкін Л. Й., Мироненко А. В., Шестаков В. Л., Гриб Ю. С., Вовк О. О., Карпенко Г. В., Карповець В. П.; патентовласники: Л. Й. Дворкін, А. В. Мироненко, В. Л. Шестаков, Ю. С. Гриб, О. О. Вовк, Г. В. Карпенко, В. П. Карповець. – № 200707556 ; заявл. 05.07.2007 ; опубл. 26.11.2007, Бюл. № 19. – 2 с.

34. Пат. 29230 України, МПК (2006): В 32В 13/00, С01F 11/00, С04В 11/02 (2006.01). Спосіб виготовлення будівельних виробів з фосфогіпсу / Шепляков Ю. О., Мовсесян В. А., Тітков А. Б., Шепляков О. Ю.; патентовласник Національна Академія природоохоронного та курортного будівництва. – № u200708922 ; заявл. 02.08.2007 ; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1. – 2 с.

35. Пат. 32645 України, МПК С04В 28/14 (2006.01). Спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого / Дворкін Л. Й., Шестаков В. Л., Іщук О. О., Гриб Ю. С., Вовк О. О., Карповець В. П., Карпенко Г. В. ; патентовласники: Л. Й. Дворкін, В. Л. Шестаков, О. О. Іщук, Ю. С. Гриб, О. О. Вовк, В. П. Карповець, Г. В. Карпенко. – № u200800245 ; заявл. 08.01.2008 ; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10. – 2 с.

36. Пат. 36150 Україна, МПК (2006) С01В 25/00. Спосіб одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу / Карпович Е. О., Вакал С. В., Золотарьов О. Е., Шарапов С. В., Соколович С. О.; заявники та патентовласник Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів ; Товариство з обмеженою відповідальністю «УКРРОСГПС». – № u200807228 ; заявл. 26.05.2008 ; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. – 3 с.

37. Пат. 39919 України, МПК С04В 28/14 (2006.01). Спосіб переробки фосфогіпсу на гіпсове в'язуче / Вінниченко В. І., Іващенко Т. Г.; патентовласники В. І. Вінниченко, Т. Г. Іващенко. – № u200708922 ; заявл. 11.09.2008 ; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6. – 3 с.

38. Пат. 68540 України, МПК С01В 25/00 (2012.01). Спосіб переробки фосфогіпсу на гіпсове в'язуче / Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Вазієв Я. Г., Акуленко В. Л., Пепеляєв І. О.; патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – № u201111744 ; заявл. 05.10.2011 ; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6. – 5 с.

39. Пат. 102561 України, МПК С04В 28/14 (2006.01), С04В 11/26 (2006.01). Спосіб виготовлення гіпсових виробів з фосфогіпсу / Дворкін Л. Й., Житковський В. В., Марчук В. В.; патентовласник Національний університет водного господарства і природокористування. – № u201503196 ; заявл. 06.04.2015 ; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. – 4 с.

40. Пат. 112942 України, МПК С04В 28/14 (2006.01), С04В 11/26 (2006.01). Спосіб виготовлення будівельних виробів із фосфогіпсу / Вінниченко В. І., Крот О. Ю., Супряга Н. М., Супряга Д. В.; патентовласники В. І. Вінниченко, О. Ю. Крот, Н. М. Супряга, Д. В. Супряга. – № a201508948 ; заявл. 16.09.2015 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21. – 4 с.

41. Иващенко Ю. Г. Получение композиционного вяжущего на основе техногенного сырья / Ю. Г. Иващенко, А. С. Евстигнеев, А. В. Страхов // Научное обозрение. – 2015. – № 8. – С. 177–180.

42. Мещеряков Ю. Г. Проблемы промышленной переработки фосфогипса в РФ, состояние и перспективы / Ю. Г. Мещеряков, С. В. Федоров // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 6. – С. 273–276.

43. Иващенко Т. Г. Экологические аспекты технологий утилизации фосфогипса / Т. Г. Иващенко, И. Д. Индже // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. – 2014. – № 2 (73). – С. 223–228.

44. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 368 с.

45. Пат. 42331 України, МПК С04В 28/14 (2006.01). Спосіб виготовлення будівельних виробів із фосфогіпсу / Вінниченко В. І., Іващенко Т. Г., Філін В. М., Жегусь Ю. М.; патентовласники В. І. Вінниченко, Т. Г. Іващенко, В. М. Філін, Ю. М. Жегусь. – № u200901757; заявл. 27.02.2009; опубл. 25.06.2009, Бюл. № 12. – 2 с.

46. Дослідження пресованого фосфогіпсу / Т. Г. Іващенко, В. І. Вінниченко, В. В. Котляренко, Ю. М. Жегусь // Международная научная конференция MicroCAD, Секція № 11 - Рішення поліваріантних задач у хімічній технології, НТУ «ХПИ», 2009. – Харків, 2009. – С. 569–573.

47. Деревянко В. Н. Технологии производства гипсовых вяжущих материалов из фосфогипса / В. Н. Деревянко, В. А. Тельянов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2010. - № 2–3 (143–144). – С. 68–73.

48. Іващенко Т. Г. Екологічно безпечні процеси утилізації фосфогіпсу і конверторного шлаку : автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 21.06.01 – екологічна безпека / Т. Г. Іващенко. – Київ, 2010. – 24 с.

49. Трунова И. А. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса – отхода производства фосфорной кислоты / И. А. Трунова, Р. В. Сидоренко, С. В. Вакал // Екологічна безпека. – 2010. - № 2 (10). – С. 31–35.

50. Авраменко С. Х. Атлас схем та технологій з дисципліни «Основи маловідходних технологій» для студентів спеціальності 8.090510 «Теплоенергетика» денної та заочної форм навчання / С. Х. Авраменко, В. М. Гуляев, Горбунов О. Д. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2007. – 82 с.

51. Досягнення екологічної безпеки глибокої переробки фосфогіпсу в сірчану кислоту і нітрат амонію / Ю. О. Малик, М. С. Мальований, І. М. Петрушка, Н. Ю. Малик // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2004. – № 497 (49). – С. 122–124.

52. Манжина С. А. Использование крупнотоннажного отхода фосфогипса для снижения SO<sub>2</sub>-содержащих выбросов угольной теплоэлектростанции / С. А. Манжина, В. В. Денисов, И. А. Денисова // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Выпуск № 1, том 28. – С. 77–87.

53. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л. Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов / Л. Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, П. А. Капустенко, Г. Л. Хавин // Інтегровані технології промисловості. – 2008. – № 2. – С. 73–81.

54. Пат. 2158317 Российская Федерация, МПК С22В59/00, С22В3/08, С22В3/44. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Лебедев В. Н., Локшин Э. П.; владелец патента Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 99103842/02 , заявл. 16.02.1999 ; опубл. 27.10.2000.

55. Пат. 2172719 Российская Федерация, МПК С01F17/00, С22В3/38, С22В59/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из кислых растворов / Вершков А. В., Вершкова Ю. А., Локшин Э. П., Маслобоев В. А. ; владелец патента Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2000119062/12 , заявл. 17.07.2000 ; опубл. 27.08.2001.

56. Пат. №2293781 Российская Федерация, С22В59/00, С22В3/08. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Локшин Э. П., Калинин В. Т., Ивлев К. Г., Левин Б. В, Погребняк О. С. ; владелец патента Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2005120944/02 , заявл. 4.07.2005 ; опубл. 20.02.2007 , Бюл. № 5. –6 с.

57. Пат. 2458999 Российская Федерация, С22В59/00, С22В3/08, С22В3/24. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса / Локшин Э. П., Тареева О. А.,

Калинников В. Т.; владелец патента Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2011117233/02 ; заявл. 28.04.11 ; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23. –10 с.

58. Пат. 2167105 Российская Федерация, C01F17/00, C22B3/08. Способ извлечения лантаноидов из фосфогипса / Локшин Э. П., Вершков А. В., Вершкова Ю. А., Маслобоев В. А ; владелец патента Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2000100270/12 ; заявл. 05.01.2000 ; опубл. 20.05.2001.

59. Пат. 2104938 Российская Федерация, C01F17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Вальков А. В., Вальков Д. А.; владелец патента Товарищество с ограниченной ответственностью «Мицар». – заявл. 26.09.1996 ; опубл. 20.02.1998.

60. Большаков К. А. Технология редких и рассеянных элементов: в 2 ч. / К. А. Большаков. – Москва : Высшая школа, 1976. – Ч. 2. – 359 с.

61. Пат. 88658 Украины, МПК C01F 17/00 (2014.01). Спосіб вилучення рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу / Власян С. В., Волошин М. Д., Шестозуб А. Б., Мухачев А. П. ; патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201312446 ; заявл. 23.10.2013; опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6. –5 с.

62. Пат. 2491362 Российская Федерация, C22B 59/00 (2006.01), C22B 3/08 (2006.01), C22B 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Фокин К. С., Нестерова Е. О ; владелец патента Общество с ограниченной ответственностью Минерал «Нано-Технология». – № 2012127470/02 ; заявл. 03.07.2012 ; опубл. 27.08.2013.

63. Пат. 6905 Республика Беларусь, C01F17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Зык В. В.; владелец патента

учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». – № а 20010902 ; заявл. 26.10.2001 ; опубл. 30.03.2005. –3 с.

64. Пат. 2457267 Российская Федерация, С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/18 (2006.01), С22В 7/00 (2006.01). Способ переработки фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов и фосфора. / Башлыкова Т. В., Живаева А. Б., Аширбаева Е. А., Данильченко Л. М.; владельцы патента: Т. В. Башлыкова, А. Б. Живаева, Е. А. Аширбаева, Л. М. Данильченко. – № 2010143835/02 ; заявл. 26.10.2010 ; опубл. 27.07.2012.

65. Касимов А. М. Перспективные процессы переработки и утилизации некоторых отходов производства минеральных удобрений / А. М. Касимов, Е. Е. Решта // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 4/6 (52). – С. 66–70.

66. Degirmenci N. Application of phosphogypsum in soil stabilization / N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi // Building and Environment. – 2007. – Vol. 42, № 9. – P. 3393–3398.

67. Крайнюк О. В. Будівництво автомобільних доріг при безпечному використанні фосфогіпсу та золошлаків ТЕС : дис. ... канд. техн. Наук : 05.22.11 / О. В. Крайнюк – Харків, 2004. – 198 с.

68. Пат. 2436819 Российская Федерация, МПК С08L 95/00 (2006.01). Битумно-минеральная композиция / Борисенко Ю. Г., Яшин С. О., Солдатов А. А.; владелец патента Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Северо-Кавказский государственный технический университет». – № 2010121284/05 ; заявл. 25.05.2010 ; опубл. 20.12.2011, Бюл. № 35. –5 с.

69. Use of phosphogypsum in road construction. / S. Folek, B. Walawska, B. Wilczek, J. Miśkiewicz // Polish Journal of Chemical Technology. – 2011. – Vol. 13, № 2. – P. 18–22.

70. Investigation on the application of steel slagfly ash-phosphogypsum solidified material as road base material / W. Shen, M. Zhou, W. Ma. et al. // Journal of hazardous materials. – 2009. – № 164 (1). – P. 99–104.

71. Пат. 2043454 Российская Федерация, МПК E01C3/04, C04B11/00. Способ устройства основания дорожной одежды / Цветков В. С., Кочеткова Р. Г., Глуховцев И. Н., Юмашев В. М., Исаев В. С.; владелец патента Институт повышения квалификации и переподготовки кадров строительного комплекса. – № 4907168/33 ; заявл. 01.02.1991 ; опубл. 10.09.1995.

72. Крайнюк О. В. До питання небезпеки відходів промисловості при будівництві автомобільних доріг : зб. наук. пр. / О. В. Крайнюк, Ю. В. Буц, В. Г. Кобзін // Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. – 2013. – Вип. 71, Т. 1. – С. 153–157.

73. Методические рекомендации по устройству оснований дорожных одежд с использованием свежего фосфополугидрата кальция / Гос. всесоюз. дор. НИИ ; [сост. В. С. Исаев и др.]. – Москва, 1987. – 25 с.

74. Оценка влияния строительства дороги с использованием фосфогипса на загрязнение почв / И. Н. Любимова, В. А. Терсин, М. А. Трошин и др. // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. – 2009. – № 63. – С. 74–83.

75. Белюченко И. С. Экологические особенности фосфогипса и целесообразность его использования в сельском хозяйстве / И. С. Белюченко, Е. П. Добрыдней, Е. И. Муравьев // II Всероссийская научная конференция «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства». – Краснодар, 18–19 марта 2010. – С. 13–22.

76. Шеуджен А. Х. Использование фосфогипса нейтрализованного на посевах риса в качестве поликомпонентного удобрения / А. Х. Шеуджен, Т. Н. Бондарева // Научный журнал КубГАУ. – 2015. – № 113 (09). – С. 1–27.

77. Белюченко И. С. Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов / И. С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – № 101 (07) – С. 1–21.

78. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. / А. С. Тимонин. – Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 917 с.

79. Пат. 93253 України, МПК С01В 25/32 (2006.01), С05В 3/00. Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням напівпродукту виробництва екстракційної фосфатної кислоти / Астрелін І. М., Кримець Г. В., Федоров О. С., Молюга А. І. ; патентовласник Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № u201403637 ; заявл. 08.04.2014 ; опубл. 25.09.2014 , Бюл. № 18. – 4 с.

80. Пат. 75743 України, МПК (2006):С05D 3/00. Спосіб комплексної переробки фосфогіпсу в добрива / Ерайзер Л. М., Удовенко О. Г., Мудрий О. П, Смалій М. І., Горнев В. О., Литвинчук Т. В.; патентовласник Одеський національний політехнічний університет. – № 20040503924 ; заявл. 24.05.2004 ; опубл 15.05.2006 , Бюл. № 5. – 6 с.

81. Мельников Л. Ф. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения. / Л. Ф. Мельников. – Санкт-Петербург : Изд-во Политехнического университета, 2007. – 306 с.

82. Рекомендации по использованию смесей известковых материалов с фосфогипсом для химической мелиорации кислых почв. – Москва : ЦИНАО, 1987. – 37 с.

83. Панов Н. П. Рекомендации по мелиорации солонцовых земель / Н. П. Панов, И. Г. Цюрупа. – Москва : Колос, 1983. – 46 с.

84. Пат. 32564 України, МПК (2006): С05F 3/00, С05F 3/02. Спосіб обробки гною фосфогіпсом / Аврамчук П. П. ; патентовласник П. П. Аврамчук. – № 99114516/12 ; заявл. 21.03.1995 ; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1. – 2 с.



85. Пат. 2149828 Российская Федерация, МПК C01B25/32. Способ получения кормового дикальцийфосфата / Дмитревский Б. А., Дремов А. В., Иванова Н. Я., Нифонтова Т. К., Треущенко Н. Н., Юрьева В. И.; владелец патента Общество с ограниченной ответственностью «Эковита». – № 2010143835/02; заявл. 01.07.1999; опубл. 27.05.2000.

