

**Комплексний підхід до проблеми утворення та накопичення
фосфогіпсу в навколишньому середовищі**

Шифр «Утилізація відходів»

ЗМІСТ

	С.
Вступ	3
Розділ 1. Техногенна небезпека процесів видалення та складування фосфогіпсу.....	4
1.1. Процес видалення та складування фосфогіпсу як чинник техногенної небезпеки	4
1.2 Еколого-економічні аспекти утилізації фосфогіпсу у традиційних сферах його використання.....	7
Розділ 2. Методологічний підхід до проблеми поводження з фосфогіпсовими відходами.....	12
2.1 Модель впливу відвалів фосфогіпсу на навколишнє середовище... ..	12
2.2 Методи та матеріали дослідження еколого-біохімічних характеристик фосфогіпсу	17
Розділ 3. Розвиток біохімічних засад комплексного підходу до процесів утворення та утилізації фосфогіпсу	19
3.1 Розробка біохімічного напрямку як екологічно безпечного альтернативного рішення проблеми утворення та утилізації фосфогіпсу.....	19
3.2 Дослідження ефективності процесу сульфідного окислення та розвитку іммобілізованих мікроорганізмів в гранулах підживлення з фосфогіпсу.....	22
Висновки.....	26
Список використаної літератури.....	28

Вступ

Відвали відходів промислової переробки природної сировини, які постійно поповнюються, приймають масштаби, що загрожують сталому функціонуванню біоценозів. Сучасні запаси фосфогіпсу у світі оцінюються приблизно у 120-130 млн. тон і збільшуються щорічно, при цьому масова частка його утилізації згідно із найбільш оптимістичними прогнозами не перевищує 10-15 % [1]. Відомі випадки забруднення ґрунтів, природних вод та рослинної продукції через взаємодію з фосфогіпсом в різних країнах: в Бразилії, Греції, Іорданії, Іспанії, Казахстані, США, Турції, Південній Кореї та Японії.

В Україні вже накопичено більше 50 млн. тон фосфогіпсу (м. Армянськ, Суми, Рівне та інші). Фосфогіпс займає значні території, які можуть бути придатні для сільськогосподарської діяльності. Проблема утилізації та зберігання фосфогіпсу є важливою, зокрема у Сумській області вже накопичено понад 14 млн. тон цього відходу.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є визначення екологічно безпечних напрямків конверсії фосфогіпсу в рамках розвитку комплексного підходу до проблеми його утворення та накопичення у довкіллі.

Відповідно до мети сформовані *завдання дослідження*:

- аналітичні дослідження техногенної небезпеки процесів видалення та складування фосфогіпсу;
- розробка моделі впливу фосфогіпсу на компоненти довкілля;
- обґрунтування біохімічних засад в рамках комплексного підходу до проблеми утворення та утилізації фосфогіпсу;
- дослідження процесу іммобілізації носія на основі фосфогіпсу для технологій захисту навколишнього середовища.

Об'єкт дослідження – вплив фосфогіпсових відвалів на екосистемні компоненти.

Предмет дослідження – біохімічні засади комплексного підходу до процесів утворення та утилізації фосфогіпсу.

Методи дослідження. У роботі застосовувалися методи мікроскопії, фотометрії, рентгенофлуоресцентного аналізу, рН-метрії та методи теоретичного аналізу біохімічних процесів.

Розділ 1. Техногенна небезпека процесів видалення та складування фосфогіпсу

1.1 Процес видалення та складування фосфогіпсу як чинник техногенної небезпеки

Фосфогіпс є багатотоннажним відходом хімічної промисловості, що утворюється в кількості 4,5 т на 1 т P_2O_5 в виробництві екстракційної фосфорної кислоти. Залежно від виду вихідної сировини, використовуюваного для отримання екстракційної фосфорної кислоти і фосфорних добрив, розрізняють апатитовий і фосфоритовими фосфогіпс [1]. Вміст основних компонентів фосфогіпсу наведено в табл. 1.1. Кількісний вміст домішок в ньому залежить від мінерального складу вихідної сировини, налагодженості виробництва й справності апаратури, технологічної дисципліни. Фосфогіпс відносяться до малозабезпечених речовин і відповідають четвертому класу [2].

Таблиця 1.1 – Склад фосфогіпсу в перерахунку на окисли, %

CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	H ₂ O
30 - 42	44 - 52	0,3 - 5,0	0,2 - 2,0	1 - 4	0,3 - 10	0,1 - 1,0	25 – 40

Дослідження показали, що вміст фтору у фосфогіпсі становить не більше 0,1 - 0,4%. Вологість фосфогіпсу залежить від якості роботи вакуум-фільтра й коливається від 30 до 40.

Фосфогіпс має специфічний запах, текстура неупорядкована, структура мономінеральна. Малозволожений матеріал представлений грудками, що складаються в пухку масу, з міжгрудковими порожнечами. У висушеному виді це дрібнодисперсний порошок.

Гранично припустима концентрація у воді 0,3 м/м³, присмак відчувається вже при концентрації 0,25 м/м³ [3].

На сьогодні в світі переробляють не більше 10 % виробленого фосфогіпсу. Основна його кількість видаляється у відвали, шламосховища. Транспортування фосфогіпсу, установка екранів під відвалами, нейтралізація стічних вод, що утворюються при зберіганні фосфогіпсу пов'язані з великими капіталовкладеннями й експлуатаційними витратами. Так, до 10 % собівартості фосфорної кислоти припадає на витрати його транспортування й зберігання [4].

При виборі способу видалення й зберігання фосфогіпса у відвалах враховують конкретні умови: потужність виробництва, кількість утвореного фосфогіпсу; віддаленість цеху екстракції від місця складування фосфогіпсу; наявність територій під складування; 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 [5].

Під полігони складування фосфогіпсу відчужуються значні площі земель, 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 [6].

Практика зберігання фосфогіпсу - складування або в наземних відвалах, або в спеціальних ставках-відстійниках. При влаштуванні наземних шламонакопичувачів необхідним елементом є наявність спеціального рову (ями) навколо шламосховища для збору стічних вод і дамби, що запобігає

потраплянню цих вод в навколишнє середовище. При зберіганні фосфогіпсу в басейнах (ставках) закачування його здійснюють у вигляді суспензії, яка відстоюється, а стічні води можуть бути використані в технологічному процесі. При необхідності стічні води, що містять у вигляді домішок в основному фосфорну і кремнійфтористоводневу кислоти, нейтралізують, відокремлюють від осаду відстоюванням і скидають в довколишні природні водойми.

