

УДК 504.05  
УКПП  
№ держреєстрації 0116U006606  
Інв. №

**Міністерство освіти і науки України**  
Сумський державний університет (СумДУ)  
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2;  
тел. 68-78-50, info@sci.sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
д-р фіз.-мат. наук, професор

\_\_\_\_\_ А. М. Черноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА  
НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ ПІДПРИЄМСТВ ХІМІЧНОЇ,  
МАШИНОБУДІВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ТА ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ  
(остаточний)**

Керівник НДР  
д-р техн. наук, проф.

Л. Д. Пляцук

2021

Рукопис закінчений 22 листопада 2021 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 25.11.2021 р. №5

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР Завідувач кафедри екології та природозахисних технологій, д-р техн. наук, професор	22.11.2021	Л.Д. Пляцук
Відповідальний виконавець Професор кафедри екології та природозахисних технологій, д-р техн. наук, доцент	22.11.2021	Л.Л. Гурець (розділ 2, п. 2.3)
Доцент кафедри екології та природозахисних технологій, д-р техн. наук	22.11.2021	Є.Ю. Черниш (розділ 1, п. 1.2; розділ 2, п. 2.4; розділ 3, п. 3.3)
Старший науковий співробітник д-р техн. наук	22.11.2021	С.В. Вакал (розділ 3, п. 3.1, п. 3.2)
Професор, д-р техн. наук	22.11.2021	Р.В. Пономаренко (розділ 2, п. 2.1, п. 2.2)
Старший викладач кафедри екології та природозахисних технологій, канд. техн. наук	22.11.2021	І.Ю.Аблеева (розділ 3, п. 3.3, п. 3.4)
Доцент кафедри екології та природозахисних технологій, канд. техн. наук, доцент	22.11.2021	І.С. Козій (розділ 1, п. 1.4)
Старший викладач кафедри екології та природозахисних технологій, канд. техн. наук	22.11.2021	О.М. Яхненко (розділ 1, п. 1.2)
Старший викладач кафедри екології та природозахисних технологій, канд. техн. наук	22.11.2021	І.О. Рой (розділ 2, п. 2.4)
Старший викладач кафедри екології та природозахисних технологій, канд. техн. наук	22.11.2021	І.В. Васькіна (розділ 1, п. 1.1)

Асистент кафедри екології та природозахисних технологій,  
канд. техн. наук

22.11.2021 Є.В. Батальцев  
(розділ 1, п. 1.3)

Аспірант кафедри екології та природозахисних технологій

22.11.2021 С. Габбасова  
(розділ 3, п. 3.4)

Аспірант кафедри хімічної інженерії

22.11.2021 В.О. Сердюк  
(розділ 2, п. 2.5)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 102 с., 5 табл., 33 рис., 70 джерел.

АТМОСФЕРНЕ ПОВІТРЯ, ГІДРОСФЕРА, ДОВКІЛЛЯ, ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ, МОНІТОРИНГ, ПРОМИСЛОВІСТЬ, ПРОГНОЗУВАННЯ, ТЕХНОГЕННЕ НАВАНТАЖЕННЯ.

Об'єкт дослідження – техногенний вплив підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики на довкілля.

Предмет дослідження – розробка науково-методичних підходів та практичних рекомендацій щодо зменшення впливу на навколишнє природне середовище від підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики.

Мета роботи – виявлення негативних чинників від діяльності підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики на навколишнє природне середовища.

У першому розділі звіту: розроблено науково-практичні засади захисту атмосферного повітря від хімічної промисловості та автотранспорту. Сформовано механізм зв'язування азотних та сірчистих сполук у зоні деструкції палива та запропоновано режим роботи пристроїв об'єктів теплоенергетики з повною утилізацією техногенних газів.

У другому розділі звіту: виявлено ключові детермінанти зміни екологічного стану водойм промислових об'єктів, розроблені заходи щодо зниження негативного впливу на гідросферу та способи покращення водоочищення промислових стічних вод.