86. Тригуб В. І. Сучасні процеси міграції й акумуляції фтору в агроландшафтах масивів зрошення / В. І. Тригуб // Вісник ОНУ. Географічні та геологічні науки. – 2009. – Т. 14, Вип. 7. – С. 362–368.

87. Degirmenci N. Application of phosphogypsum in soil stabilization / N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi // Building and Environment. – 2007. – Vol. 42, № 9. – P. 3393–3398.

88. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact / C. Papastefanou, S. Stoulos, A. Ioannidou, M. Manolopoulou // Journal of Environmental Radioactivity. – 2006. – Vol. 89, № 2. – P. 188–198.

89. Рентгенозахисні властивості фосфогіпсового в'язучого з рідкоземельним наповнювачем / А. Ф. Булат, В. А. Іванов, К. С. Голов, Ю. В. Мисовець // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2010. – № 5. – С. 48–51.

90. Использование фосфогипса для рекультивации загрязненных нефтью почв / И. С. Белюченко, Е. П. Добрыднев., Е. И. Муравьев и др. // Тр. КубГАУ. – 2008. – № 3 (12). – С. 72–77.

91. Возможности рекультивации буровых шламов и солонцов с использованием фосфогипса / Л. Н. Скипин, Н. В. Храмцов, С. А. Гузеева, В. С. Петухова // Аграрный вестник Урала. – 2013. – № 6 (112). – С. 71–73.

92. Калинина О. В. Рекультивация земель, загрязненных мазутом / О. В. Калинина // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5, № 3. – С. 86–87.

93. Барахнина В. Б. Исследование возможности использования фосфогипса при биоочистке буровых сточных вод / В. Б. Барахнина,

А. А. Хафизова, И. Р. Киреев // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. № 2. – С. 90–92.

94. Черниш Є. Ю. Утилізація осадів стічних вод сульфідогеною асоціацією мікроорганізмів : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Є. Ю. Черниш – Суми, 2014. – 215 с.

95. Гранично допустимі концентрації (ГДК) та орієнтовні безпечні рівні діяння (ОБРД) забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених місць : ДСТУ – [Чинний від 01.03.2000]. – Київ : Міністерство екології та природних ресурсів України, 2000. – 66 с.

96. Пятниченко А. И. Оптимизация состава вода-амины как абсорбентов установки извлечения биометана из биогаза / А. И. Пятниченко, Ю. В. Иванов, Т. К. Крушневич // Технические газы. – 2010. – № 3. – С. 26–29.

97. Идигенов А. Б. Установка комбинированной очистки биогаза / А. Б. Идигенов, М. И. Филатов // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2013. – Том 2, № 2 (71). – С. 94–101.

98. Ramirez M. Removal of hydrogen sulphide by immobilized Thiobacillus thioparus in a biofilter packed with polyurethane foam / M. Ramirez, J. M. Gómez, D. Cantero // Bioresource Technology. – 2009. – Volume 100, Issue 21. – P. 4989–4995.

99. Промислова екологія : навч. посіб. / С. О. Апостолук, В. С. Джигирей, І. А. Соколовський [та ін.]. – 2-ге вид., виправл. і доповн. – Київ : Знання, 2012. – 430 с.

100. Пат. Європейський № EP 0845288 A1, МПК B01D53/48, C12S5/00, C10L3/10, B01D53/84. Process for biological removal of sulphide / Cees Jan Nico Buisman, Albert Jozef Hendrik Janssen ; Thiopaq Sulfur Systems B.V. - № EP19960203347; заявл. 27.11.1996 ; опубл. 03.06.1998.

101. Пат. 27039 України, МПК B01D 53/14 (2006.01), B01D 53/34 (2006.01), C02F 3/34 (2006.01). Спосіб видалення сполук сірки із потоку

газів / Бейсман Сес Ян Ніко (Нідерланди) ; патентовласник Паквес Б. В. (Нідерланди). – № 93004280 ; заявл. 04.12.1991 ; опубл. 28.02.2000, Бюл. № 1. – 8 с.

102. Юрченко В. А. Оценка эффективности работы фильтра из активированного угля дегазатора при очистке газообразных выбросов из канализационных сетей от метана / В. А. Юрченко, А. Ю. Бахарева // Сборник научных трудов «Вестник НТУ «ХПИ». – 2011. – № 53. – С. 39–44.

103. Юрченко В. А. Математическое описание изменения удельной скорости биологического окисления метана / В. А. Юрченко, А. Ю. Бахарева // Східно - Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 4–7.

104. Черниш Е. Ю. Шляхи утилізації відходів фосфогіпсу за допомогою біотехнологічних процесів / Е. Ю. Черниш, О. М. Яхненко // Сборник публикаций Научно-информационного центра «Знание» по материалам IV Международной заочной научно-практической конференции «Развитие науки в XXI веке», м. Харків, липень 2015. – Харків, 2015. – С. 103–106.

105. Яхненко О. М. Використання фосфогіпсу в якості іммобілізаційного матеріалу для систем біологічної очистки / О. М. Яхненко, Є. Ю. Черниш // Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», НТУ «КПІ», м. Київ, 27–29 травня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 148.

106. Екологічний паспорт Сумської області станом на 01.01.2016 [Електронний ресурс] / Департамент екології, паливно-енергетичного комплексу та природних ресурсів Сумської обласної державної адміністрації. – Суми, 2016. – 136 с. – Режим доступу : [http://www.menr.gov.ua/docs/protection1/sumska/Sumska\\_ecopasport\\_2015.pdf](http://www.menr.gov.ua/docs/protection1/sumska/Sumska_ecopasport_2015.pdf)

107. 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 : Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2005. – 24 с.

108. Якість ґрунту. Відбір проб. Частина 1 : ДСТУ ISO 10381 – 1: 2002. – ISO 10381-1:2002. – [Чинний від 2006-04-01]. – Київ : Держспоживстандарт України, 2002. – 38 с. – (Національні стандарти України).

109. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02–84. – Утв. МЗ СССР от 19 декабря 1984 г. – № 4731. – Москва : Издательство стандартов, 1984. – 8 с.

110. Яхненко Е. Н. Мониторинговые исследования процесса накопления и складирования фосфогипсовых отходов в окружающей среде / Е. Н. Яхненко, Е. Ю. Черныш // Збірник тез доповідей X Міжнародної науково-практичної конференції «Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіону», м. Харків, НВЦ НЦЦ «Інститут метеорології», 20–21 жовтня 2015. – Харків, 2015. – С. 99–101.

111. Пляцук Л. Д. Моделирование техногенного забруднення ґрунтів району відвалу фосфогіпсу / Л. Д. Пляцук, І. О. Трунова, Р. А. Васькін // Вісник Кременчуцького держ. політех. унів-ту. – 2006. - № 6 (41). – С. 123–126.

112. Трунова І. О. Техногенний вплив елементів кадмію та свинцю, що містяться у відвалах фосфогіпсу, на навколишнє середовище : дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01 / І. О. Трунова – Суми, 2008. – 152 с.

113. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул (с Изменениями № 1, 2): ГОСТ 21560.2-82. – Утв. МЗ СССР от 31 мая 1982 г. – № 2206. – Москва : Издательство стандартов, 1983. – 4 с.

114. Черныш Е. Ю. Разработка экспериментальной модели биоочистки газовых потоков с использованием гранулированного фосфогипса / Е. Ю. Черныш, Е. Н. Яхненко // Материалы VII Международной конференции «Обмен результатами исследований в рамках международного сближения ученых», м. Монреаль, 27 марта 2016. – Монреаль, 2016. – С. 68–72.

115. Якість ґрунту. Визначення рН : ДСТУ ISO 10390: 2007. – [Чинний від 2009-10-01]. – Київ : Держспоживстандарт України, 2012. – 4 с. – (Національний стандарт України).

116. Якість ґрунту. Визначання сухої речовини та вологості за масою. Гравіметричний метод : ДСТУ ISO 11465-2001 – ДСТУ ISO 11465-2001. – [Чинний від 2003-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2001. – 10 с. – (Національні стандарти України).

117. Программный пакет Crystallographica Search–Match. Oxford Cryosystems. Software for research, teaching and powder pattern analysis [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.oxcryo.com/software/crystallographica/>

118. RITTER Газовые счетчики. Технические характеристики. Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co KG Coloniastr. – Germany, 2012. – 138 с.

119. Sato T. A simple rapid polychrome stain for epoxy-embedded tissue / T. Sato, H. Shamoto // Stain. Technol. – Baltimore : Williams & Wilkins Co. – 1973. – Vol. 8, № 8. – P. 223–227.

120. Определитель бактерий Берджи : в 2 т. / Дж. Хоулт, Н. Криг, П. Спит [и др.]. – Москва : Мир, 1997. – Т. 1. – 432 с.

121. Мельниченко О. П. Статистична обробка експериментальних даних : навч. посіб. / О. П. Мельниченко, І. Л. Якименко, Р. Л. Шевченко. – Біла Церква, 2006. – 34 с.

122. Агапова Е. Г. Обработка экспериментальных данных в MS Excel : методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов

дневной формы обучения / сост. Е. Г. Агапова, Е. А. Битехтина. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2012. – 32 с.

123. Краскевич В. Е. Численные методы в инженерных исследованиях / В. Е. Краскевич, К. Х. Зеленский, В. И. Гречко. – Київ : Вища школа, 1986. – 264 с.

124. Лапач С. Н. Статистические методы в медико-биологических исследованиях с использованием Excel / С. Н. Лапач, А. В. Чубенко. – 2-е изд., перераб. и доп. – Киев : Морион, 2001. – 408 с.

125. Кравченко Н. С. Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме : учебное пособие / Н. С. Кравченко, О. Г. Ревинская. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 88 с.

126. Горлач В. В. Обработка, представление, интерпретация результатов измерений : учебное пособие / В. В. Горлач, В. Л. Егоров, Н. А. Иванов / под ред. В. В. Горлача. – Омск : Изд-во СибАДИ, 2006. – 83 с.

127. Фадеев М. А. Элементарная обработка результатов эксперимента : учебное пособие / М. А. Фадеев – Краснодар : Лань, 2008. – 117 с.

128. Черниш Е. Ю. Утилізація фосфогіпсу в екотехнології очищення газових потоків від сполук сірки / Е. Ю. Черниш, О. М. Яхненко // Матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», м. Миколаїв, 5–7 червня 2015 р. – Миколаїв, 2015. – С. 84–86.

129. Черниш Є. Ю. Математичне моделювання процесу біодесульфуризації газового потоку в технологіях захисту атмосферного повітря при використанні завантаження із фосфогіпсу / Є. Ю. Черниш, О. М. Яхненко // XIII Международная научно-практическая конференция «Наука в современном мире», м. Киев, 25 января 2017 г. – Киев, 2017. – С. 92–95.

130. Канализация. Наружные сети и сооружения. – взамен СНиП II–32–74– СНиП 2.04.03–85. – Введ. 1986- 07- 1. – Москва : Государственный комитет СССР по делам строительства. – 1986. – 54 с.

131. Henze M. M. Biological Wastewater Treatment / M. M. Henze, M. C. Van Loosdrecht, G. A. Ekama, D. Brdjanovic. – London : Iwa Publishing, 2008. – 511 p.

132. Яхненко Е. Н. Анализ направлений утилизации вторичного продукта биообессеривания газовых потоков / Е. Н. Яхненко, Е. Ю. Черныш // Материалы научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств», Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, 16 марта 2016. – Гомель, 2016 . – С. 360–363.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

## Хімічний склад фосфогіпсу

Таблиця А.1 – Хімічний склад фосфогіпсу в перерахунку на дигідрат в залежності від виду сировини (у %):

| Зразок<br>фосфогіпсу               | Актюбінсь-<br>кий | Апатитово –<br>фосфоритовий | Апатитовий | Каратауський |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------|--------------|
| 1                                  | 2                 | 3                           | 4          | 5            |
| CaO                                | 24,4              | 30,0                        | 32,4       | 31,2         |
| SO <sub>3</sub>                    | 34,8              | 39,8                        | 46,2       | 40,2         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг. | 1,9               | 6,2                         | 1,3        | 1,6          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> р-н  | 1,1               | 3,3                         | 0,7        | 0,8          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,9               | 0,7                         | 0,1        | 0,1          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,8               | 0,8                         | 0,3        | 0,4          |
| F                                  | 0,1               | 0,3                         | 0,3        | 0,3          |
| Нерозч.<br>залишокк                | 21,7              | 4,3                         | 0,7        | 8,1          |
| Вода кристал.                      | 15,6              | 17,4                        | 18,6       | 18,0         |



Таблиця А.2 – Роль основних компонентів фосфогіпсу в життєдіяльності мікроорганізмів [5]

| Основні компоненти фосфогіпсу | Можливе використання хімічних елементів фосфогіпсу в клітинах бактерій різних трофічних груп  |
|-------------------------------|---|
| 1                             | 2   |
| $P_2O_5$                      | 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 (після їх фосфорилування).  |
| $SO_3$                        | Сірка входить до складу деяких 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  |
| MgO                           | У якості активаторів ферментів використовуються іони Mg, Fe. Магній входить до складу рибонуклеата магнію, який локалізований на поверхні грампозитивних бактерій. Іони $Mg^{2+}$ і $K^+$ активують рибосоми під час синтезу білка  |
| $Fe_2O_3$                     | Залізо міститься в дихальних ферментах  |

## Продовження Додатка А

| 1                         | 2  |
|---------------------------|--|
| Na <sub>2</sub> O         | Натрій бере участь у підтримці осмотичного тиску в клітині             |
| Zn, Cu, Mo,<br>Co, Cr, Mn | Мікроелементи беруть участь у синтезі деяких ферментів і активують їх. |

Таблиця А.3 - Хімічний склад фосфогіпсу ПАТ «Сумихімпром» в перерахунку на оксиди (вміст домішок)

| Опис зразка                                 | Компоненти, % мас. |      |        |         |
|---|--------------------|------|--------|---------|
|   | MgO                | ZnO  | CuO    | SrO     |
| 1   | 2                  | 3    | 4      | 5       |
| Свіжий фосфогіпс<br>з верхньої<br>платформи | 0,0001             | 0,02 | 0,0015 | 0,0005  |
| Фосфогіпс<br>з I тераси                     | 0,002              | 0,02 | 0,0019 | 0,00051 |
| Фосфогіпс<br>з II тераси                    | 0,0025             | 0,03 | 0,002  | 0,00035 |
| Фосфогіпс<br>з III тераси                   | 0,004              | 0,06 | 0,0035 | 0,0004  |
| Фосфогіпс<br>з IV тераси                    | 0,004              | 0,05 | 0,0041 | 0,00031 |

## Додаток Б 1

## 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 визначені моделі закладання пробних майданчиків базувалися на виборі моделі попередніх досліджень, що проводилися для даної території в період 2006 - 2008 р на базі СумДУ. Модель розташування пробних майданчиків - уздовж векторів «рози вітрів».