Склад відстійних вод залежить від кількості опадів, що випадають в районі пристрої басейнів, а також від ступеня відмивання фосфогіпсу. Стічні води містять велику кількість сполук фосфору, фтору і сірчаної кислоти. Є кілька шляхів використання цих стоків: повернення в технологічний процес; нейтралізація і скидання у водойми; репульпація фосфогіпсу для перекачування його в басейн.

На багатьох вітчизняних заводах транспортування фосфогіпсу здійснюють за допомогою механічної багатоланкової системи видалення з подальшим складуванням. Ці системи зазвичай громіздкі і ненадійні в експлуатації. Іншим способом транспортування фосфогіпсу є канатні дороги в поєднанні з стрічковими конвеєрами. До недоліків способу належать обмежені розміри відвалів і труднощі експлуатації (великий обсяг ремонтних робіт).

Оптимальним і більш надійним способом видалення фосфогіпсу є гідротранспорт. Він може здійснюватися за двома напрямками: з проміжною фільтрацією і сухим складуванням або гідроскладуванням в шламонакопичувачах.

Будь-які методи складування фосфогіпсу як з екологічної, так і з економічної точки зору є менш прийнятними, ніж способи його утилізації в різних областях народного господарства. З огляду на його багатотоннажність, однією з потенційних областей застосування фосфогіпсу є виробництво на його основі різних будівельних матеріалів. Є ряд областей використання фосфогіпсу в будівництві замість природного гіпсу, заміна призведе до зниження видобутку природного сировини і вирішить проблему складування фосфогіпсу [5].

Одним зі способів пом'якшення негативного екологічного впливу відвалу на прилягаючі території є створення стійкого рослинного покриву на поверхні як старих законсервованих, так і діючих відвалів фосфогіпсу. Часто застосовується спосіб формування відвалу, що включає поярусне засипання поверхні відвалу розкритими породами по периметру ярусу, що відсипається, від центра до периферії [7].

Зберігання фосфогіпсу у відвалах, навіть при правильній експлуатації споруди, становить екологічну небезпеку для НС. Управління з фосфогіпсовими відходами є однією з найбільш серйозних проблем, з якими зараз стикається фосфатова промисловість. Тільки 15% світового виробництва фосфогіпсу переробляється, а 85% зберігається в районах заводів. Зберігання без будь-якої попередньої обробки вимагає великих земельних ділянок і може спричинити серйозне забруднення навколишнього середовища [8].

Відомі випадки забруднення ґрунтів, природних вод і рослинної продукції важкими металами, радіоактивними елементами, фтором при впливі фосфогіпсу в Бразилії, Греції, Йорданії, Іспанії, Казахстані, США, Туреччині, Південній Кореї, Японії [4].

Через шар субстрату, що вкриває фосфогіпс, основна маса хімічних сполук може мігрувати також і в рослини, які здатні вибірково накопичувати елементи. Окрім того кислотність субстрату (рН) впливає на розчинність і засвоюваність рослиною поживних речовин [4].

1.2 Еколого-економічні аспекти утилізації фосфогіпсу у традиційних сферах його використання

Актуальність питання утилізації фосфогіпсу пояснюється наступним:

- 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

екстракційної фосфорної кислоти, 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 навколишнього середовища прилеглих до відвалу природних і селітебних ландшафтів [9].

У результаті літературних і патентних досліджень можна виділити такі напрямки, за якими ведуться розробки у сфері використання і переробки фосфогіпсу (рис. 1.1).

При цьому можна виділити основні недоліки відомих технологій утилізації фосфогіпсу при переробці його в **будівельні матеріали та вироби** з точки зору їх екологічної небезпеки, згрупувавши таким чином:

- значна витрата теплових та енергетичних ресурсів на одиницю готової продукції;
- процес додавання води для відмивання фосфогіпсу від водорозчинних домішок та після видалення з фосфогіпсу вона перетворюється в стічні води; застосування хімічних реагентів при нейтралізації фосфогіпсу також спричиняє утворення додаткових стічних вод, які потребують очищення;
- наявність значної кількості газоподібних викидів в навколишнє середовище; підвищення витрати палива, що спалюється супроводжується збільшенням викидів парникових газів, таких як вуглекислий газ і пари води [10].



Рисунок 1.1 – Блок-схема напрямків утилізації та переробки фосфогіпсу

Використання фосфогіпсу у **дорожньому будівництві** вирішує проблему утилізації відходів, що в більшості випадків представляється ефективним і економічно вигідним. Фосфогіпс-напівгідрат може бути рекомендований для дорожнього покриття в районах без підвищених вимог до морозостійкості.

Склад фосфогіпсу тривалого вилежування наближається до стандартних норм. В той же час можуть бути і відхилення в кількості шкідливих домішок – сполук фосфору і фтору від граничних норм, які можуть бути перевищені. Це викликає необхідність хімічної обробки фосфогіпсу з метою перетворення розчинних сполук фосфору і фтору в нерозчинні, а також нейтралізації залишків фосфорної і сірчаної кислот. Особливу небезпеку представляють легкорозчинні сполуки, і, перш за все, важкі метали. Економічна ефективність від заміни гіпсу фосфогіпсом очевидна, крім того, зберігаються природні ресурси і значні земельні площі. Проте, технологічні рішення повинні ухвалюватися не тільки з урахуванням економічної ефективності проектів, але і відповідно до вимог системи стандартів безпеки [11].

Унаслідок **хімічного перероблення** фосфогіпсу досягаються високі економічні та екологічні ефекти. Екологічний ефект полягає у тому, що припиняється забруднення довкілля фтористими, фосфорними та сірчаними сполуками, які містяться у фосфогіпсі. Залучення фосфогіпсу як вторинної сірковмісної сировини у виробничий процес дасть також і економічний ефект: усуваються затрати на його транспортування у відвали, на підготовку промислових площадок під фосфогіпс і його зберігання відповідно до вимог органів санітарного нагляду, а також затрати на вилучену із сільськогосподарського обороту землю; здешевлюється продукція, яку випускають, за рахунок використання у виробничому процесі регенованої сірчаної кислоти; вловлюється 1-2 % P_2O_5 , яка викидається у даний час у відвали разом із фосфогіпсом.