У третьому розділі звіту: запропоновано технологічні схеми виробництва екологічно безпечних органо-мінеральних добрив. Уперше проведено ексергетичний аналіз виробництва фосфорно-калійного добрива марки РК-13:13 та обґрунтовано технології залучення до виробництва складних добрив українських зернистих фосфоритів із високим вмістом  $P_2O_5$  засв.

## ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначки .....	7
Вступ .....	8
1 Технології захисту атмосферного повітря від хімічної промисловості та автотранспорту .....	10
1.1 Теоретичні дослідження техногенного впливу автомагістралей на придорожні екосистеми .....	10
1.2 Розроблення технологічних схем очищення газових потоків від сполук сірки з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу ...	12
1.3 Доочищення відхідних газів під час деструкції палива.....	18
1.4 Уловлювання аерозольних частинок у пристрої зі звичайною пульсуючою насадкою .....	24
2 Технологічні рішення щодо захисту водних ресурсів від промислових об'єктів .....	28
2.1 Аналіз зміни екологічного стану водойми-охолоджувача Зміївської ТЕС Харківської області .....	28
2.2 Реалізація удосконалених науково-теоретичних засад водоочищення на промислових об'єктах .....	33
2.3 Розробка заходів щодо зниження впливу золошлаконакопичувача на гідросферу .....	39
2.4 Розроблення технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем .....	54
2.5 Еколого-економічна оцінка регенерації розчинів шестивалентного хрому.....	60
3 Екологічно безпечні технології впливу на ґрунтовий комплекс.....	68
3.1 Технологічна схема виробництва екологічно безпечних органічно-мінеральних добрив .....	69
3.2 Екологічні аспекти виробництва екологічно безпечних органічно-мінеральних добрив .....	72

3.3 Еколого-синергетичні перетворення в процесі стимулювання природних захисних механізмів ґрунтового комплексу з використанням біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу .....	75
3.4 Обґрунтування біохімічної трансформації складних вуглеводневих сполук за допомогою гібридного біопрепарату нового покоління .....	79
Висновки .....	86
Перелік джерел посилання .....	94

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

- АТЗ – автотранспортний засіб
- АЦП – аналогово-цифровий перетворювач
- ВМ – важкі метали
- ВООЗ – всесвітня організація охорони здоров'я
- ГДК – гранично-допустима концентрація
- ЕН – екологічна небезпека
- ЗР – забруднювальні речовини
- ЗШВ – золошлакові відходи
- КІС – комп'ютерно-інтегрована система
- ЛОМ – докальні обчислювальні мережі
- М – маршрутизатор
- МАВР – міжнародне агенство ВООЗ з вивчення раку
- МО – муловий осад
- НДР – науково-дослідна робота
- ОМД – органомінеральні добрива
- ПЛК – програмований логічний контролер
- ПЛК – програмовані логічні контролери
- РПН – рухома пульсуюча насадка
- ТЕС – теплова електростанція
- ТЕЦ – теплоелектроцентраль
- ХСК – хімічне споживання кисню
- ЦДП – центральний диспетчерський пункт
- ЦКШ – циркулюючий киплячий шар
- .

## ВСТУП

Однією з найважливіших проблем національної безпеки та сталого розвитку кожної держави, в тому числі й України, є підвищення рівня її екологічної безпеки. Обов'язковою умовою екологізації будь-якого виробництва, є еволюційний перехід до прогресивної системи еколого-безпечного виробництва та раціонального використання ресурсів. На території України впродовж багатьох років діють потужні чинники забруднення довкілля та нераціонального природокористування, що зумовлене багатьма причинами.

Постійне збільшення техногенного навантаження на довкілля та зміна клімату загрожують сталому функціонуванню всіх природних екосистем. Водночас об'єкти хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики завдають найпотужніший вплив на навколишнє природне середовище. З труб теплових електростанцій в атмосферне повітря викидається велика кількість оксидів сірки й азоту, що є основною причиною виникнення кислотних дощів. А якісний стан води більшості річкових басейнів України не відповідає установленим вимогам та чинним нормативам, тому в них постійно відбуваються процеси формування техногенних перетворень.