Враховуючи неоднорідність рельєфу місцевості, пробні майданчики в межах відвалу розташовували 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 відбирали методом конверта.

Безпосередньо на території відвалу відбирали поверхневі та глибинні точкові та об'єднані проби, на територіях біля відвалу - 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 карту наносили розташування джерела забруднення й місця відбору 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 складала шляхом квартування - змішування точкових проб, відібраних на одному пробному майданчику. Для хімічного аналізу об'єднану пробу складала з п'яти точкових проб, узятих з одного пробного майданчика. Маса об'єднаної проби була не менш 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 більш 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 Додатка Б 1

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 більш 20 г і розтирали її в ступці до пудроподібного стану.

Для аналізу на вміст летких речовин наважки ґрунту брали без описаних вище попередніх операцій.

## Додаток Б 2

Відбір проб на території відвалу складування фосфогіпсу та прилеглих територіях



## Умовні позначення

- |       |   |       |                                   |
|-------|---|-------|-----------------------------------|
| ----- | Верхня платформа фосфогіпсового відвала | ----- | III тераса фосфогіпсового відвала |
| ----- | I тераса фосфогіпсового відвала         | ————— | IV тераса фосфогіпсового відвала  |
| ..... | II тераса фосфогіпсового відвала        | ①     | точка відбору проб                |

Рисунок Б 2.1 – Точки відбору проб на території відвалу фосфогіпсу

## Додаток В

Фотографічний матеріал за результатами польових досліджень масиву  
відвалу фосфогіпсу



Рисунок В.1 - Рекультивовані тераси відвалу фосфогіпсу (західна  
частина відвалу)



Рисунок В.2 - Перша площадка відвалу фосфогіпсу, яка піддається рекультивації

Продовження Додатка В



Рисунок В.3 - Верхня свіжа площадка відвалу фосфогіпсу

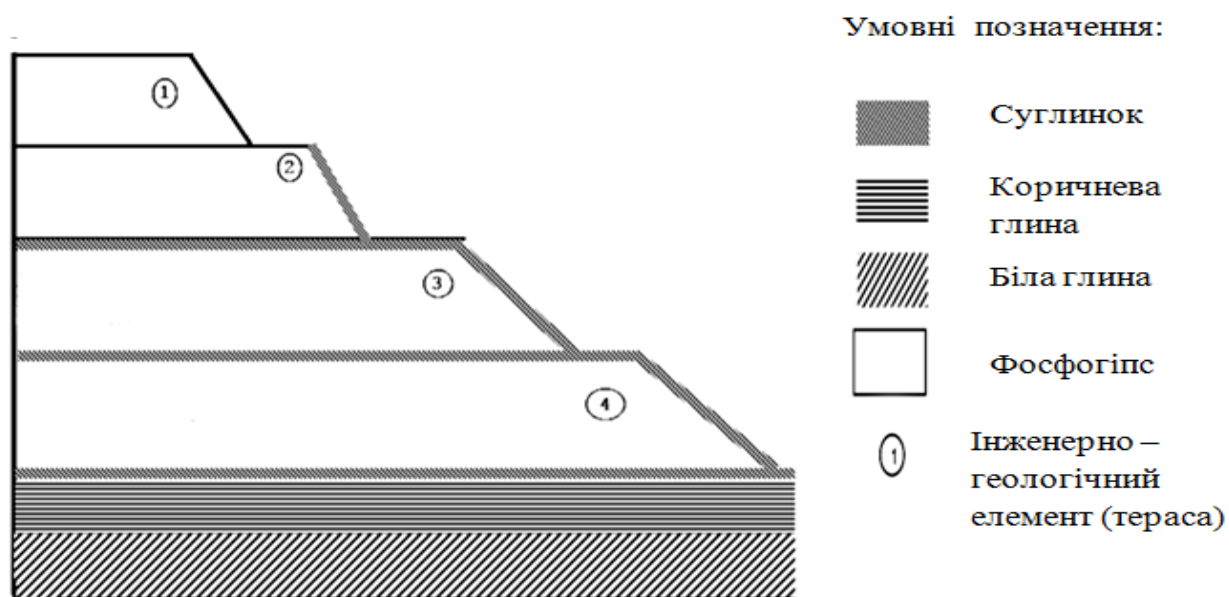


Рисунок В.4 - Модель будови відвалу фосфогіпсу



## Додаток 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  $\theta - 2\theta$  ( $2\theta$  – бреггівський кут). Значення струму і напруги на рентгенівській трубці становлять 20 мА та 40 кВ. Знімання зразків проводиться в режимі безперервної реєстрації (швидкість  $1^\circ/60\text{с}$ ), діапазон кутів  $2\theta$  від  $15^\circ$  до  $105^\circ$ .

При фокусуванні за Бреггом-Брентано фокус рентгенівської трубки і приймальна щілина детектора розміщуються на колі гоніометра, в центрі якого знаходиться плоский зразок. Реєстрація дифракційної картини здійснюється при синхронному обертанні детектора і зразка навколо осі гоніометра, причому кутова швидкість обертання детектора удвічі більша від швидкості обертання зразка. Кванти рентгенівського випромінювання, дифрагованого від зразка, перетворюються блоком детектування в електричні імпульси, які з виходу блока детектування зазнають підсилення, амплітудної дискримінації і далі використовуються як інформаційний сигнал для вимірювання та реєстрації швидкості рахування імпульсів рентгенівського випромінювання.

## Продовження Додатка Г 1

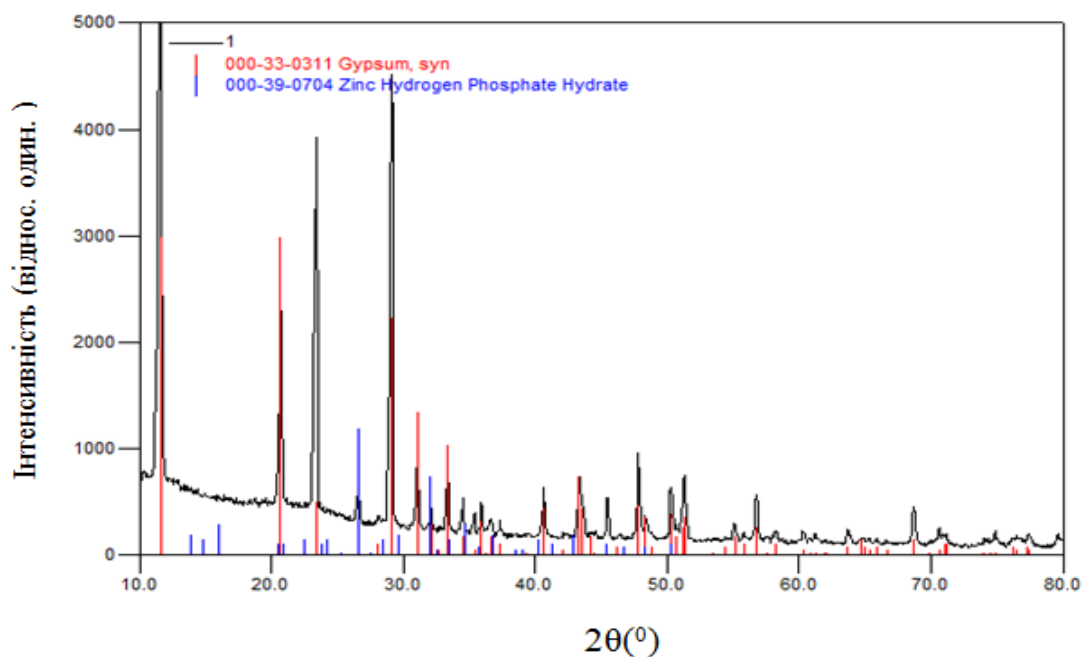


Рисунок Г 1.1 – Спектр мінеральної складової фосфогіпсу (відображено вміст  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

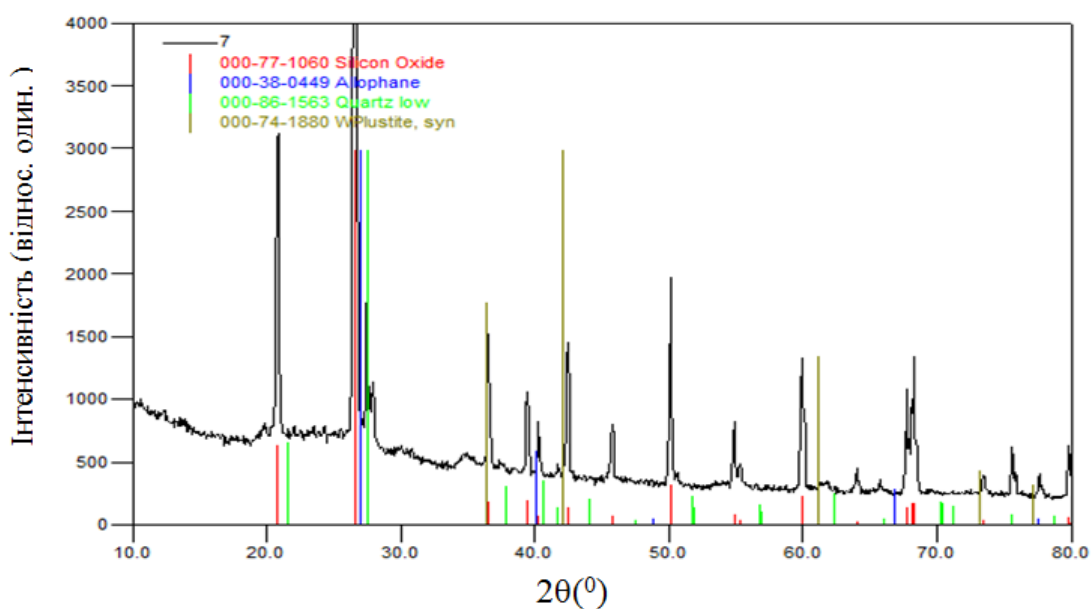


Рисунок Г 1.2 – Спектр мінеральної складової фосфогіпсу (відображено вміст  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeO}$ )

## Продовження Додатка Г 1

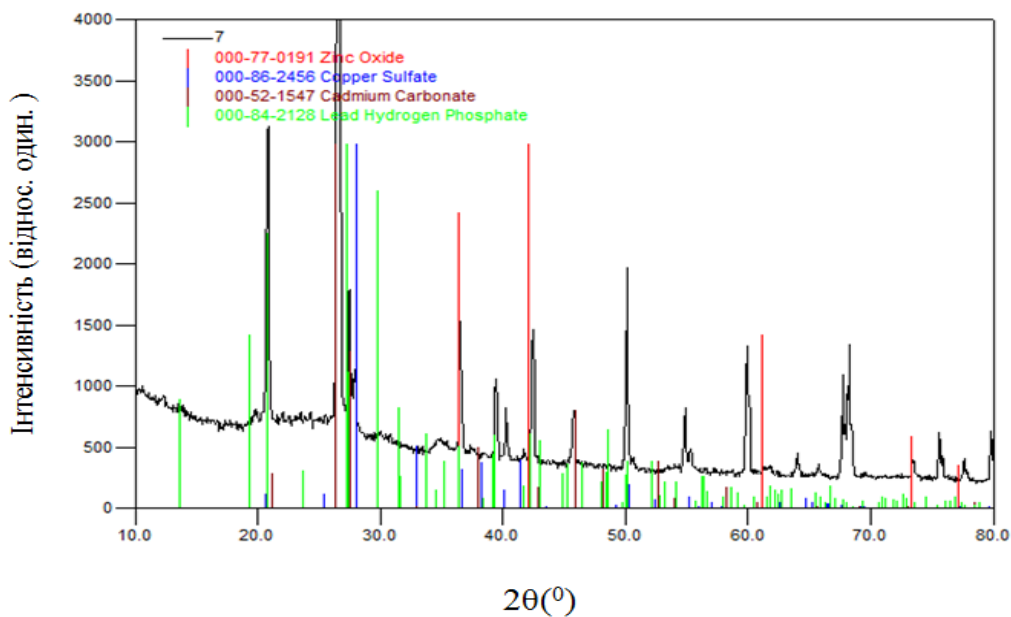


Рисунок Г 1.3 – Спектр мінеральної складової ґрунту, де відображено вміст важких металів ZnO, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CdCO<sub>3</sub> та Pb(HPO<sub>4</sub>)

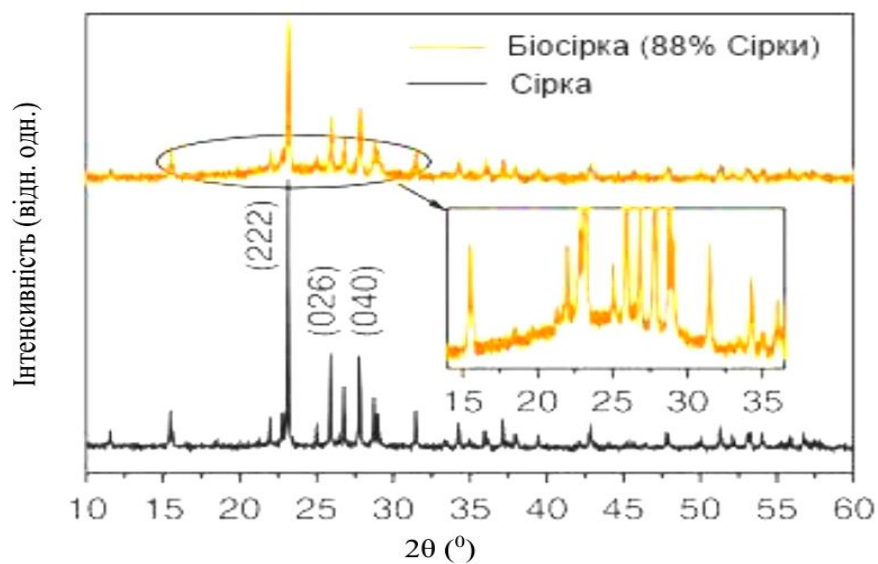


Рисунок Г 1.4 - Спектри мінеральної складової зразків біосірки (порівняно зі спектром неорганічної сірки)

## Додаток Г 2

## Дані з 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 $\alpha$ 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to a Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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).