Про для хімічних перетворень фосфогіпсу необхідна очистка від таких домішок, як P_2O_5 і F. Оскільки, при наявності в фосфогіпсі 1 мас.% P_2O_5 вміст основного компоненту дикальцій силікату знижується на 10%. Присутній в фосфогіпсі фтор при випаленні переходить в газову фазу і є каталітичною отрутою при окисненні SO_2 і SO_3 на каталізаторі [12].

Можуть утворюватися інші відходи виробництва, наприклад хлористий кальцій. Відомий спосіб утилізації фосфогіпсу з допомогою аніонного обміну в

сірчану кислоту та сульфати калію, натрію чи амонію. Але при тому утворюється - хлористий кальцій, використання якого дуже обмежене і при захороненні його у водоймах утворюється так зване „біле море”, яке завдає великої шкоди довкіллю [12].

Природний гіпс гірше розчиняється в ґрунті через свій хімічний склад, тому в **сільському господарстві** використовують фосфогіпс. Крім функції вилуговування, фосфогіпс є ще і добривом. У його складі присутні кальцій і сірка, що збільшує врожайність сільськогосподарських культур. До того ж фосфор, який в ньому міститься, легко засвоюється рослинами. Про те існує небезпека забруднення ґрунту важкими металами в залежності від їх вмісту у сировині. Але у випадку внесення складного компосту на основі змішування фосфогіпсу, простого суперфосфату, гною і рослинних залишків у ґрунт, виходить знизити вміст рухомих форм важких металів, через переведення важких металів у важкодоступні для рослин форми у вигляді органо комплексів і солей металів [12].

Багаторічними дослідженнями і практикою сільського господарства встановлено, що меліоруюча дія гіпсу і фосфогіпсу рівноцінна. Однак фосфогіпс, в тому вигляді, в якому йде у відвал, для цих цілей не використовується через високу кислотність і вкрай незадовільні фізико-хімічних і товарних властивостей, отже необхідна його попередня підготовка. Економічна ефективність зазначених меліорантів визначається вмістом в них діючої речовини ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), вартістю меліоранта, його технологічними властивостями, тобто собівартістю застосування [13].

Розділ 2 Методологічний підхід до проблеми поводження з фосфогіпсовими відходами

2.1 Модель впливу відвалів фосфогіпсу на навколишнє середовище

Фізичні процеси є первинними детермінантами міграції і поведінки важких металів в екосистемі при складуванні і накопиченні у відвалах відходів хімічної промисловості. Ерозія, вилуговування, вертикальна і горизонтальна міграція, акумуляція в рослинах і випаровування з виділенням летких сполук є основними потенційними шляхами виносу компонентів з масиву відвалу в навколишнє середовище. При цьому важкі метали не схильні до хімічної деградації, що має вирішальне значення при розкладанні органічних сполук. Однак біохімічні умови в ґрунті є важливими вторинними детермінантами перенесення важких металів в екосистемі. Важливість взаємодії металів і твердих фаз ґрунтового комплексу, ґрунтової води і повітря всередині і над ґрунтом залежить від ряду хімічних факторів. Абсорбція металів з ґрунтової води в частинки ґрунту є найбільш важливою хімічною детермінантою, яка обмежує мобільність металів в ґрунтах. При цьому біотична складова (мікробний біом ґрунту) відіграє важливу роль в процесах мінералізації та гуміфікації, що має безпосередній вплив на процеси акумуляції та міграції важких металів та переведення їх з однієї фракції в іншу.

Для Сумської області із усіх видів хімічних відходів за рахунок багатотонажності найгостріше стоїть питання зберігання та утилізації фосфогіпсу, який утворювався на ПАТ «Сумхімпром» у кількості близько 100 тис. тон щорічно. При цьому на території Сумської області розміщено два відвали фосфогіпсів. Один вже вийшов із експлуатації і містить фосфогіпси із апатитового концентрату, другий – функціонуючий і має в своєму масиві фосфогіпси, що сформовані з різної сировини, зокрема із фосфоритів різного походження.

З існуючих відвалів найбільший екодеструктивний вплив здійснює діючий фосфогіпсовий відвал, що був організований на місці природного яру Глибокий Яр глибиною близько 40 м (рис. 2.1) [14].



Рисунок 2.1 – Рекультивовані тераси відвалу фосфогіпсу (західна частина відвалу)

Складений у відвали фосфогіпс містить певну кількість зв'язаної й вільної води. Частина вільної води в процесі гідrataції складованого фосфогіпсу йде на хіміко-мінералогічну трансформацію напівгідратів у дигідрати. Частково волога разом з атмосферними опадами, які інфільтруються в нижні шари тіла фосфогіпсу, утворює техногенний водоносний горизонт. При взаємодії з водою фосфогіпси змінюють свій стан і властивості, що впливає на процес акумуляції й міграції сполук, як у самому відвалі, так і в компоненти природного середовища. У водонасичених масивах у міру зростання ущільнюючого навантаження при накопиченні свіжесформованого масиву фосфогіпсу відбувається тривалий процес ущільнення й деформації зі структурним перерозподілом матеріалу, його руйнування й утворення нових структурних зв'язків. Ці фізико-хімічні процеси важливі при організації подальшої переробки фосфогіпсу і розробці відповідних технологічних рішень для зниження рівня техногенного навантаження на навколишнього середовища (НС) від відвалів.

Для визначення основних факторів впливу відвалів фосфогіпсу на стан природних компонентів довкілля було розроблено методологічний підхід, в основу якого покладено синергічний ефект сумісного впливу різних факторів дії НС на масив відвалів. Складові оболонки Землі - атмосфери, літосфери та гідросфери, при взаємодії в рамках природних процесів біохімічного кругообігу речовин створюють умови для вертикальної та горизонтальної міграції компонентів фосфогіпсових відвалів та їх асиміляції у довкіллі. При цьому спостерігаються екосистемні зміни та деградація природньо-антропогенних ландшафтів поблизу відвалів, що пов'язано із процесами, зображеними на рис. 2.2 [15].