Об'єкт дослідження – техногенний вплив підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики на довкілля.

Предмет дослідження – розробка науково-методичних підходів та практичних рекомендацій щодо зменшення впливу на навколишнє природне середовище від підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики.

Мета роботи – виявлення негативних чинників від діяльності підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики на навколишнє природне середовища.



Для реалізації зазначеної мети були поставлені і виконані наступні завдання:

- сформовані науково-методичні засади оцінювання рівня техногенного навантаження на довкілля від підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики;

- здійснено моделювання процесів забруднення атмосферного повітря, водних ресурсів та ґрунтового комплексу від об'єктів промисловості: хімічної, машинобудівної та теплоенергетики;

- розроблені та експериментально підтверджені технологічні механізми, процеси та рішення зменшення негативного впливу на навколишнє середовище від техногенних об'єктів промисловості;

- розроблено практичні рекомендації щодо впровадження у виробництво екологічно безпечних технологічних рішень.

У процесі виконання НДР було застосовано використано комплексний системний підхід, який включає як теоретичні, так і експериментальні методи. Для опрацювання експериментальних даних та узагальнення одержаних результатів використовували статистично-математичний метод. Для проведення процесів моделювання було використано методи математичного моделювання та прогнозування, а також гідроаналітичний метод. У НДР використано методи постановки і планування експерименту, статистичної обробки експериментальних даних із використанням прикладних комп'ютерних програм (Excel, Statistica 7.0, Origin 8.0, DifWin-1, Autodesk 3DS Max, COMSOL Multiphysics та інші).

Теоретичною базою та методологічною основою проведеного дослідження послужили наукові праці провідних вітчизняних і закордонних фахівців у галузі охорони навколишнього природного середовища. Під час дослідження використовувалися фахові наукові статті, статті що індексуються БД Scopus та Web of Science, офіційними статистичними даними, багаторічними моніторинговими даними, інформацією промислових підприємств тощо.

# 1 ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ ВІД ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ТА АВТОТРАНСПОРТУ

## 1.1 Теоретичні дослідження техногенного впливу автомагістралей на придорожні екосистеми

Основними процесами, що визначають ступінь впливу викидів забруднюючих речовин від автотранспорту в придорожній смузі, є процеси конвективно-дифузійного перенесення в повітряному і водному середовищах.

Поширення забруднюючих речовин у придорожній смузі здійснюється перенесенням потоками повітря (адвективна і конвективна складові) і дифузиею (флуктуаційні рухи щодо процесу перенесення).

Вимірювання вмісту  $\text{SO}_2$  у повітрі здійснювали газоаналізатором Draeger Pac 7000, що дозволяє проводити вимірювання без відбору проб повітря.

Завдання цього дослідження – тривимірне моделювання течій двофазного газового потоку при обтіканні вантажного автомобіля з метою їх візуалізації методами комп'ютерної графіки. Для вирішення цього завдання використовували програмний пакет Ansys 17.0, який використовує технології чисельного моделювання. Основними перевагами цього програмного продукту є високий ступінь інтеграції окремих додатків, зрозумілий інтерфейс та підтримання високопродуктивних розрахунків.

Була створена тривимірна геометрична модель вантажного автомобіля. Після чого проведено моделювання обтікання вантажного автомобіля двофазним потоком у створеній геометричній конфігурації розрахункової області. Ansys 17.0 ґрунтується на кінцево-об'ємному методі розв'язування рівнянь гідродинаміки і використовує прямокутну адаптивну сітку з локальним подрібненням. Для апроксимації криволінійної геометрії з підвищеною точністю використовують технологію підсіткової щільності геометрії. Ця технологія дозволяє імпортувати геометрію із систем САПР та обмінюватися інформацією із системами кінцево-елементного аналізу. Використання цієї технології дозволило створити тривимірну геометричну

параметричну модель досліджуваного тіла, задати властивості середовища, граничні умови, точність розв'язування, геометричні розміри розрахункової зони та здійснити чисельне розв'язання задачі. Крім того, програма має різноманітні засоби візуалізації та оброблення результатів розрахунку (векторні лінії, ізолінії, кольорові контурні заливки, ізоповерхні, лінії струменя).