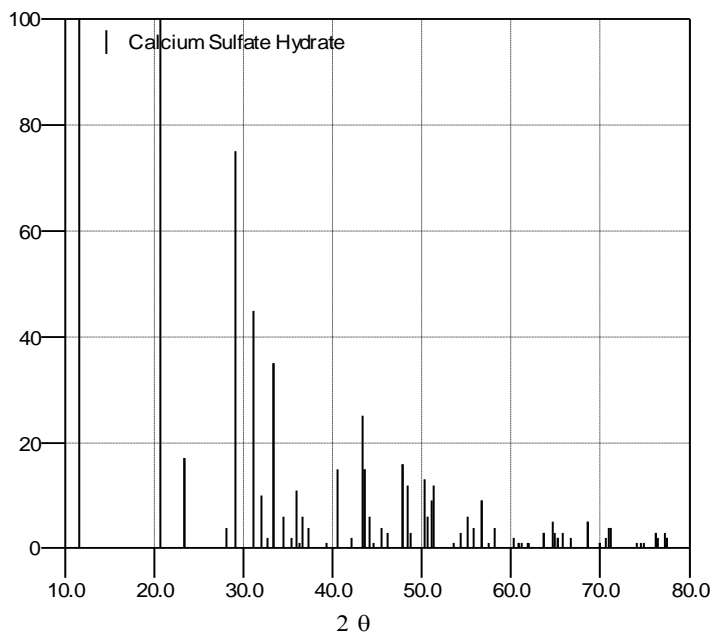
**Literature References**

**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**

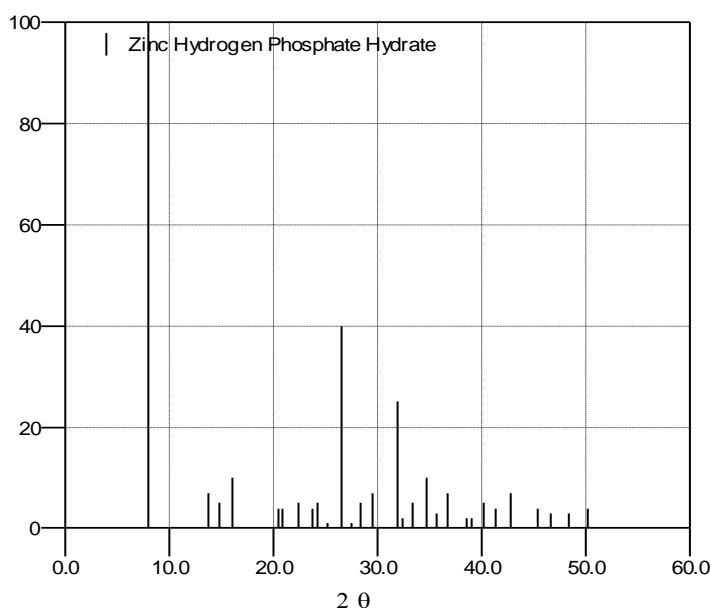
**General:** Cudennec, Y., Institut National des Sciences Appliquees, Cedex, France. *Private Communication* (1988)

**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:** SiO<sub>2</sub>

**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.

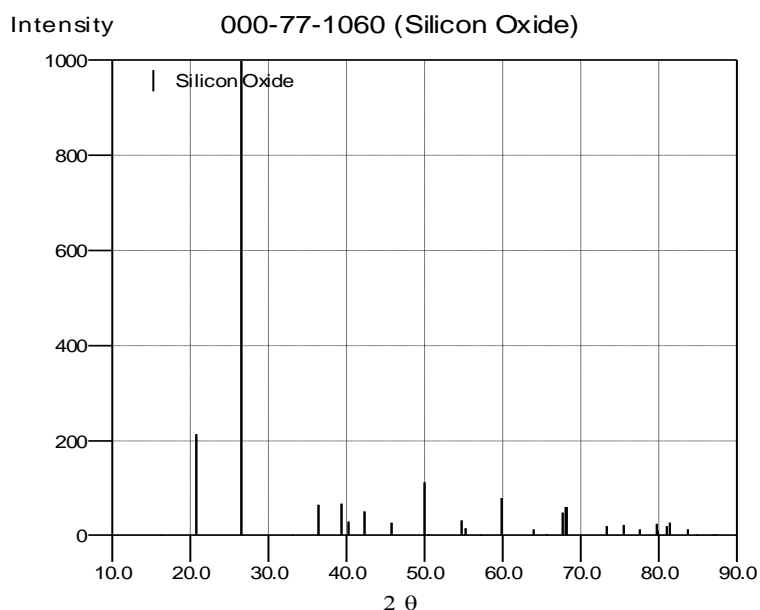
### Literature References

**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 $\alpha$     **Wavelength:** 1.5418  
**Instrument(d):** unknown  
**Instrument(I):** unknown    **I type:** unknown

**Comments and Additional Information**

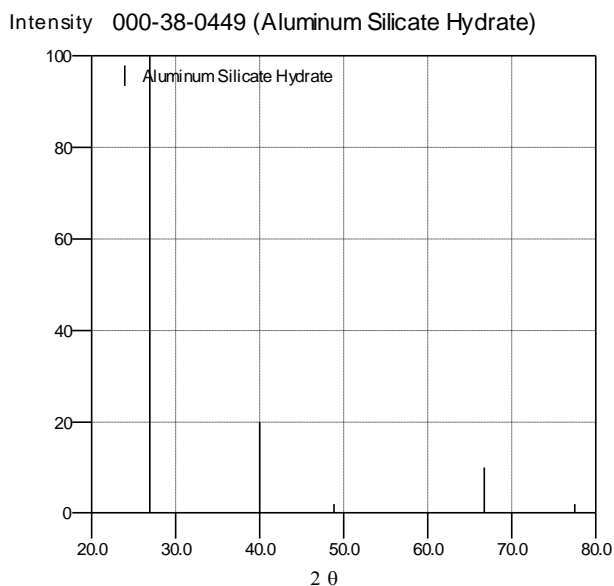
**Source:** Specimen from Uemura, Kumamata, Japan.  
**General:** Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> !1.3-2.0 Si O<sub>2</sub> !2.5-3.0 H<sub>2</sub> O.  
**Pattern:** To replace 2-39.  
**Optical:** B=1.48  
**General:** Locality unspecified on optical data.

**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:** SiO<sub>2</sub>  
**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**

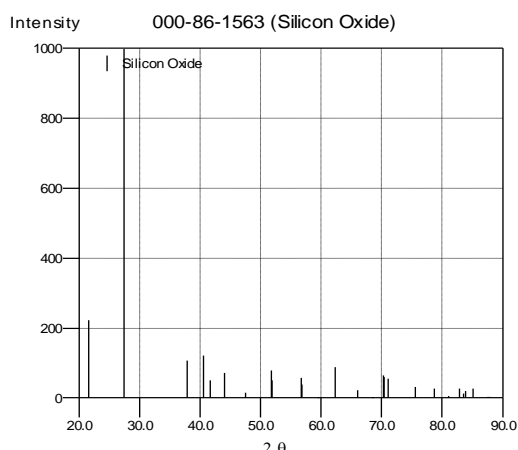
**ICSD Number:** 100344  
**SD ICSD SG:** P3221S **IT # is:** 154 **SG short form:** P3221  
**Temperature factor:** ATF  
**RM REM PRE** 48.6+5 KBAR.  
**Pattern:** See PDF 86-1562 and PDF 85-0461.

**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<sub>0.9536</sub>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.

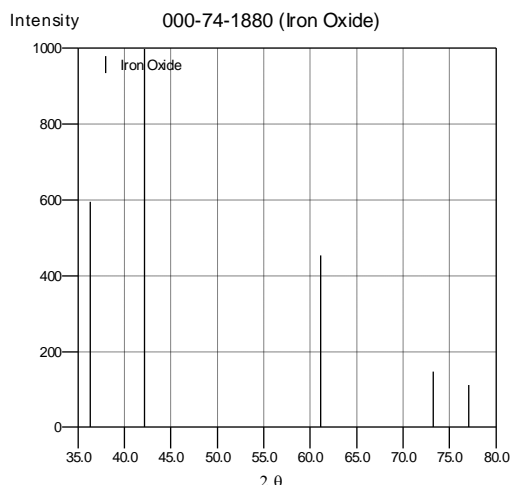
**Preparation:** Prepared at 1323 K for 1 day, rapidly cooled.

**Analysis:** Lower limit of Fe-contents (76.08 wt.%).

**Polymorphism:** Only metastable below 843 K.

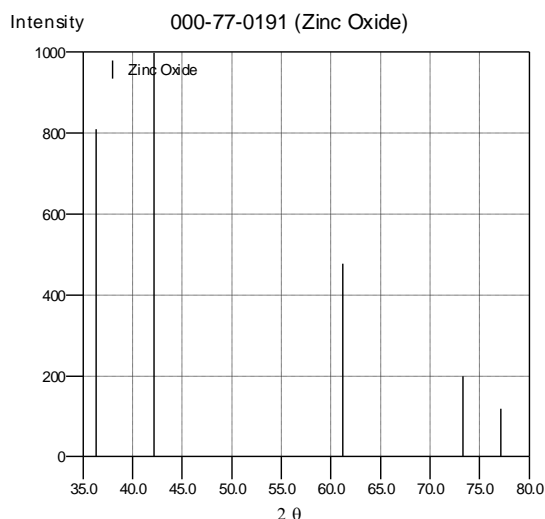
**Literature References****General:** *Calculated from ICSD using POWD-12++* ( )**Structure:** Jette, E.R., Foote, F. *J. Chem. Phys.* **1** 29 (1933)**Peak Data**

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/Icor:** 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/Icor:** 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

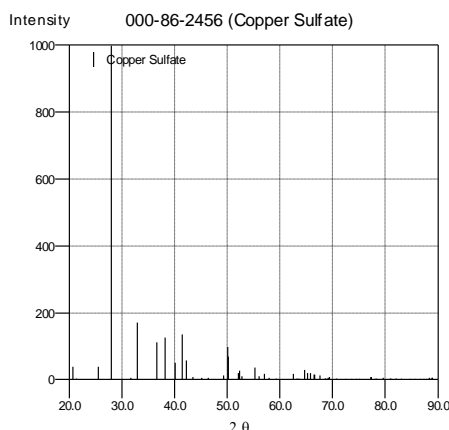
**Literature References**

**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:** CdCO<sub>3</sub>

**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 CdCO<sub>3</sub> 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.

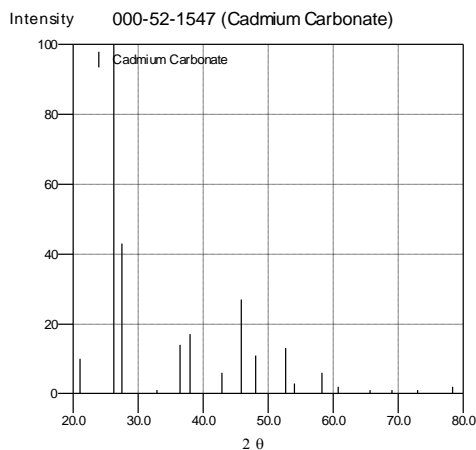
**General:** The preparation technique produces a mixture of calcite (otavite) and aragonite form of CdCO<sub>3</sub>.

**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(HPO<sub>4</sub>)

**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.

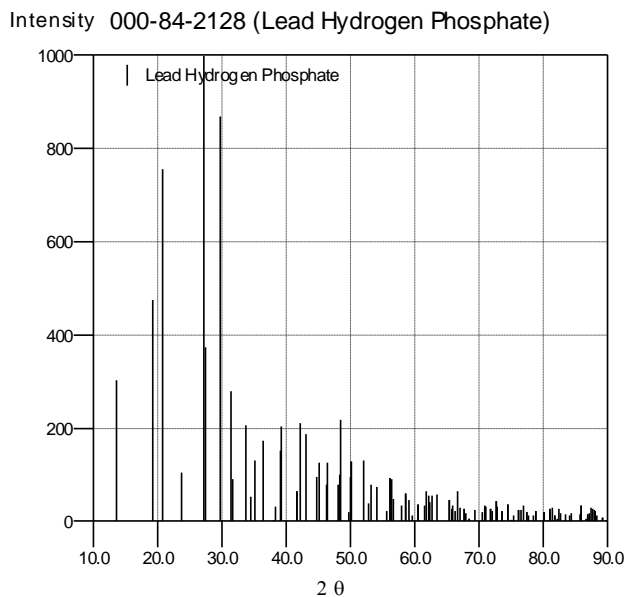
### Literature References

**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



## Додаток Д 1

## Коротка інформація про спектрометр ElvaX

Спектрометр ElvaX дає можливість оперативного неруйнівного експресного якісного та кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу матеріалів довільної форми (металевих сплавів, порошків, рідин, відкладень на фільтрувальних елементах, біопроб, продуктів харчування) без попередньої пробопідготовки на усіх етапах лабораторного дослідження на вміст хімічних елементів від Na (атомний номер  $Z = 11$ ) до U ( $Z = 92$ ) в широкому діапазоні концентрацій. Точність визначення масових часток металів не гірше 0,1 %. Границі виявлення домішок важких металів у легкій матриці не гірше 1 ppm.

Таблиця Д 1.1 - 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.