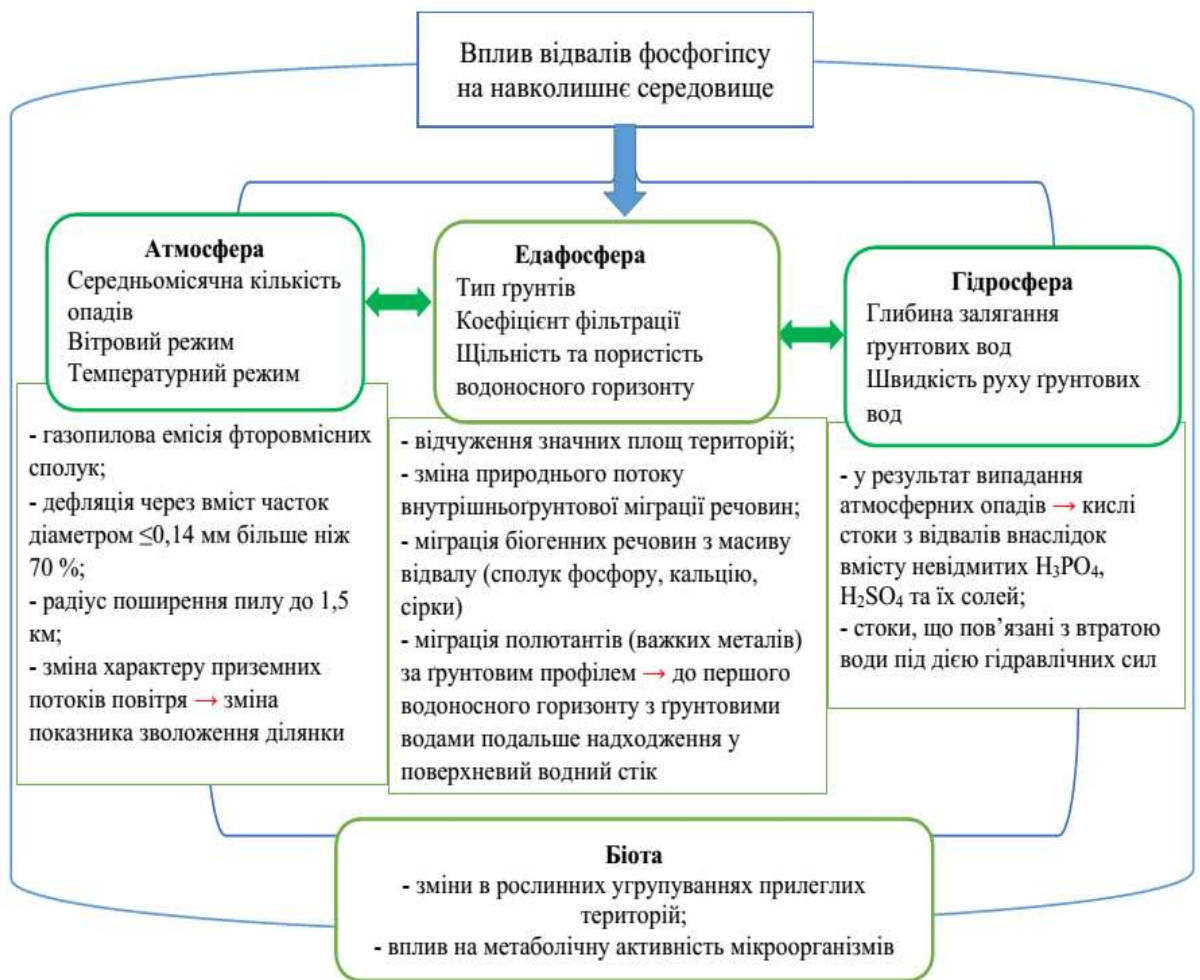


Рисунок 2.2 – Модель впливу відвалів фосфогіпсу на навколишнє середовище

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. При цьому вологість фосфогіпсу знижується і змінюється від 12 до 30 % залежно від тривалості складування та рівня тераси.

Основними векторами транспортування забруднюючих речовин в НС є вітро- і водна ерозія, інфільтрація, вилуговування в поверхневі і підземні води та повітряні викиди з території відвалів фосфогіпсу.

Вплив на атмосферу сухих відвалів фосфогіпсу обумовлюється газопиловими сумішами, в складі яких летким компонентом є фтороводень та сірчаний ангідрид. Емісія фтору з фосфогіпсу оцінюється приблизно в 3 т/рік.

Вплив відвалів на забруднення водного середовища, обумовлено вилуговуванням компонентів фосфогіпсу в процесі зберігання на відкритих майданчиках. Формування стоків на «сухих» відвалах пов'язане з випаданням атмосферних опадів та втратою води під дією гідравлічних сил.

Складений у відвали фосфогіпс містить певну кількість зв'язаної й вільної води. Частково волога разом з атмосферними опадами, що інфільтруються в нижні шари тіла фосфогіпсу, утворює техногенний водоносний горизонт. Окрім того 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.

Прослідковано що кількість сполук фосфору зменшується з часом складування фосфогіпсу, що переважно пов'язано з поступовим переходом сполук у водорозчинні форми й вимиванням у підземні води, або зносом поверхневими стоками у водні об'єкти.

Літосфера зазнає змін природного потоку міграції речовини, ґрунт збагачується техногенними речовинами, та найбільшого забруднення зазнає від міграції важких металів, які можуть міститися у фосфогіпсових відвалах.

Міграція важких металів є однією з основних проблем експлуатації відвалів фосфогіпсу. Рухливість важких металів пов'язана з їх можливістю гідролізуватися, чому також сприяє підвищена кислотність фосфогіпсу [15].