Програма автоматично аналізує геометрію тіла та формує розрахункову сітку у спеціально відокремленій у потоці області розрахунку – домені – у вигляді паралелепіпеда, всередині якого знаходиться досліджуване тіло. Розрахункова сітка створюється поділом домену на кубічні комірки з боками, що ортогональні осям Декартової системи координат. У процесі розв'язування в зонах великих градієнтів параметрів сітка стає більш дрібною. Область, зайнята твердим тілом, виключають із розрахунку.

На поверхні тіла задавали відповідні граничні умови. На одній межі домену задавали параметри набіжного потоку (так звані умови «на нескінченність»). На відкритих межах домену, що залишилися, проводили екстраполяцію параметрів потоку зсередини та з найближчого до межі шару. Зовнішню межу області інтегрування вибирали достатньо далеко від зон збурювання, щоб зазначена інтерполяція виконувалася з тією точністю, що вимагається.

Для чисельного розв'язання задачі використовували метод кінцевих об'ємів та нестационарне рівняння Нав'є – Стокса. Дискретизацію рівнянь здійснювали у консервативній формі, частинні похідні апроксимували з другим порядком точності, похідні за часом – за неявною схемою Ейлера першого порядку. Стационарний розв'язок розглядали як граничний випадок нестационарних, тобто був одержаний унаслідок устанавлення при багаторазовому повторенні процесу розв'язку задачі у часі.

Під впливом природних умов певна частина ЗР випадає на підстилаючу поверхню де з часом розчиняється у дощових стоках, а основна частина ЗР унаслідок абсорбції розчиняється у дощових краплях та випадає у вигляді

кислих опадів на поверхню, мігруючи у ґрунти. Для урахування такого типу забруднення придорожньої зони розглянемо модель процесів міграції ЗР у ґрунти й рослини.

Для оцінювання розчинності забруднюючих речовин в атмосферних опадах були використані спостереження за забрудненням повітряного середовища 6 липня 2016 року, коли під час спостережень йшов дощ. Сульфур діоксид на відміну від інших ЗР (карбон (II) оксид, нітроген (IV) оксид) практично повністю вимивається опадами з атмосфери і надходить на поверхню ґрунту. Концентрацію сульфур (IV) оксиду в дощовій воді визначали за вмістом сульфатної кислоти в пробах. Шляхом розрахунку та прогнозування обсягів викидів від автотранспорту можна вирішити науково-практичне завдання підвищення рівня екологічної безпеки. Однак, оцінювання викидів забруднюючих речовин від автотранспортних засобів (АТЗ) є досить складною проблемою через те, що залежить від численних факторів: технічного стану й режиму руху автомобіля, структури дорожньої мережі, якості автомобільного пального й дорожнього покриття, інтенсивності й потоковості руху автотранспорту, природно-кліматичних умов місцевості й навіть культури водіння [1].

Існуючі підходи до оцінки викидів ґрунтуються в основному на урахуванні середньої витрати палива і не враховують структуру автотранспортних засобів, вид палива, що використовується та транспортно-експлуатаційні особливості автодороги [2, 3].

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

Побудова технологічної схеми руху матеріальних потоків має за мету підвищення рівня екологічної безпеки виробничого процесу, що повинно відповідати таким еколого-економічним вимогам, які висуваються до технологічних схем:

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

На підставі обробки та аналізу експериментальних і теоретичних даних запропонована принципова блок-схема процесу утилізації фосфогіпсу в системах десульфуризації з урахуванням його використання в технологіях захисту атмосферного повітря [4].

Використання модифікованих гранул фосфогіпсу у системі біохімічної десульфуризації спрямоване на досягнення екологічного ефекту, що містить такі складові:

- видалення токсичних сполук із газових потоків;
- зниження емісії парникових газів;
- біохімічна сорбція токсикантів із виведенням їх із природного кругообігу в екосистемі;
- зниження техногенного навантаження від місць складування фосфогіпсу.