## Додаток Д 2

## Результати рентгенофлуоресцентного аналізу

Таблиця Д 2.1 – Результати аналізу інтенсивності піків за хімічними елементами в зразках фосфогіпсу з різних за рівнями терас у порівнянні із гіпсом

| Z  | Елемент | Гіпс   | ФГ з<br>верх.<br>площадки | ФГ<br>I тераса | ФГ<br>II тераса | ФГ<br>III<br>тераса | ФГ<br>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            |

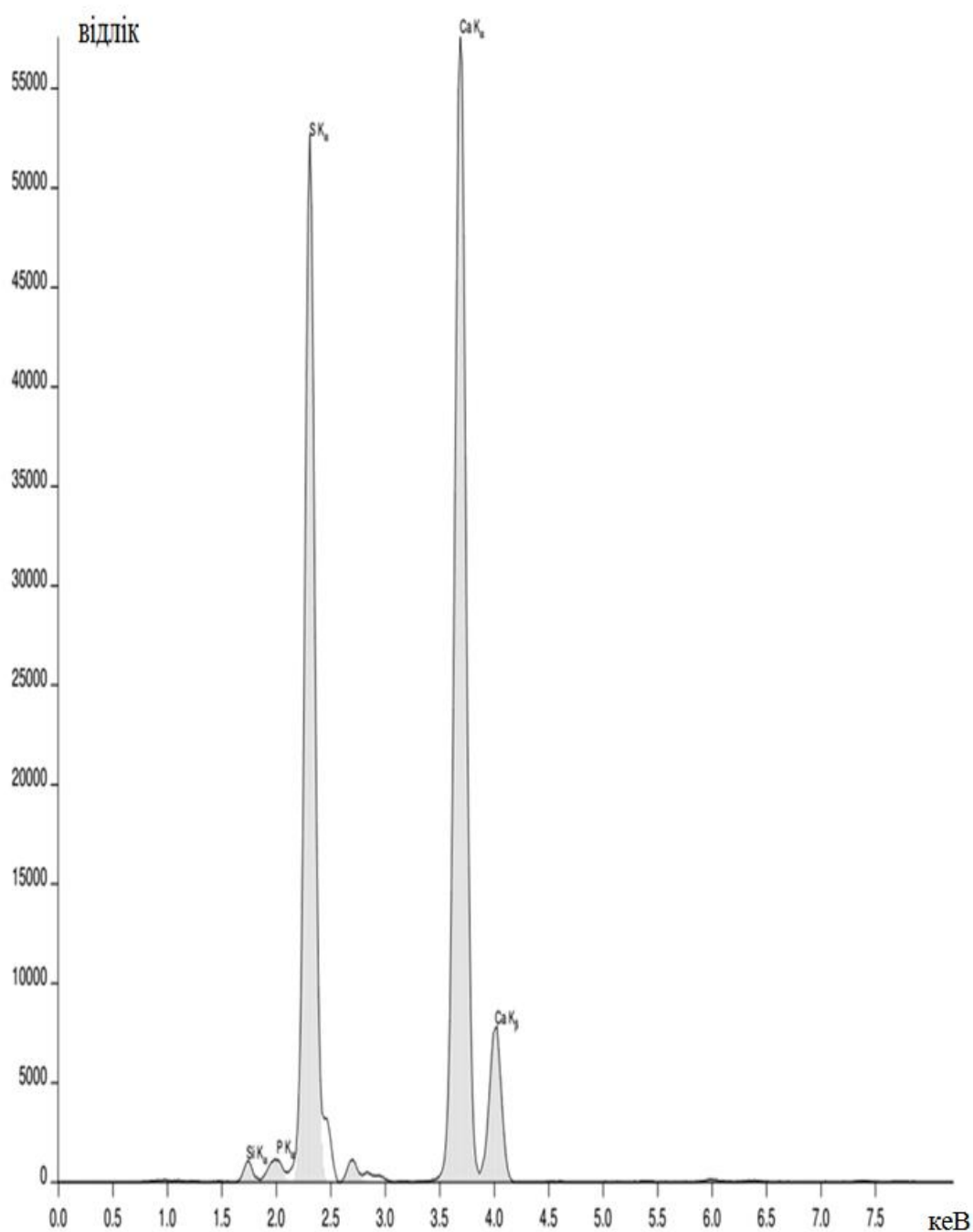


Рисунок Д 2.1 – Спектрограма матеріалу витяжки залишку модифікованих гранул фосфогіпсу в постексплуатаційний період (використовували ацетатно-амонійний буферний розчин рН=4,8)

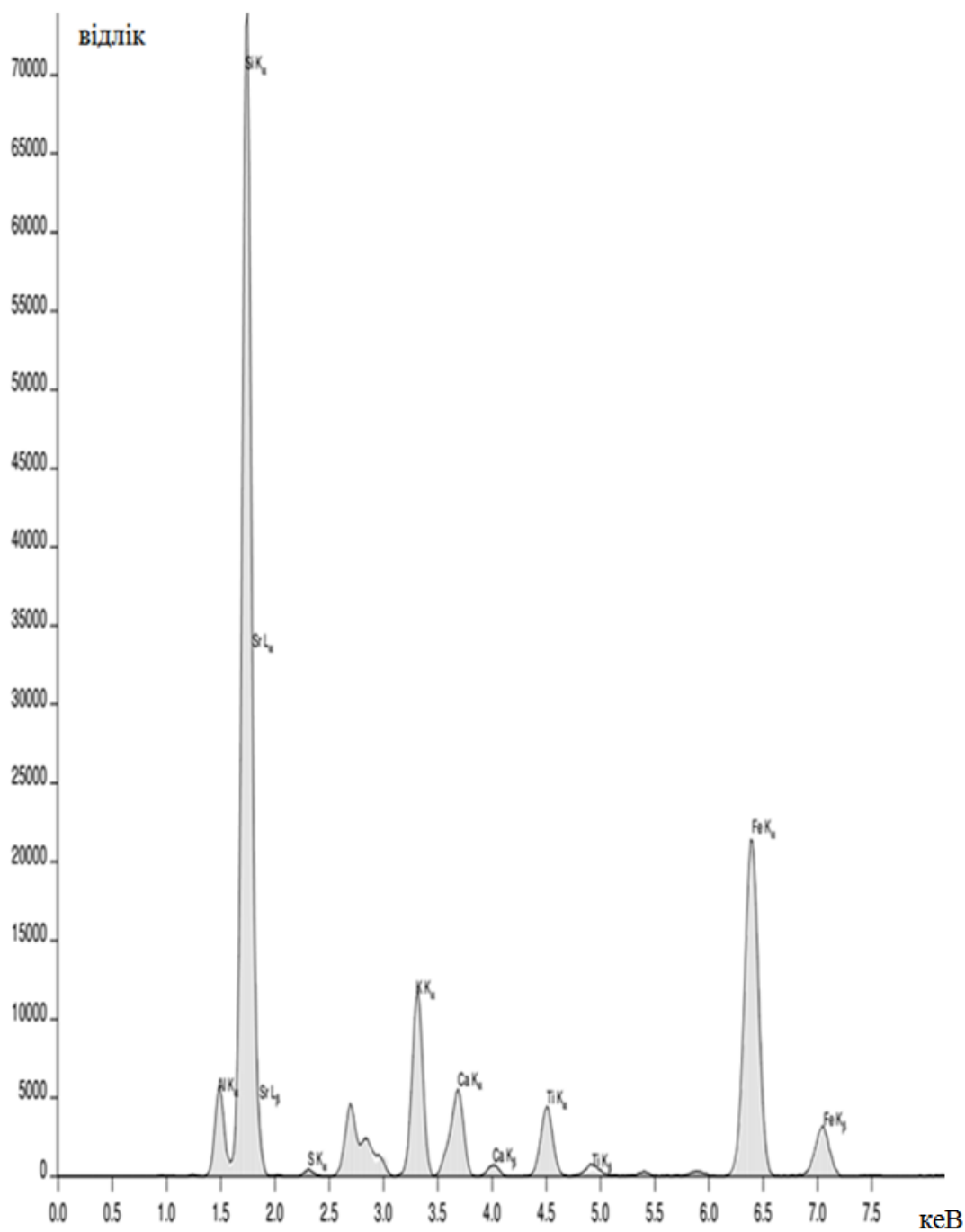


Рисунок Д 2.2 – Спектрограма мішаної проби ґрунту ділянки сільськогосподарського угіддя № 1 (приватна с. – г. ділянка, що найближче розташована до масиву відвалу фосфогіпсу) (параметр зйомки – легке завдання)

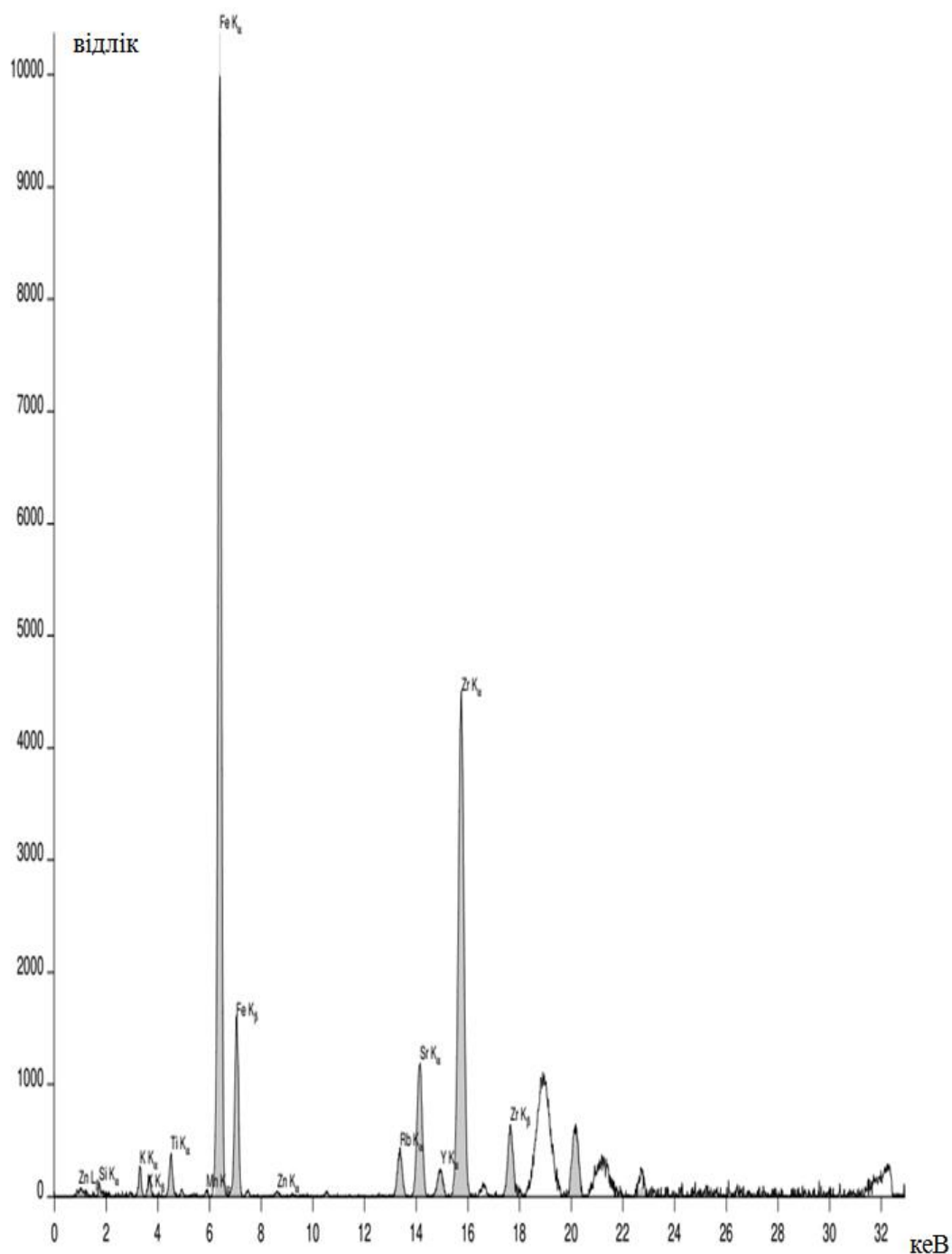


Рисунок Д 2.3 – Спектрограма мішаної проби ґрунту ділянки сільськогосподарського угіддя № 1 (приватна с. – г. ділянка, що найближче розташована до масиву відвалу фосфогіпсу) (параметр зйомки - звичайне завдання)

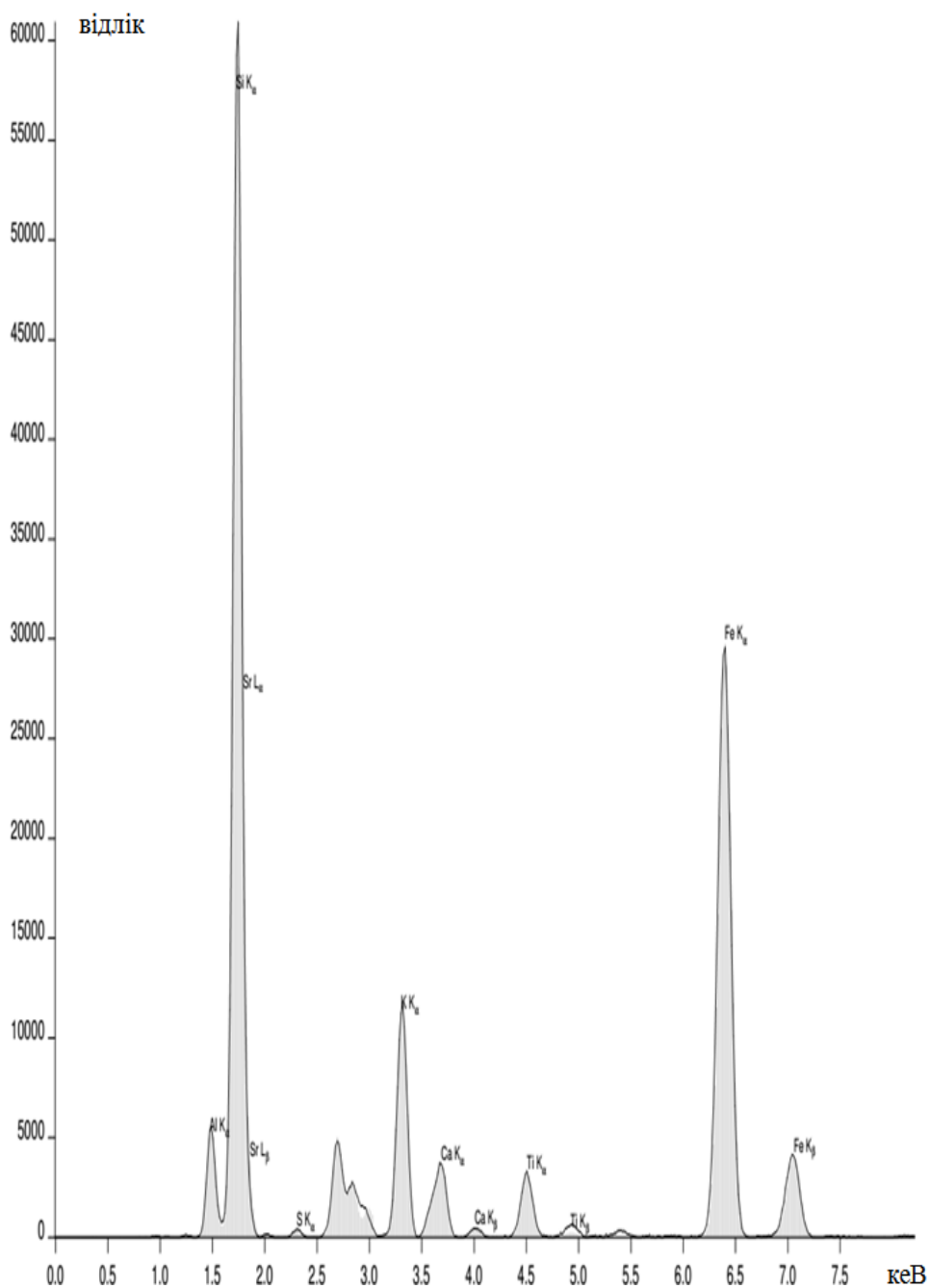


Рисунок Д 2.4 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони лісової ділянки (параметр зйомки - легке завдання)