Стійкість екосистеми є базовою характеристикою її асиміляційного потенціалу і певним чином пов'язана у визначеннях із ним. Так, асиміляційні потенціал є здатністю навколишнього природного середовища (атмосфери, водних джерел, ґрунту) сприймати різні антропогенні чинники (у тому числі дію поллютантів) в певних масштабах без зміни своїх основних властивостей в певній досить тривалій перспективі. Нестійкий стан екосистеми характеризується зниженням власне асиміляційного потенціалу до критичного значення, що може спричинити екологічну катастрофу. Визначити стійкість або стабільність екосистеми можливо, якщо заданими є [16]: зміни, що описують систему й простір її станів; області цього простору та зміни стану, у межах якого ці зміни (або збурення) є несуттєвими; інтервал часу, для якого досліджується стійкість системи; зовнішній фактор або група зовнішніх факторів, відносно до яких аналізується стійкість. При впливі на НС відвалів фосфогіпсу спостерігається зниження рівня стійкості екосистеми, що пов'язано із зниженням ефективності асиміляції речовин, що надходять у компоненти екосистеми з масиву відвалів. Їх акумуляція та трансформація в екосистемі відбувається на перетині двох процесів розчинення та іммобілізації.

Важливим напрямком іммобілізації важких металів у нерозчинні комплекси є їх со-осадження з метаболітами мікроорганізмів (зокрема сульфатредукторів) у складній нерозчинній фракції, що досліджувалось на лабораторній базі Сумського державного університету [17].

Використання природних механізмів фіксації важких металів та їх біохімічного вилучення із циклів кругообігу речовин дозволить знизити рівень техногенне навантаження від місць складування та накопичення фосфогіпсу, забезпечить якісно новий рівень екологічної безпеки в регіоні внаслідок підвищення стійкості екосистеми.

2.2 Методи та матеріали дослідження еколого-біохімічних характеристик фосфогіпсу

Контроль рН проводився з інтервалом в добу за допомогою РХ-150 (іонометр) (Білорусь) з електродом скляним комбінованим «ЕКС-10603». Межа основної похибки приладу $\pm 0,05$ одиниць рН.

Мікрофотографії мікробних препаратів отримували і обробляли за допомогою цифрової системи виведення зображення "SEO Scan ICX 285 АК-F IEE-1394" і морфометричної програми "SEO Image Lab 2.0" (Суми, Україна). Ідентифікація культур проводилася за визначником Бергі на підставі даних по морфології, фізіології і за біохімічними властивостями мікробних клітин. Додатково робили дослідження на сканувальному електронному мікроскопі РЕММА102 (ВАТ «СЕЛІМ», Суми, Україна) з елементним аналізом зразків методом рентгенофлуоресцентного аналізу аналізаторі Elvax для оцінки ефективності процесу окиснення сульфїду до біосірки.

Умови культивування мікроорганізмів. Виділення сульфїд окислюючих бактерій проводилося з активного мулу станції аерації міських очисних споруд. Середовище для культивування мало наступний склад NH_4Cl , 1,0 г; K_2HPO_4 , 0,6 г; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,2 г; $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,02 г; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 мг; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 80 мг; MnSO_4 , 15 мг; дистильованої води, 1000 мл; рН, 4,5-5,0. Зразки аеробного мулу зберігали в аеробних умовах протягом 10 днів при температурі 35°C. Накопичувальні культури *T. intermedius* і *T. ferrooxidans* були отримані.

Вимірювання оптичної густини (OD) клітинних суспензій здійснювалось методом фотометричної абсорбції культури на аналізаторі Multiscan. Оптична щільність, що вимірювана при 660 нм, відображає концентрацію клітин в живильному середовищі. У цьому випадку бактерії знаходяться на логарифмічній стадії росту. Кювету з довжиною оптичного шляху 10 мм, обсяг розчин - 1 см³. Спектр поглинання отриманий як результат автоматичного вимірювання тривалістю 100 мс. Визначення концентрації

клітин в середовищі можна проводити в кюветах об'ємом 200 мкл (довжина оптичного шляху 1 мм) або 1000 мкл (довжина оптичного шляху 10 мм).

Спосіб іммобілізації мікроорганізмів. Внутрішня іммобілізація здійснюється відповідно до [18] у вигляді суспензії мікроорганізмів у гелеутворюючому реагенті, в якості якого використовують 3-5%-ний розчин альгінату натрію з подальшим гранулюванням, додатково до гелеутворюючого реагенту додають фосфогіпс, що є відходом хімічної промисловості; гранулювання здійснюють в обертовому тарільчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з мінеральним порошком, який виготовлений на основі золи виносу теплової електростанції (ТЕС) і має підвищену водостійкість, при швидкості обертання тарілки 70-80 об/хв. та часі гранулювання – 15 хвилин з отриманням гранул із модифікованою поверхнею діаметром 3-4 мм, при вихідному співвідношенні компонентів, масових часток:

- суспензія мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи 10–15;
- 3-5 % розчин альгінату натрію 3–5;
- фосфогіпс 11–20;

– порошок, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС 7–10, потім отримані гранули сушать протягом двох годин при температурі $+(25-30^{\circ}\text{C})$. Окрім цього, концентрація суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи на рівні 10^9-10^{11} КУО/ г гранул.

Добавку фосфогіпсу попередньо промивають водою та сушать при температурі $+60^{\circ}\text{C}$.

Процес окатування проводять при температурі $+25^{\circ}\text{C}$.

Як суспензію мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи було використано асоціацію видів тіобацил (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*).

Розділ 3. Розвиток біохімічних засад комплексного підходу до процесів утворення та утилізації фосфогіпсу

3.1 Розробка біохімічного напрямку як екологічно безпечного альтернативного рішення проблеми утворення та утилізації фосфогіпсу

Враховуючи об'єми вже утвореного фосфогіпсу й такого, що утворюється, актуальною проблемою є не тільки його видалення, транспортування й зберігання у відвалах і шламонакопичувачах, але й визначення нових напрямків переробки фосфорної сировини для мінімізації утворення фосфогіпсу або його утворення як екологічно чистого продукту.

На наш погляд, в контексті розвитку комплексного підходу до проблеми генерації та утворення фосфогіпсових відвалів є актуальним реалізація технологічних рішень, які дозволяють здійснити екологічно безпечну переробку вітчизняної низькоякісної фосфатної сировини з мінімізацією утворення твердих відходів та розвиток біохімічного напрямку переробки фосфогіпсу з утворенням корисних продуктів.