Запропоноване технологічне рішення дозволяє отримати в процесі метаболічної активності тіобактерій екологічно безпечний органо-мінеральний продукт, який має широкий спектр застосування в сільському господарстві та проведенні рециклінгу стоків промивних вод, що відділяються на стадії осадження та сушення біосірки, з повторним використанням у системі зрошення біофільтру [5], [6]–[9].

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

Для здійснення процесів захисту повітря від викидів за допомогою біофільтрів із завантаженням утилізованого фосфогіпсу запропонована технологічна схема для очищення газових потоків від сірководню (рис. 1.1) [10], [11].

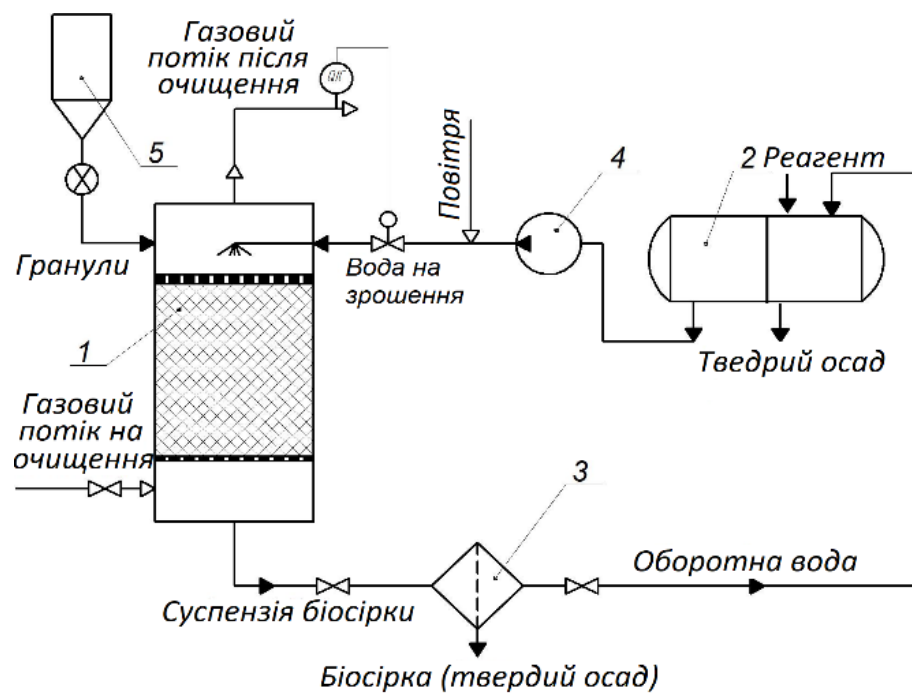


Рисунок 1.1 – Установка біофільтра для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу

Відповідно до розробленого технологічного рішення очищення забрудненого сполуками сірки газового потоку, він вводиться через отвір у нижній частині аеробного біофільтра, який виготовлений у вигляді колони 1 із завантаженням із фосфогіпсу (див. рис. 1.1). У процесі метаболічної активності тіобактерій, що іммобілізовані на гранульованому мінеральному носії з фосфогіпсу, відбувається трансформація сполук сірки (зокрема гідроген сульфід) в біосірку.

Необхідне зволоження завантаженого фосфогіпсу відбувається за допомогою системи зрошення, яка складається з накопичувальної ємності

системи зрошення 2 та перфорованих трубок. Воду для зрошення попередньо аерують і перекачують насосом 4 до колони 1 біофільтру.

Відновлення елементарної сірки відбувається в процесі промивання оборотною водою колони 1 в напрямку, протилежному подачі газового потоку. У наслідок цього через отвір у нижній частині колони виділяють сірку у вигляді суспензії жовтого кольору.