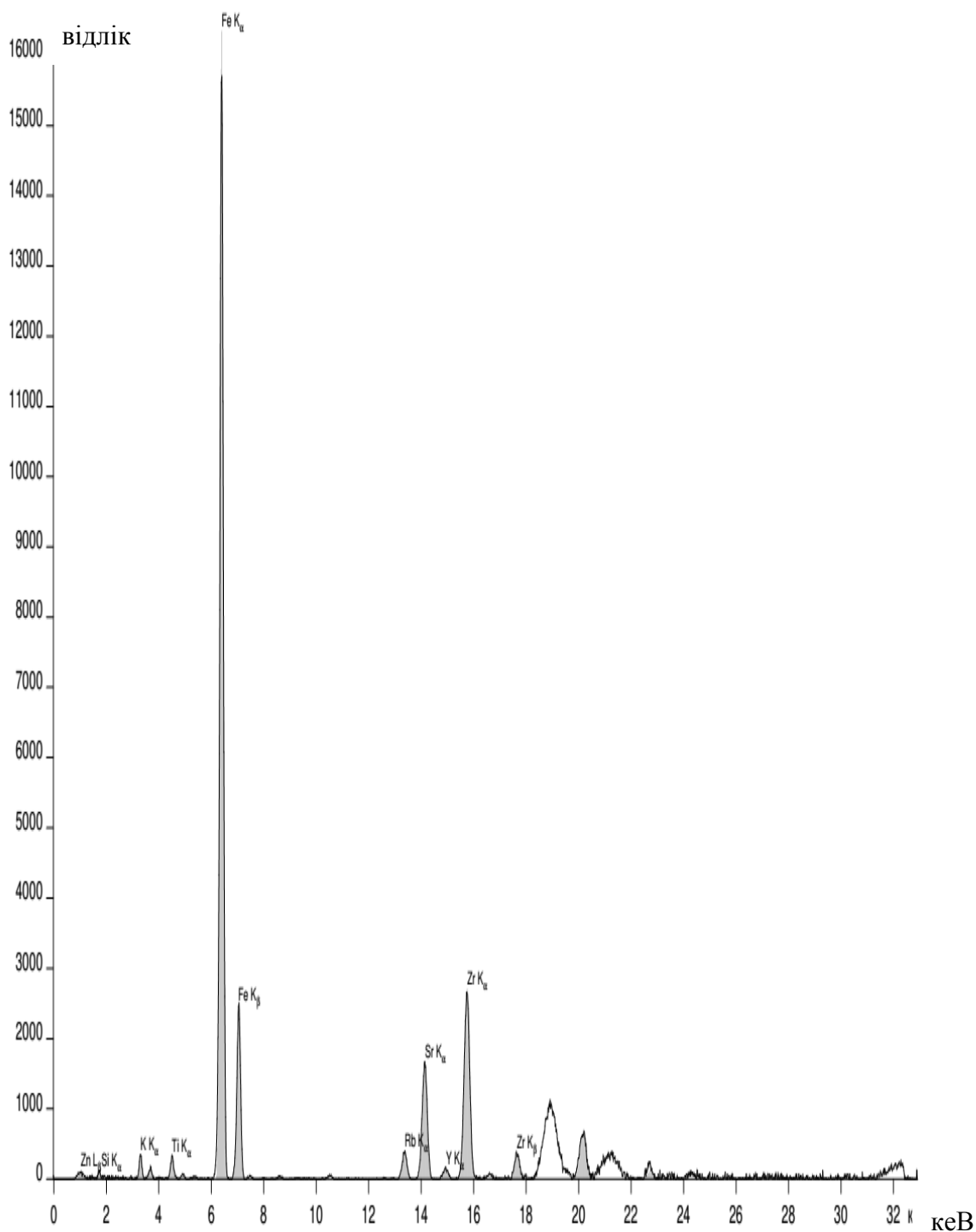


Рисунок Д 2.5 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони лісової ділянки (параметр зйомки - звичайне завдання)

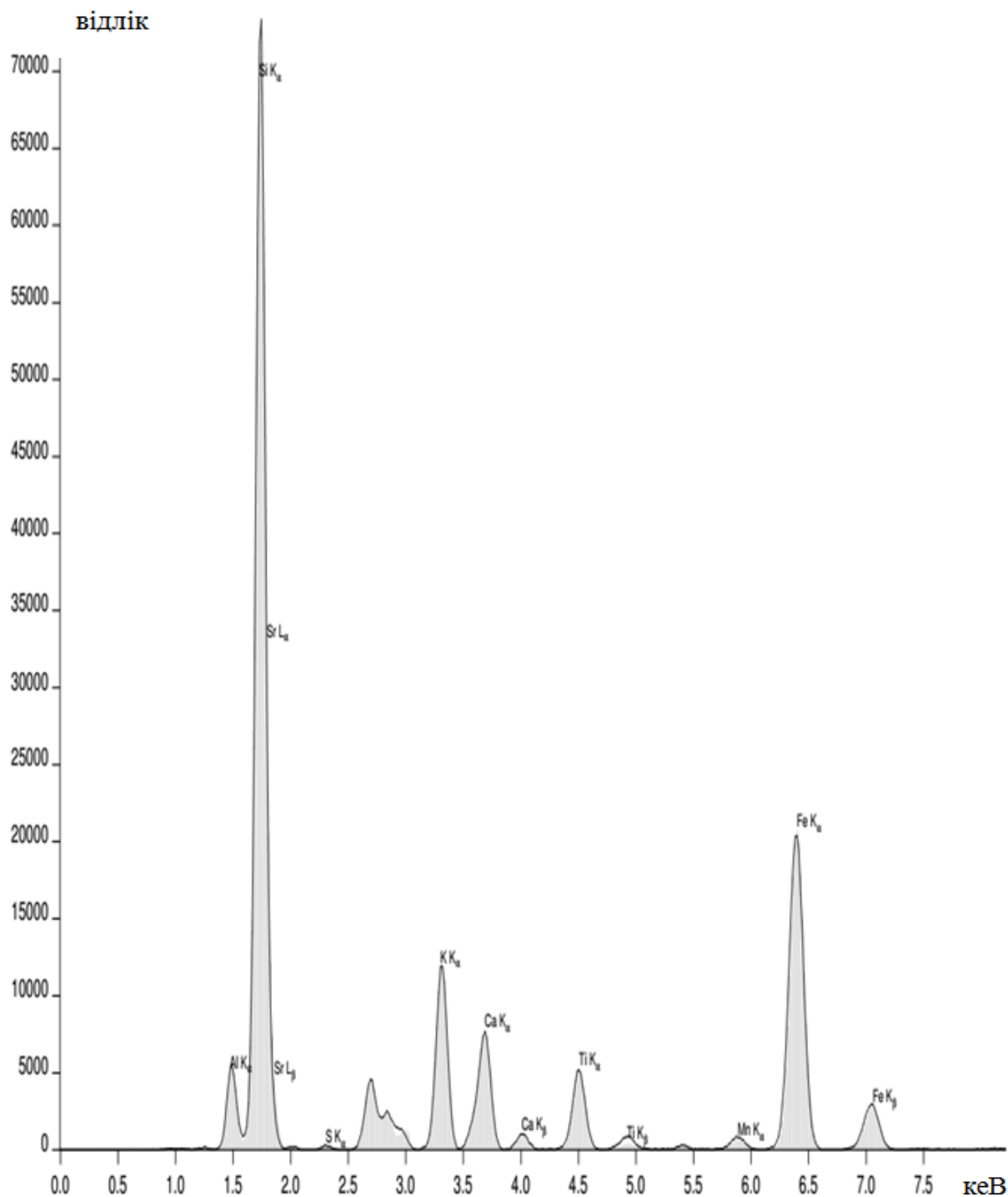


Рисунок Д 2.6 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони сільськогосподарського угіддя № 2 (фермерське угіддя під посівом вівса) (параметр зйомки - легке завдання)

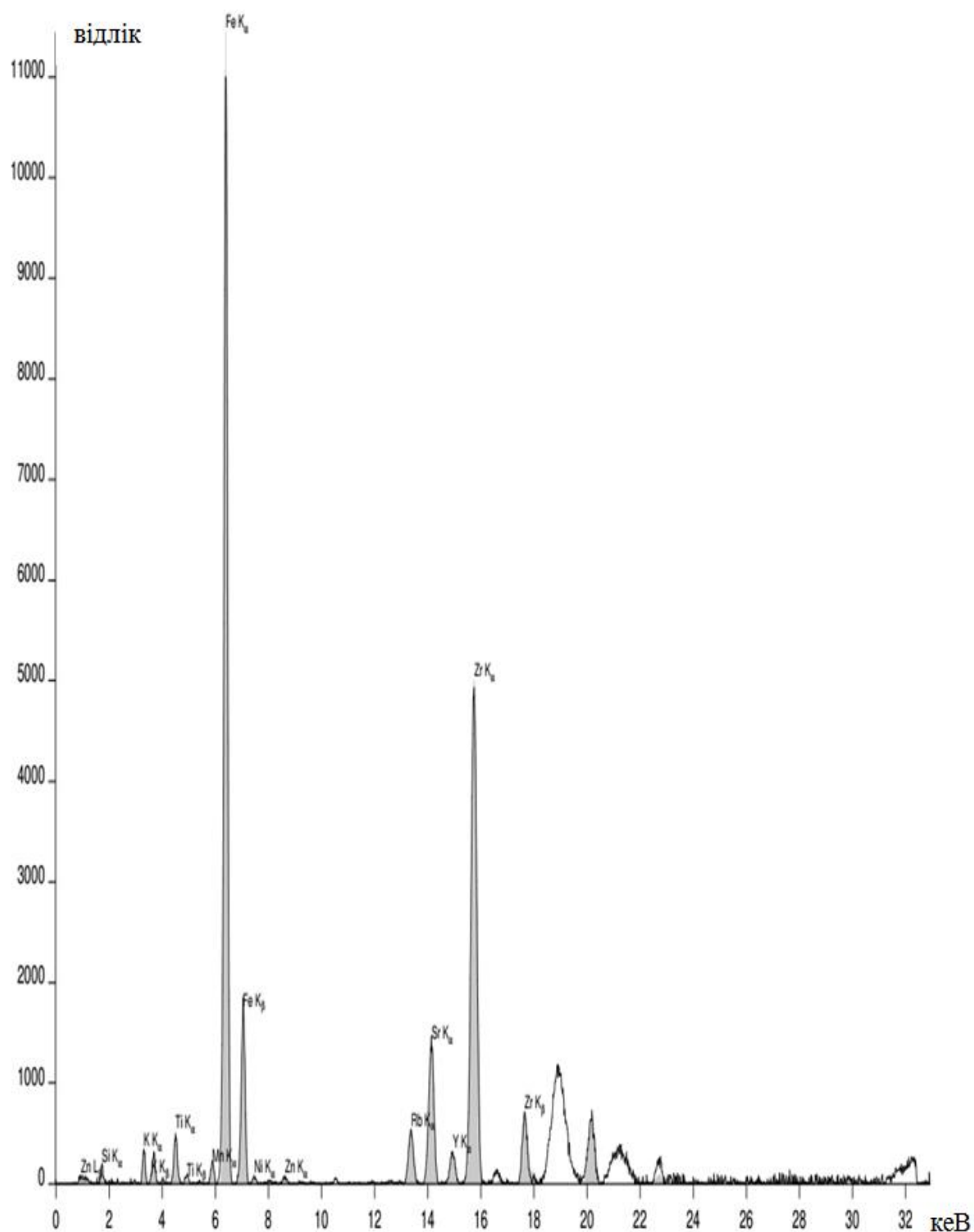


Рисунок Д 2.7 – Спектрограма мішаної проби зразку ґрунту зони сільськогосподарського угіддя № 2 (фермерське угіддя під посівом вівса) (параметр зйомки - звичайне завдання)



## Продовження Додатка Д 2

Таблиця Д 2.2 – 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

1. Заселенню відвала рослинами сприяє шорсткість поверхні фосфогіпсу у вигляді западин, тріщин, а також значна його вологоємність, тому фосфогіпс, що також містить достатню кількість залишкового фосфору, сірки, кальцію й інших речовин, які виступають у ролі макро- і мікроелементів, стає непоганим субстратом для рудеральної й лугової рослинності.

2. Проведені спостереження на території відвалів фосфогіпсу показали, що з часом (більше 5 років) у результаті проходження сукцесій навіть на поверхні нерекультивованих насипів фосфогіпсу, невеликих за площею на території даного відвала, формується рослинна кірка потужністю не більш 3 – 4 см. Невеликі відкриті ділянки відвала фосфогіпсу виступають субстратом для поселення на їх поверхні спочатку водоростей та мохів (рис. Е.1, Е.2), а вже надалі, поступово, вищої трав'янистої рослинності (рис. Е.3, таблиця Е.1).



Рисунок Е.1 - Корковий шар нерекультивованих ділянок відвала фосфогіпсу з поселеннями водоростей

Продовження додатка Е



Рисунок Е.2 - Корковий шар нерекультивованих ділянок відвала фосфогіпсу з поселеннями мохів



Рисунок Е.3 - Куничник наземний, що домінує у відновних рослинних угрупованнях на поверхні відвала фосфогіпсу

## Продовження додатка Е

Таблиця Е.1 - Рослини, що домінують на рекультивованих схилах відвала фосфогіпсу ПАТ «Сумихімпром»

| Названа родини           | Представники  |
|--------------------------|---|
| 1                        | 2   |
| <b>Трав'янисті форми</b> |   |
| Злакові                  | <p>куничник наземний (<i>Calamagrostis epigéios</i>)</p> <p>пирій повзучий (<i>Elytrigia repens</i>)</p> <p>плоскуха звичайна (<i>Echinochloa crusgalli</i>)</p> <p>мишій зелений (<i>Setaria viridis</i>)</p> <p>тонконіг однорічний (<i>Poa annua</i>)</p>  |
| Бобові                   | <p>лядвенець рогатий (<i>Lotus corniculatus</i>)</p> <p>конюшина лучна (<i>Trifolium pratense</i>)</p> <p>конюшина повзучий (<i>Trifolium repens</i>)</p> <p>конюшина блідо – жовта (<i>Trifolium ochroleucum</i>)</p> <p>буркун лікарський (<i>Melilotus officinalis</i>)</p>  |
| Складноцвіті             | <p>підбіл звичайний (<i>Tussilago farfara</i>)</p> <p>злінка канадська (<i>Erigeron canadensis</i>)</p> <p>деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i>)</p> <p>нетреба звичайна (<i>Erigeron annuus</i>)</p> <p>пижмо звичайне (<i>Tanacétum vulgare</i>)</p> <p>полин звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i>)</p> <p>осот жовтий (<i>Sónchus arvensis</i>)</p> <p>осот рожевий (<i>Cirsium arvense</i>)</p> |

## Продовження додатка Е

| 1                         | 2  |
|---------------------------|--|
| Гречишні                  | горець пташиний, шпориш ( <i>Polygonum aviculare</i> ) |
| Кіпрейні                  | енотера дворічна ( <i>Onagra biennis</i> )             |
| Норичникові               | льонок звичайний ( <i>Linaria vulgaris</i> )           |
| <b>Дерев'янисті форми</b> |  |
| 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> ).  |

3. На засипаних суглинковим субстратом терасах відвалу відбувається повне заселення поверхні відразу трав'янистою рослинністю в менший за часом термін в 5–7 років.