В цілому ж напрямок біохімічної переробки фосфогіпсу можна здійснювати в двох технологічних режимах:

- біовилуговування корисних елементів (РЗМ, фосфору і т.п.);
- біозв'язування токсичних компонентів (важких металів) в нерозчинні сполуки (наприклад, в комплексній сульфідній фракції).

Біохімічний напрямок має ряд екологічних переваг: зменшення кількості хімічних реагентів при обробці фосфогіпсу і утворених стічних вод, екологічно безпечна утилізація продуктів обробки. Так, у цьому напрямку є важливим впровадження технологічних рішень використання продуктів переробки фосфогіпсу як біонеорганічних матеріалів в технологіях захисту навколишнього середовища.

Напрямок мінімізації утворення твердих відходів передбачає заміну традиційних методів виробництва водорозчинних фосфорних добрив, новими

технологіями, що використовують альтернативи сильним мінеральним кислотам таким як сірчана кислота.

Фосфатна складова частина фосфоритів важкорозчинна, і тому для переведення фосфатів у розчин в традиційних методах використовують сильні мінеральні кислоти. Вони є ефективними, але при їх використанні сульфатної кислоти утворюється значні об'єми фосфогіпсу.

Альтернативними варіантами заміни сульфатної кислоти є використання вугільної кислоти та оксалатної кислоти.

Технології отримання фосфорного добрива за рахунок розкладання фосфатної сировини вугільною кислотою дозволяє отримувати фосфорні добрива пролонгованої дії практично для будь-яких за кислотністю типів ґрунтів. Але варто відмітити, що така обробка досить енергоємна та потребує хімічних каталізаторів і як в традиційних рішеннях актуальним залишається здійснення екологічної оцінки стадій процесу.

Використання оксалатної кислоти для розкладання фосфатної складової частини фосфоритів може бути доволі ефективним, оскільки розкладання кальцій фосфату оксалатною кислотою може досягає 70-73 %, а оксалат-іони утворюють з іонами кальцію дуже важкорозчинну сполуку яка і є відходом [19].

Цей напрямок перспективний, про те також потребує вирішення питань: чи можливо фосфатну складову частину фосфоритів перевести у розчин за допомогою будь-якої органічної кислоти і яку органічну кислоту вибрати для розкладання фосфатів.

Відомо, що біотехнології переробки складних органічних речовин дозволяють в анаеробних, так і в аеробних умовах здійснювати розкладання органічних відходів з утворенням летких жирних кислот та вуглекислого газу, що у рідкій фазі представлено вуглекислою. В цьому напрямку перспективним є розвиток біохімічного процесу конверсії фосфатної сировини з отриманням фосфорних добрив [20].

Таким чином, саме суміщення напрямків утилізації вже накопиченого фосфогіпсу та реалізація нових технологічних рішень переробки фосфорної сировини дозволить знизити рівень техногенного навантаження від фосфогіпсу на довкілля. Відповідно ми розробили блок-схему, що відображає комплексний підхід до екологічно безпечного процесу утворення та утилізації фосфогіпсу (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Комплексний підхід до забезпечення екологічної безпеки в процесі утворення та утилізації фосфогіпсу

Слід відмітити, що внесення складного компосту на основі змішування фосфогіпсу, простого суперфосфату, гною і рослинних залишків у ґрунт, що рекультивується дозволяє знизити вміст рухомих форм важких металів (Co, Mn, Cu, Ni, Pb) На 60-70% і більше за рік через переведення важких металів у важкодоступні для рослин форми у вигляді органокомплексів і солей металів.

Хімічний склад середніх проб фосфогіпсу і перелік елементів, необхідних бактеріальній клітці для життєдіяльності, вказує, що фосфогіпс, потрапляючи в середовище життєдіяльності мікроорганізмів, стає хорошим додатковим джерелом харчування, стимулюючим метаболічні процеси бактеріальної клітини.

Фосфогіпс можна розглядати як кислотостійкий мінеральний носій, що додатково є джерелом макро- і мікроелементів для розвитку необхідних еколого-трофічних груп бактерій.

Як іммобілізаційний носій фосфогіпс з модифікованою поверхнею характеризується невисокою пористістю, що сприяє зменшенню процесу адсорбції всередину гранул продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. При цьому на поверхні гранул утворюється стійка біоплівка. Отже фосфогіпс також є перспективним у використанні у якості іммобілізаційного носія в біофільтрах.

3.2 Дослідження ефективності процесу сульфідного окислення та розвитку іммобілізованих мікроорганізмів в гранулах підживлення з фосфогіпсу

3.2.1 Вплив часу затвердіння на окислення сульфідів

Гранули іммобілізованих тіобактерій, приготовані на основі дигідратного фосфогіпсу, досліджували на зміну часу затвердіння : 1, 2, 4, 6 і 8 годин для стабілізації гранул і оцінки збільшення ступеня окислення сульфідів (рис. 3.2). За допомогою фотометричної абсорбції була визначена оптична щільність клітин.

Після затвердіння протягом різних періодів часу гранули інокулювали в середовище та інкубували при температурі 25-30 °С.

За результатами дослідження (рис. 3.2) були знайдені наступні залежності, що апроксимовані рівняннями регресії:

- ефективності окислення сульфідів (M_S) від часу затвердіння (τ_3)

$$M_S = 1,125 \tau_3^3 - 16,507 \tau_3^2 + 69,682 \tau_3 + 7,98; (R^2 = 0,9933) \quad (3.1)$$

- величини втрати бактеріальних клітин (M_{OD}) від часу затвердіння гранул (τ_3)

$$M_{OD} = -0,4071 \tau_3^2 + 0,7671 \tau_3 + 11,02; (R^2 = 0,9882) \quad (3.2)$$