У блоці 3 біосірка виділяється з цієї суспензії, висушується і підлягає утилізації. Видалений водний розчин (оборотна вода) перекачується в накопичувальну ємність системи зрошування 2. Внаслідок процесу біоокиснення тіобактеріями мінеральних елементів із фосфогіпсу відбувається перехід у рідку фазу іонів металів (Fe, Cu, Zn тощо), які осаджуються в нерозчинну фракцію реагентним способом у накопичувальній ємності 2 і виділяються із системи окремо від біосірки. В якості реагентів для видалення із оборотної води іонів металів використовують гідроксиди кальцію і натрію, карбонат натрію, сульфід натрію тощо.

Очищений газопотік проходить через штуцер, що розміщений у верхній частині колони 1, відводиться із системи. Для контролю ефективності газоочищення та регулювання періодичності вимивання біосірки та внесення дози дозавантаження модифікованих гранул фосфогіпсу на виході з системи очищеного газового потоку встановлюється газоаналізатор, який фіксує концентрацію сірководню у вихідному потоці. Під час реєстрації газоаналізатором зниження ефективності очищення газового потоку до рівня 95 % автоматично відбувається промивання системи з подальшим дозавантаженням із бункера 5 у відповідності до встановленого оптимального об'єму завантаження із фосфогіпсу.

Використання технологічних удосконалень дозволило реалізувати ефективні рішення стосовно використання модифікованих гранул фосфогіпсу потрібної якості для газоочищення від сірковмісних домішок у біофільтрі у технологіях захисту атмосферного повітря, на що одержано патент на корисну модель «Спосіб видалення сполук сірки із газових потоків».

Застосування біофільтрів із завантаженням модифікованих гранул фосфогіпсу передбачено для вирішення широкого кола питань із захисту атмосферного повітря в таких технологічних процесах:

- на станціях очищення стічних вод;
- для каналізаційних колодязів при встановленні безпосередньо під бризковиком у шахту колодязя;
- на полігонах твердих побутових відходів, заводах із перероблення сміття;
- на підприємствах із фарбування різних поверхонь (метал, дерево, пластмаси) з використанням розчинників;
- на біотехнологічних виробництвах, зокрема, грибних фермах та коптильнях;
- на олійних підприємствах;
- очищення викидів з установок сушіння шламу;
- для очищення газоповітряних викидів від промислових виробничих комплексів.

Такі установки можуть ефективно застосовуватись для очищення біопалива, що генерується від біогазових установок, переробки газу з органічних відходів різного походження, для очищення природного газу від домішок.

### **1.2.2 Установка біоскрубера для очищення газових потоків із використанням модифікованих гранул фосфогіпсу**

Процес очищення газового потоку від сполук сірки пропонується проводити в системі біоскрубера за відповідною технологічною схемою з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу (рис. 1.2) [4].



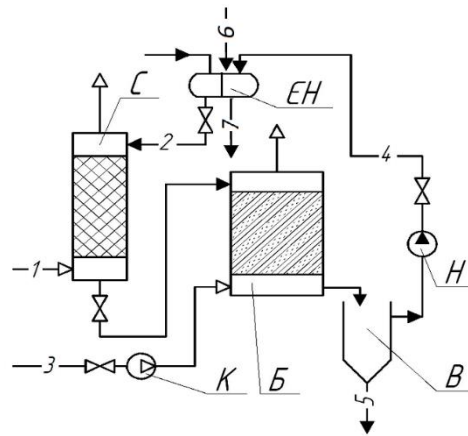


Рисунок 1.2 – Система біоскрубера для очищення газових потоків з використанням модифікованих гранул фосфогіпсу:

1 – надходження газового потоку на очищення; 2 – подача розчину реагенту (NaOH або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); 3 – подача повітря; 4 – рециклінг відновленого реагенту; 5 – видалення біосірки; 6 – підведення хімічного реагенту для осадження іонів-металів; 7 – виділення нерозчинної фракції металів; С – скруббер; ЄН – ємність накопичувальна системи зрошення; Б – аеробний біореактор; К – компресор; В – відстійник; Н – насос

Газовий потік подається через патрубок у скрубери, в який надходить розчин NaOH або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  згори в напрямі, протилежному до подачі газу для розчинення домішок, що в ньому містяться.