4. На трьох нижніх схилах відвала проективне покриття рослинності максимально повне, до верхньої частини терас, особливо недавно підданих рекультивації, кількість і видова різноманітність рослин зменшується. На старих, рекультивованих суглинком, схилах відвала проективне покриття трав'янистої багаторічної рослинності повне, на самій нижній терасі крім трав'янистої одно – і багаторічної рослинності починають оселятися молоді дерева, що свідчить про постійні повільно діючі сукцесійні зміни у рослинних угрупованнях (Рис. Е.4). На нижніх терасах (третья й четверта) починають оселятися деревні форми, представлені в основному осикою звичайною (*Populus tremula*), тополею білою (*Populus alba*), рідше березою звичайною (*Betula pendula*), робінією псевдоакацією (*Robinia pseudoacacia*).



Рисунок Е.4 - Деревні рослини на старших за віком терасах відвалу фосфогіпсу

5. Незважаючи на можливість занесення насіння різних видів дерев з прилеглих територій, вкритих деревною рослинністю, поблизу відвалів (на відстані до 100 м) їх поява спостерігається не раніше ніж через 25 років після початку сукцесії.

6. На пустищах, які формуються навколо відвалу й перебувають у зоні їх впливу, сукцесія розвивається порівняно швидше, але і тут формування фрагментарних деревних насаджень спостерігається в основному через 20 років після відсипання відвалів (лімітуючим фактором виступає висока кислотність субстрату, висока концентрація хімічних елементів, обумовлена в основному надходженням хімічних елементів і їх сполук з відвалів).

## Додаток Ж

## Газохроматографічні дослідження складу біогазу та інших газових потоків

## Калібрувальні криві за складовими газів

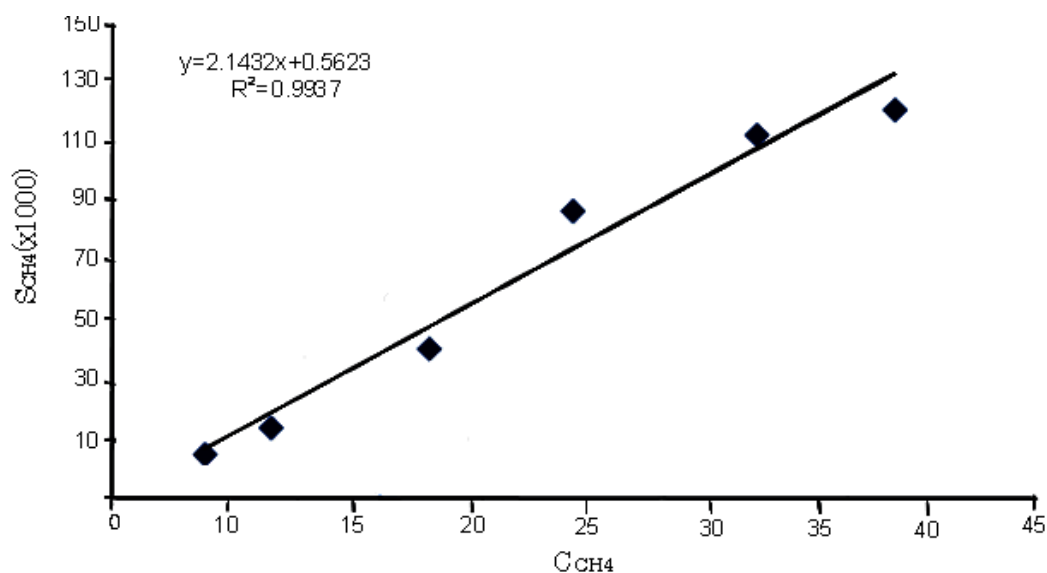


Рисунок Ж.1 – Калібрувальна крива для  $CH_4$  від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

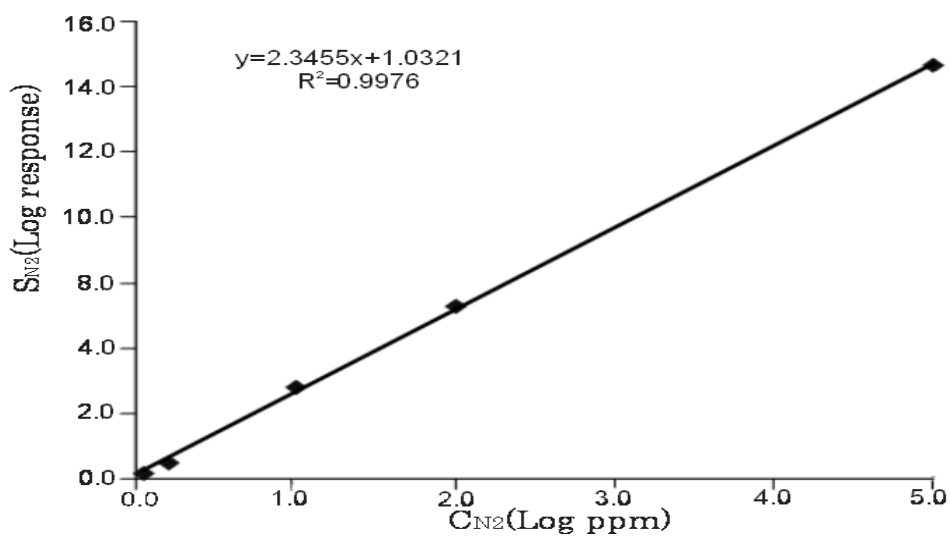


Рисунок Ж.2 – Калібрувальна крива для  $N_2$  від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

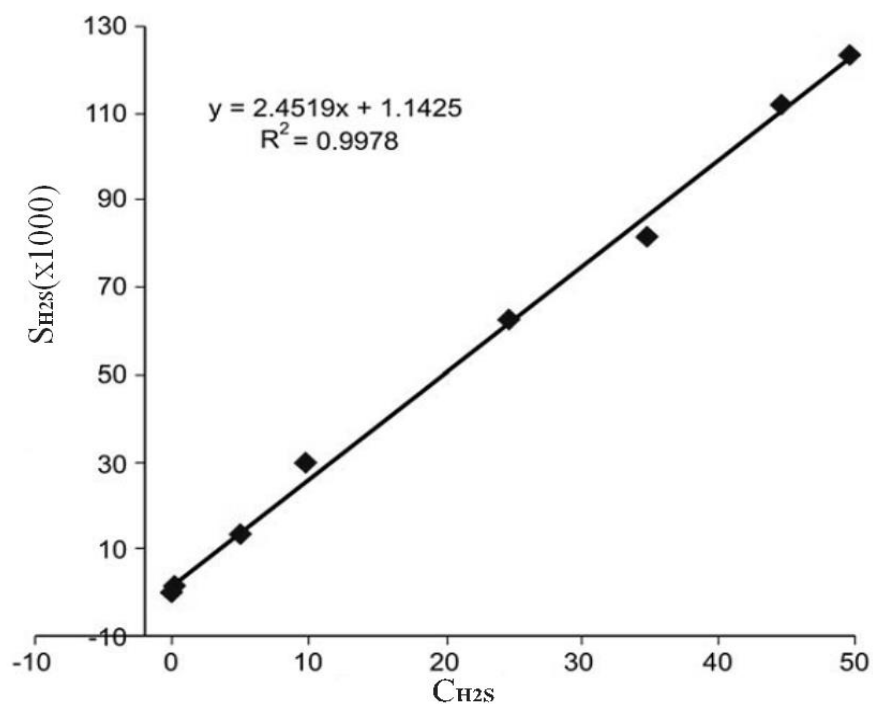


Рисунок Ж.3 – Калібрувальна крива для  $H_2S$  від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші

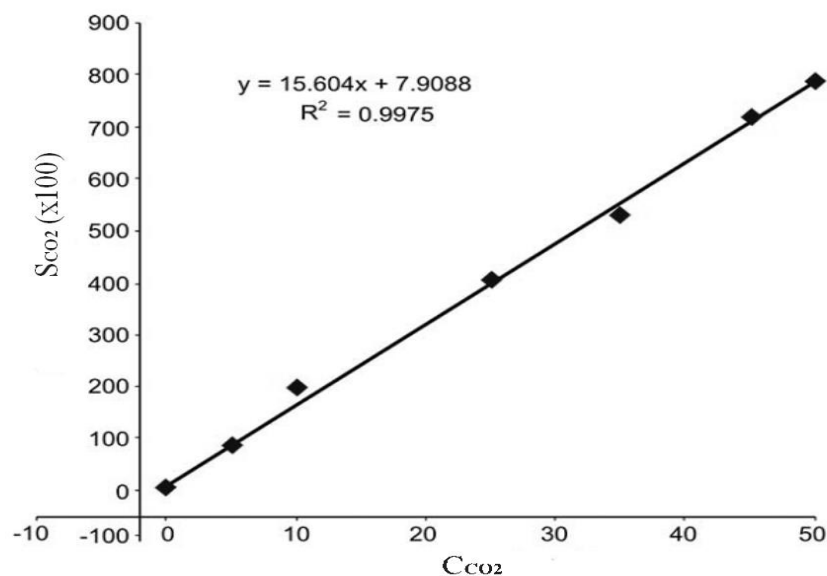


Рисунок Ж.4 – Калібрувальна крива для  $CO_2(\%)$  від площі піка з газом-носієм Ar в стандартній газовій суміші



Таблиця Ж.1– Характеристики хроматографічного розділення

| Компонент               | Ступінь розділення | Коефіцієнт селективності<br>K <sub>c</sub> |
|-------------------------|--------------------|--|
| Сірководень – азот      | 1,8                | 0,52                                       |
| Метан – діоксид вуглецю | 1,8                | 0,58                                       |

Таблиця Ж.2 – Характеристика похибки аналізу біогенного газу

| Компонент біогазу, що визначався | Діапазон об'ємних часток компонента, що визначався | Показник збіжності, відн. % | Показник відтворюваності, відн. % | Систематична похибка, відн. % |
|----------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Сірководень                      | Від 0,05 до 30                                     | 3.0                         | 3.0                               | 4.0                           |
| Діоксид вуглецю                  | Від 20 до 35                                       | 3.0                         | 4.0                               | 3.0                           |
| Метан                            | Від 25 до 55                                       | 3.0                         | 4.0                               | 3.0                           |

## Додаток 3

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  $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ , доливали  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  ацетатно-амонійного буферного розчину з  $pH = 4,8$ . Цей екстрагент прийнятий агрохімічною службою для витягання доступних рослинам мікроелементів і служить для оцінки забезпеченості ґрунтів цими елементами.

2. Суспензію збовтували 1 годину (або можна настоювати впродовж 1 доби). Витяжки фільтрували через сухий складчастий фільтр "біла стрічка", по можливості не переносячи осад на фільтр. До осаду, що залишився в колбі, доливали ще  $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  ацетатно-амонійного буфера і екстрагування повторювали. Повторно фільтрували в ту саму колбу, переносячи на фільтр максимальну кількість осаду.

3. Потім здійснювали вимірювання залишкової концентрації іонів металів у витяжці. Одночасно проводили холостий аналіз, включаючи усі його стадії, крім узяття проб ОСВ. У отриманому фільтраті визначали елементи атомно-абсорбційним методом.

*Приготування ацетатно-амонійного буферного розчину*

Буферний розчин з  $pH = 4,8$ : для приготування  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  цього розчину брали  $10,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  98 % оцтової кислоти ( $CH_3COOH$ ) та  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  25 % розчину аміаку ( $NH_4OH$ ), вимірювали ареометром густину оцтової кислоти та аміаку і за таблицями довідників знаходили їх масові частки у вагових відсотках.

## Продовження Додатка З

Якщо знайдені значення масових часток відрізнялися від вищезгаданих, об'єми реактивів, необхідні для приготування буферних розчинів, обчислювали за формулою:

$$V_2 = V_1 \frac{c_1 \cdot d_1}{c_2 \cdot d_2}, \quad (3.1)$$

де  $V_2$  – шуканий об'єм реактиву, м<sup>3</sup>;

$V_1$  – необхідний об'єм реактиву, м<sup>3</sup>;

$c_1$  – необхідна масова частка речовини, ваг. %;

$c_2$  – знайдена масова частка речовини, ваг. %;

$d_1$  – густина заданої масової частки речовини, г/м<sup>3</sup>;

$d_2$  – густина, що відповідає знайденій масовій частці речовини, г/м<sup>3</sup>.

Визначені об'єми оцтової кислоти та аміаку доливали до  $5 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup> бідистильованої води і доводили до мітки.

## Додаток И

## Методика визначення приросту бактеріального матриксу, що відповідає біохімічній активності модифікованих гранул фосфогіпсу

Етапи проведення визначення:

1) На поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали 1 г зразка гранул фосфогіпсу.

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 виростили 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 колонієутворювальних одиниць (КУО) в 1 мл розраховують як їхнє середнє значення.

4) Розраховують середню кількість КУО (N) в 1 мл за формулою:

$$N = \frac{c}{(n_1 + 0,1 \cdot n_2) \cdot d} \quad (\text{И } 1)$$

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.

При цьому отриманий результат відносили до масової ваги гранул фосфогіпсу.

## Продовження Додатка И

Таблиця И.2 – Статистична обробка експериментальних даних: залежності приросту бактеріального матриксу (КУО/г) на поверхні гранул від факторів  $d_{\phi}$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  при  $X_1$  та  $X_2 = \text{const}$

| $d_{\phi}$ | 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              |
| $X_4$      | 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         |

## Додаток К 1

Статистична обробка експериментальних даних: залежності  $E\Phi O$  від факторів  $X_1^*$  та  $X_2^*$  газоочищення

Таблиця К 1.1 - Залежність ефективності очищення біогазу ( $E\Phi O$ ) від рН та часу утримання

| Час контакту ( $X_1^*$ ), год. | 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 Додатка К 1

| Час контакту<br>( $X_1^*$ ), год | Ефективність видалення<br>сірководню з біогазу при його<br>вмісті 400 ppm ( $Y_2$ ) | pH, од<br>( $X_2^*$ ) |
|----------------------------------|---|-----------------------|
| 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 Додатка К 1

| Час контакту( $X_1^*$ ),<br>год | Ефективність очищення біогазу<br>при його вмісті 500 ppm ( $E\Phi O$ ) | pH, од<br>( $X_2^*$ ) |
|---------------------------------|--|-----------------------|
| 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 Додатка К 1

| Час контакту ( $X_1^*$ ), год | 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 Додатка К 1

| Час контакту ( $X_1^*$ ),<br>год | Ефективність видалення<br>сірководню з біогазу при його<br>вмісті 850 ppm ( $E\Phi O$ ) | pH, од<br>( $X_2^*$ ) |
|----------------------------------|---|-----------------------|
| 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 Додатка К 1

Таблиця К 1.2 – Залежність ефективності очищення газового потоку ( $E\Phi O$ ) від часу утримання ( $X^{**}_1$ ) та рН середовища біофільтра ( $X^*_2$ )

| $X^{**}_1$ (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 К 2

Дослідження залежності величини зміни концентрації сірку від часу промивання від початку газоочищення при заданому постійному значенні рН.