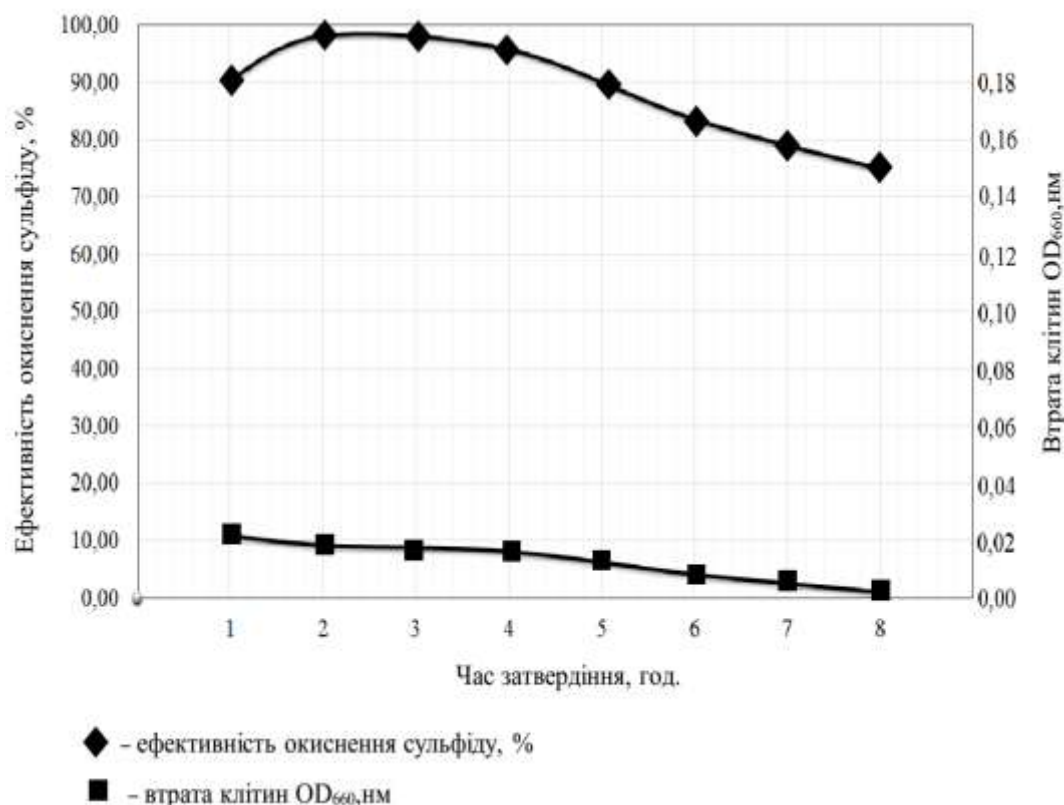


Рисунок 3.2 – Вплив часу затвердіння гранул на окиснення сульфідів

Виявлено, що раціональним є час затвердіння в діапазоні від 2 до 4 годин. При цьому вже при 2 годинах досягається висока стабільність по відношенню до втрати клітин при окисненні. Гранули, що отримані з 2-годинним часом затвердіння, приводили до максимального окиснення сульфідів на 98%, ніж ті, що отримані з іншим часом затвердіння. Витік клітин з окатишів зменшувався зі збільшенням часу затвердіння. При часі затвердіння 1 година і менше спостерігалась низька стабільність гранул, що призвело до раннього їх розпаду. Зі збільшенням часу затвердіння більше 4 годин відбувалось збільшення вглибину гранул зони захоплення і засихання, що спричиняло повільний розвиток бактеріальної маси і ефективність окиснення сульфідів відповідно падала. Хоча при цьому винесення клітин було мінімальним. Так, сульфідне окиснення гранулами, що отримані з часом затвердіння 1, 2, 4, 6 і 8

год, становило 96,0%, 98,7%, 95,7%, 83,4% і 75,0% відповідно для систем очищення біогазу з концентрацією сірководню 850 ppm.

Таким чином, для розробки стабільних гранул на основі фосфогіпсу з внутрішнім прошарком іммобілізованої біомаси і підвищення ефективності сульфідного окислення достатньо часу затвердіння 2 години.

3.2.2 Мікроскопічні дослідження розвитку бактеріального матриксу

Фосфогіпс має ряд важливих властивостей, які забезпечують можливість його використання як джерела мінеральних елементів при культивуванні ацидофільних мікроорганізмів, різних еколого-трофічних груп. У процесі культивування формується стійка асоціація сульфідокислюючих аеробних мікроорганізмів, кількість яких досягає $1,4 \cdot 10^{11}$ КУО/см³.

Скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) використовувався для вивчення поверхневої природи іммобілізованих гранул (рис. 3.3).

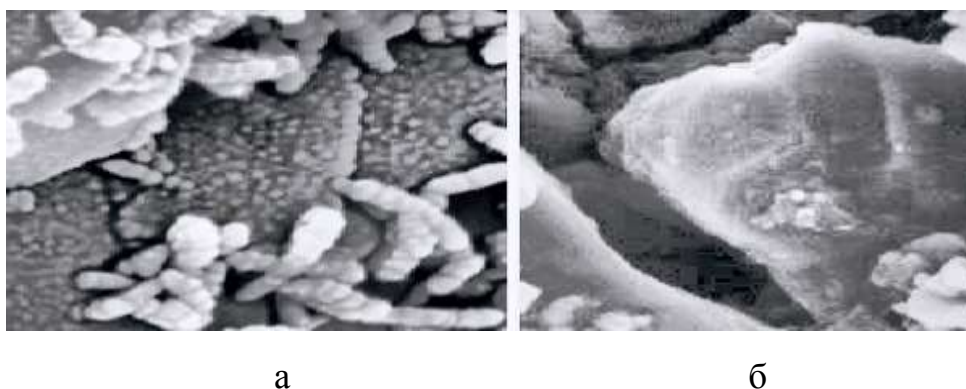


Рисунок 3.3 – Скануюча електронна мікроскопія іммобілізованих гранул для виявлення витоку клітин: а – видно скупчення клітин в прошарку між фосфогіпсом і альгініном носія; б – «витік» бактеріальних клітин з шару носія

При цьому іммобілізовані гранули розрізали в поперечному перерізі і фіксували 2% глутаральдегідом і дегідрували в градієнтному етанолі (10-100%). Зразок висушували і спостерігали за допомогою електронного мікроскопа (РЕМА). Слід зазначити, що в процесі окислення сульфїду відбувається втрата частини клітин з окатишів, що пов'язано з виносом їх з системи з метаболїтами.

Втрати клітин із зразків гранул на основі матриці $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фосфогіпс) - альгінату не перевищують 0,08 OD_{660} і відповідно показують, що раціоналізовані умови підходять для використання гранул для сульфідного окислення при тривалому періоді експлуатації біофільтрів.