Запропоновано в конструкції біоскрубера запровадити рішення щодо біохімічного розкладання наявних у газовому потоці сірковмісних речовин.

Рід *Thiobacillus* представлений багатьма видами (*Th. thiooxidans*, *Th. thioparus*, *Th. novellus*, *Th. denitrificans*, *Th. ferrooxidans* та ін.), що здатні окислювати тіосульфати, сірководень, сульфіді, тетратіонат і тіоціанати. Відповідно до технології очищення розчин подається через систему зрошування з ємності накопичувальної. Потім рідина із скрубера надходить у біореактор, що містить іммобілізовану на мінеральному завантаженні із фосфогіпсу біомасу тіобактерій, де відбувається окиснення сполук сірки з утворенням біосірки і регенерація рідини з виділенням нерозчинної твердої фази, що містить метали реагентним способом у секції ємності

накопичувальної, із подальшим поверненням рідини в скруббер С для абсорбції наступної порції сірководню.

За допомогою компресора відбувається надходження повітря до системи аерації. Потім рідина із біореактора Б через трубопровід надходить у відстійник, де відбувається розділення біосірки і слабколужного розчину.

Біосірка з цієї суспензії висушується і підлягає утилізації. Видалений розчин трубопроводом перекачується в ємність накопичувальну системи зрошення за допомогою насоса.

Застосування біоскрubberів є доцільним для очищення концентрованих за вмістом сполук сірки газових потоків за об'єму навантаження на систему очищення більше ніж 50000–100000 м<sup>3</sup>/год в умовах роботи системи в безперервному режимі очищення. Розчини, що використовуються для розчинення домішок із газового потоку, є стандартними для систем біохімічної десульфуризації.

Отримана в процесі очищення біосірка застосовується у галузях промисловості, сільському господарстві за різним призначенням.

Результати дослідно-промислових випробувань технології біодесульфуризації з використанням мінерального носія з фосфогіпсу апробовано на Сумському НДІ «МІНДІП» м. Сум та підтвердили високу ефективність газоочищення від сполук сірки (вище ніж 95 %).

### **1.3 Доочищення відхідних газів під час деструкції палива**

#### **1.3.1 Зменшення оксидів азоту у відхідних газах**

Механізм утворення NO з вугілля показаний на рисунку 1.3. Обвуглений азот окиснюється до оксиду азоту в результаті низки реакцій. Леткий азот бере участь у паралельно-послідовній реакції, в якій NO утворюється в результаті окиснення леткого азоту. Частина оксиду азоту, що утворився вище, також відновлюється до азоту. Велика кількість складних хімічних реакцій залучено до утворення та руйнування оксиду азоту як із напівкоксу, так і з летких

речовин вугілля. Деякі з цих реакцій каталізуються кальцинованим вапняком (CaO), відпрацьованим вапняком (CaSO<sub>4</sub>) і вугіллям.