Таблиця К 2.1 – Залежність величини зміни концентрації біосірки ( $M(Y_3)$ ), яка видаляється з біофільтра при очищенні газової суміші від часу промивання біофільтра, год ( $X_5^{**}$ ) при різних значеннях рН системи

| $X_5^{**}$ \ $X_2^*$ (рН)  | 4,5  | 5      |
|--|--|--------|
|  | M( $Y_3$ ) (при очищенні газу з вмістом 10%±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%±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%±1,3% сірководню від об'єму газової суміші) |  |        |
| 1  | 145,34   | 167,56 |
| 2  | 104,54   | 108,23 |
| 3  | 86,06  | 90,89  |

## Продовження Додатка К 2

Таблиця К 2.2 - Залежність величини зміни концентрації біосірки ( $M(Y_3)$ ), яка видаляється з біофільтра при очищенні біогазу від часу промивання біофільтра, год ( $X_5^*$ ) при різних значеннях рН системи

| $X_5^*$ \ $X_2^*$ (рН)   | 4,5  | 5     |
|--|--|-------|
|  | 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 Л

Статистична обробка експериментальних даних: залежності ефективності очищення біогазу ( $E\Phi O$ ) від дози дозавантаження модифікованих гранул фосфогіпсу ( $D_{ГФ}$ ) та концентрації сірководню в газовому потоці

Таблиця Л.1 – залежність ефективності очищення біогазу від ряду факторів

| Доза дозавантаження ( $D_{ГФ}$ ), % | Ефективність очищення біогазу від сірководню ( $E\Phi O$ ), % | 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  |

Таблиця Л. 2 – Залежність ефективності очищення висококонцентрованих за сполуками сірки газових потоків від ряду факторів

| Доза дозавантаження<br>( $D_{ГФ}$ ), % | Ефективність очищення<br>газового потоку від<br>сірчаних сполук ( $E_{ФО}$ ),<br>% | Концентрація<br>сірководню в газовому<br>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 М

## Програмування математичної моделі

Таблиця М.1 – Константи, що необхідні для програмної реалізації математичної моделі

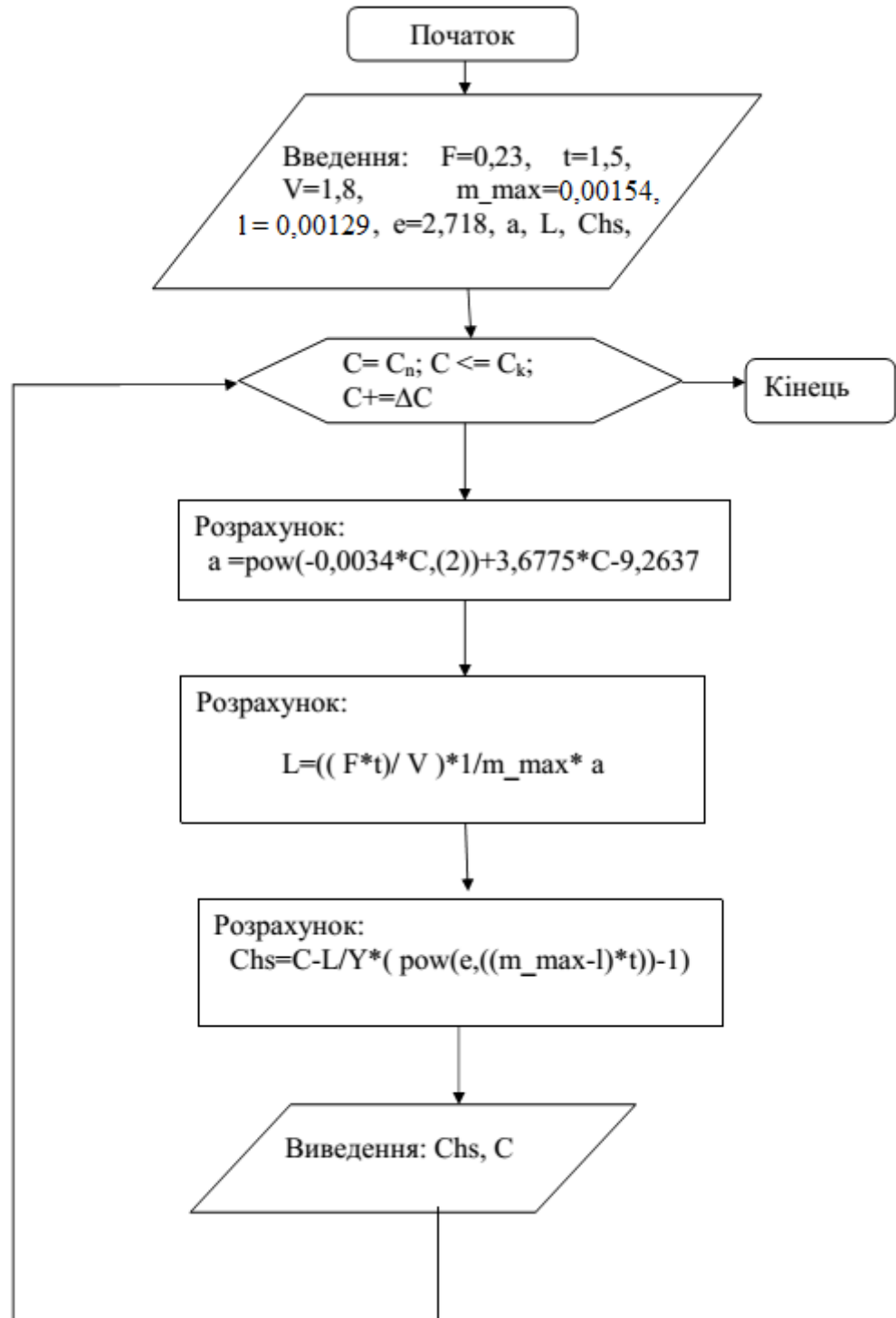
| Константа   | Значення | Одиниці виміру     | Джерело                        |
|-------------|----------|--------------------|--------------------------------|
| $Y_{X/S}^*$ | 0,093    | мг/мг              | Hyeong-Kyu Namgung et al, 2015 |
| $\mu_m^*$   | 0,037    | доба <sup>-1</sup> | Hyeong-Kyu Namgung et al, 2015 |
| $\lambda^*$ | 0,031    | доба <sup>-1</sup> | Hyeong-Kyu Namgung et al, 2015 |

Відповідно було знайдено значення констант  $\mu_m$  та  $\lambda$  за годину: 0,00154 год<sup>-1</sup> та 0,00129 год<sup>-1</sup>.

Таблиця М.2 – Символьні найменування для розробки програми

| Початкове позначення | Символьне найменування | Пояснення  |
|----------------------|------------------------|--|
| $F_{\Gamma}$         | F                      | вхідні витрати газового потоку, що містить сірководень, дм <sup>3</sup> / год.     |
| $\mu_m$              | m_max                  | питома швидкість росту тіобактерій, год <sup>-1</sup>                              |
| $V_{\Gamma\Phi}$     | V                      | питомий об'єм шару гранульованого фосфогіпсу, дм <sup>3</sup>                      |
| $C_n$                | Cn                     | мінімальне значення концентрації сірководню, г / дм <sup>3</sup>                   |
| $C_k$                | Ck                     | максимальне значення концентрації сірководню, г / дм <sup>3</sup>                  |
| $\Delta C$           | dC                     | зміна значення концентрації сірководню, г / дм <sup>3</sup>                        |
| $\alpha_B$           | a                      | окисна здатність біоплівки, г/дм <sup>3</sup> ·год                                 |
| $\tau$               | t                      | час контакту газового потоку з мінеральним носієм із фосфогіпсу, год.              |
| $\xi_{\Gamma\Phi}$   | L                      | біохімічна ємність завантаження із фосфогіпсу, гH <sub>2</sub> S / дм <sup>3</sup> |
| $C_{H_2S}$           | Chs                    | фактична концентрація сірководню, г / дм <sup>3</sup>                              |
| $\lambda$            | l                      | константа швидкості інактивації, год <sup>-1</sup>                                 |
| e                    | e                      | постійна натуральна величина   |
| $Y_{X/S}$            | Y                      | економічний коефіцієнт виходу біомаси тіобактерій по субстрату - сірководню        |

## Блок-схема розв'язку поставленої задачі



## Додаток Н

## Патент на корисну модель «Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів»



Впровадження результатів дисертації у навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Перший проректор  
Сумського державного  
Університету

  
В.Д. Карпуша  
« 10 » 02 2017р

АКТ

Про впровадження результатів дисертаційної роботи  
Яхненко Олени Миколаївни  
на тему «Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу в технологіях  
захисту атмосферного повітря»  
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.

## Продовження Додатка О

Комісія провела роботу щодо визначення фактичного впровадження дисертаційного дослідження Яхненко Олени Миколаївни «Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря» у навчальний процес факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (СумДУ).

За результатами розгляду дисертаційної роботи Яхненко Олени Миколаївни «Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря» комісією встановлено:

1. Розроблені в дисертаційній роботі науково-методичні підходи до утилізації промислового відходу – фосфогіпсу; науково-практичні основи проектування технологічних схем очищення сірковмісних газів із застосуванням вторинної сировини; застосований комплексний метод оцінки екологічних властивостей промислових відходів та одержання у результаті їх утилізації цільового продукту використовуються у курсах лекцій дисципліни «Ландшафтознавство» за темами «Охорона ґрунтового покриву», «Основні типи антропогенних ландшафтів»; дисципліни «Хімія геосистем» за темами «Технічна діяльність людини та її геохімічні наслідки»; «Екологічні біотехнології» за темою «Біохімічні процеси очищення газових потоків» та дисципліни «Розрахунок і проектування екобезпечних технологій» за темою «Проектування та розрахунок засобів захисту атмосфери».

2. Експериментальна лабораторна установка очищення сірковмісних газів з використанням завантаження на основі модифікованих гранул фосфогіпсу використовується для проведення практичних занять з дисципліни «Екологічні біотехнології» за темами «Розрахунок основних параметрів роботи біогазових установок», «Порівняльна характеристика основних параметрів роботи біофільтрів, біоскрубєрів та біореакторів із шаром, що омивається».

Голова комісії:

Члени комісії:



О. Г. Гусак

Л. Д. Пляцук

Є. М. Савченко

Впровадження результатів дисертаційного дослідження у навчальний процес НУ «Львівська політехніка»

00465

  
УКРАЇНА

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380-32) 237-49-93, 258-27-58, факс: (380-32) 258-26-80  
ел. пошта: [coffice@lp.edu.ua](mailto:coffice@lp.edu.ua), інтернет: [www.lp.edu.ua](http://www.lp.edu.ua)

---

06.03.2017 № 67-01-396

на № \_\_\_\_\_

До спеціалізованої вченої ради  
К 55.051.04 Сумського  
державного університету

**ДОВІДКА**

про використання у навчальному процесі  
Національного університету «Львівська політехніка»  
результатів досліджень та розробок,  
одержаних при виконанні дисертаційної роботи  
Яхненко Олени Миколаївни

Основні положення про результати дисертаційного дослідження роботи Яхненко Олени Миколаївни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються при викладанні дисципліни «Основи промислової екології» на кафедрі екології та збалансованого природокористування та кафедрі екологічної безпеки та природоохоронної діяльності Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища». Зокрема, у навчальному процесі дисципліни «Основи промислової екології» аналізується процес утилізації промислового відходу – фосфогіпсу з використанням комплексного методу оцінки екологічних властивостей промислових відходів ( Розділ 18 , Тема «Метод переробки фосфогіпсу»).

Проректор з науково-педагогічної роботи  
Національного університету  
«Львівська політехніка»  
доц.



Давидчак О.Р.

Видавництво Львівської політехніки. Наклад 5000. Зам. 162015. 2016.

## Додаток П

Результати дослідно-промислових випробувань з реалізації технології  
біодесульфуризації з використанням завантаження із фосфогіпсу

Затверджено

Директор ДП «Сумський ДНДІ  
МІНДІП»

  
С. В. Вакал

« 18 » 11 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.

У процесі реалізації науково-дослідних випробувань були використані результати дисертаційного дослідження на тему «Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря», виконавець – асистент СумДУ Яхненко Олена Миколаївна.

Установка має наступні технічні характеристики:

- продуктивність установки біофільтра по очищенню промислових газових викидів від сполук сірки – 5460 м<sup>3</sup> / год;
- витрата води водопровідної (компенсація виносу і випаровування) – до 100 дм<sup>3</sup> / год;
- початковий аеродинамічний опір – 360 ± 120 Па;
- кінцевий аеродинамічний опір – 1200 ± 300 Па;
- початкова швидкість газового потоку – 0,49 м / сек;
- ступінь очищення, не менше – 95 %;
- номінальна споживана потужність – 0,75 (2,0) кВт;
- робочий тиск газу – не більш 2 кПа, максимальний тиск газу – не більше 4 кПа (400 мм вод.ст.);
- діапазон температур ведення процесу біодесульфуризації в мезофільному режимі – 20-45 °С;

## Продовження Додатка П

- робочий діапазон кислотно-лужної реакції, рН – 4,5 - 5,0.

На основі аналізу результатів випробувань зроблені такі висновки:

- установка показала високий ступінь очищення газових викидів в процесі експлуатації при використанні як мінерального завантаження в установці модифіковані гранули фосфогіпсу;

- технологія дозволяє отримати в процесі метаболічної активності тіобактерій екологічно безпечний органо-мінеральний продукт (біосірку), який має широкий спектр застосування в сільському господарстві;

- застосування установки дозволяє проводити рециклінг промивних стоків, що відділяються на стадії осадження та сушення біосірки, з повторним використанням у системі зрошення біофільтру.

Випробування показали, що установка має високу ефективність, стабільність робочих показників в умовах тривалої експлуатації.

Від ДП «Сумський ДНДІ МІНДІП»

Заступник директора з впровадження,

к.т.н.



Б.А. Максименко

Начальник відділу



Т.В. Карпенко

Від Сумського державного університету

Відповідальний виконавець



О.М. Яхненко

Науковий керівник, докторант,

к.т.н



Є.Ю. Черниш

Завідувач кафедри прикладної екології,  
д.т.н., проф.



І. Д. Пляцук