Висновки

1. Основними векторами транспортування забруднюючих речовин з території відвалів фосфогіпсу в НС є вітро- і водна ерозія, інфільтрація, вилуговування в поверхневі і підземні води та повітряні викиди газоподібних. Леткі компоненти (фтороводень, сірчаний ангідрид) з часом мігрують у атмосферу. Вплив відвалів на забруднення водного середовища, обумовлено вилуговуванням компонентів фосфогіпсу (сполуки фосфору та фтору) в процесі зберігання на відкритих майданчиках. Літосфера зазнає змін природного потоку міграції речовини, ґрунт збагачується техногенними речовинами, та найбільшого забруднення зазнає від міграції важких металів, які можуть міститися у фосфогіпсових відвалах. Через шар субстрату, що вкриває фосфогіпс, основна маса хімічних сполук може мігрувати також і в рослини.

2. Визначено, що традиційні методи складування фосфогіпсу як з екологічного, так і з економічного поглядів є менш прийнятні, ніж способи його утилізації та використання у різних галузях народного господарства. На сьогодні у світовій практиці розроблено багато способів переробки фосфогіпсу у різних сферах застосування: будівельній промисловості, хімічній промисловості, сільському господарстві та у біотехнологіях захисту навколишнього середовища. Переважаючим напрямком утилізації та переробки є застосування їх у будівельній промисловості, а найбільший економічний ефект приносить використання в сільському господарстві.

3. У роботі теоретично обґрунтовано, що суміщення напрямків утилізації вже накопиченого фосфогіпсу та реалізація нових технологічних рішень переробки фосфорної сировини дозволить знизити рівень техногенного навантаження від фосфогіпсу на довкілля. Запропоновано комплексний підхід, що передбачає поєднання напрямків мінімізації утворення твердих відходів та біохімічну переробку фосфогіпсу.

4. Досліджено процес іммобілізації носія на основі фосфогіпсу для біохімічних технологій захисту навколишнього середовища та було виявлено

що, для розробки стабільних гранул з внутрішнім прошарком іммобілізованої біомаси на основі фосфогіпсу і підвищення ефективності сульфідного окислення достатньо часу затвердіння 2 години. Втрати клітин із зразків гранул на основі матриці фосфогіпс - альгінат не перевищують 0,08 OD₆₆₀.

Список використаної літератури

1. Лотош В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург : Изд-во УрГУПС, 2002. – 463 с.
2. ДСТУ Б В.2.7-1-93. Будівельні матеріали. Фосфогіпс рядовий. Технічні умови. – К. : Держстандарт України, 1993.
3. Пляцук Л. Д. Звіт про науково-дослідну роботу «Екологічні проблеми хімічної технології, розробка прогресивних технологій та обладнання для хімічних виробництв» (заключний) / Л. Д. Пляцук, І. О. Трунова. – Суми: СумДУ, 2010. – 34 с.
4. Яхненко О. М. Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Яхненко О. М.– Суми, 2017. – 248 с.
5. Наркевич И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – Москва : Химия, 1984. – 240 с.
6. 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.
7. Мельников Н. В. Краткий справочник по открытым горным работам. / Н. В. Мельников. – М.: Недра, 1982. – 315с.
8. Tayibi H. Environmental Impact and Management of Phosphogypsum (Review) / H. Tayibi, M. Choura, F. A. López, F. J. Alguacil and A. López-Delgado // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – P. 2377-2386. doi:10.1016/j.jenvman.2009.03.007.
9. Малик Ю. О. 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 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 122-124.

10. Иващенко Т.Г. экологические аспекты технологий утилизации фосфогипса / Иващенко Т.Г., Индже И. Д. // Государственная экологическая академия последипломного образования и управления Министерства экологии и природных ресурсов Украины, г. Киев, Украина. – 2014. – С. 6.
11. Крайнюк О. В. До питання небезпеки відходів промисловості при будівництві автомобільних доріг / О. В. Крайнюк, Ю. В. Буц, В. Г. Кобзін // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия : Безопасность жизнедеятельности. - 2013. - Вып. 71(1). - С. 153-157.
12. Гумницький Я. Хемічне перероблення фосфогіпсу для охорони довкілля від шкідливого антропогенного забруднення / Я. Гумницький, Ю. Малик, М. Мальований // Праці Наукового Товариства ім. Шевченка. – 2001. – Том VII. – С. 129–134.
13. Пляцук Л. Д. Утилизация фосфогипсовых отходов [Электронный ресурс] / Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш, Е. Н. Яхненко // Портал о переработке вторсырья. – 2015. – Режим доступа: <http://makulaturi.net.ua/utilizaciya-promyshlennyh-othodov/406-utilizaciya-fosfogipsovyh-othodov.html>
14. Яхненко О. М. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля / О. М. Яхненко, Є. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук, І. О. Трунова // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2016. – № 1. – С. 110–119.
15. Чубур В. С. Системний аналіз стану довкілля у районі відвалів фосфогіпсу / В. С. Чубур // Збірник матеріалів IV Регіональної науково-практичної студентської конференції “Безпека життєдіяльності людини – запорука майбутнього ”. – 2017. – С. 14.
16. Івахно А. Ю. Екологічна місткість території як фактор економічної безпеки / А. Ю. Івахно // Матеріали V Міжнар. наук.-практ. конф. [«Європейська наука ХХІ століття – 2009»]. – Т. 5. – (Прага : Наука і освіта, 2009). – С. 51–53.

17. 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.
18. Черниш Є. Ю. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми : пат. на винахід 114664 України, МПК С12N 11/04, С12N 11/14 / Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д; заявник та отримувач патенту Сумський державний університет. – № а 2015 09035; заявл. 21.09.2015; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13. (Патент на винахід).
19. Донцова Т.А. Взаємодія кальцій фосфату з оксалатною кислотою / Т.А. Донцова, Т.І. Небога // Наукові вісті НГУУ “КП”. – 2011. – № 2. – С. 148 – 151.
20. Дензанов Г.О. Ресурсозберігальна технологія біоковерсії природних фосфатів / Г.О. Дензанов, Г.Д. Петрук // Екологічний вісник, березень-квітень, 2006. – С. 25.