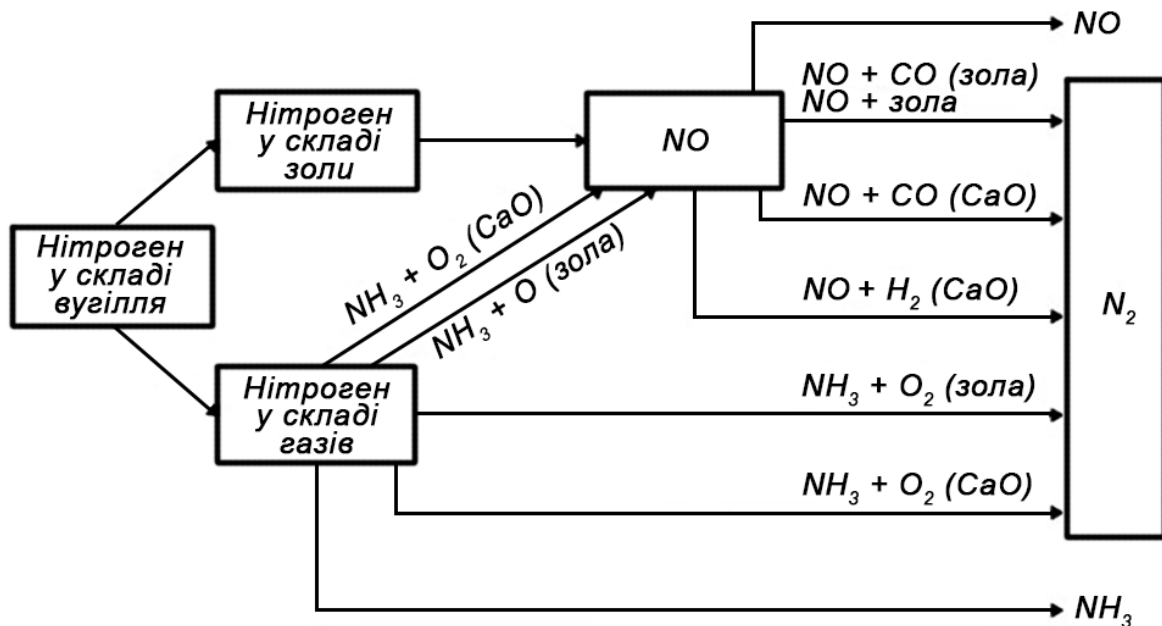


Рисунок 1.3 – Відносне значення (у відсотках від загальної кількості азоту в паливі) різних шляхів реакції в утворенні та відновленні оксиду азоту. Зола та оксид кальцію каталізують деякі реакції, наведені в дужках [12]

Дж. Джонсон [12] подав список можливих реакцій і їх констант швидкості. Внесок кожної реакції в утворення NO або в його подальше руйнування неоднаковий. Наприклад, 77 % азоту в паливі окиснюється до NO внаслідок вищезазначених реакцій, а інша частина –  $NH_3$ , який, в свою чергу, частково перетворюється на азот (рис. 1.3).

Утворення  $NO_x$  в системі згоряння може бути до певної міри знижене за рахунок відповідних модифікацій системи згоряння. Модифікації передбачають таке:

Зниження температури згоряння

Низька температура горіння перешкоджає окисненню азоту в повітрі до термічних  $NO_x$ . Таким чином, утворення термічних  $NO_x$  незначне в діапазоні

температур 800–900 °С.  $\text{NO}_x$  утворюється переважно з паливного азоту, який знову зменшується з температурою.

#### Ступінчасте подання повітря

Замість того, щоб подавати все повітря для горіння через нижню частину зони горіння в нижній топці ЦКШ, його частина може бути додана до секції вище в печі. Таке ступінчасте подання повітря для горіння має значний позитивний вплив на зниження викидів  $\text{NO}_x$ , особливо для вугілля з високою леткістю. Недостатня кількість повітря для горіння, що проходить через нижню частину печі, сприяє відновленню оксиду азоту за допомогою напівкоксу і СО в нижній зоні. Типовий пальник з низьким викидом  $\text{NO}_x$  в котлі також працює за тим самим принципом, що й повітря для горіння, і знижує  $\text{NO}_x$  на 40–50 %.

Оскільки повітря для горіння в котлі ЦКШ повинно подаватися поетапно, він, звісно, матиме нижчу емісію  $\text{NO}_x$ , ніж котел із барботажем псевдозрідженим шаром, який також працює в діапазоні низьких температур 800–900 °С.

#### Уприскування аміаку

Відповідне вприскування аміаку ( $\text{NH}_3$ ) у верхню частину топки або в циклон котла ЦКШ може додатково знизити викиди  $\text{NO}_x$ . Однак існує певна небезпека потрапляння  $\text{NH}_3$  до твердих відходів або димового газу, що створює додаткові ризики. Під час спалювання вугілля, що містить хлор, через димову трубу може виділятися хлорид амонію. Отже, за додаванням  $\text{NH}_3$  потрібно уважно стежити.

#### Зменшення надлишку повітря

Викиди  $\text{NO}_x$  з котла ЦКШ збільшуються з надлишком повітря, як показано на рисунку 1.4. Таким чином, викид  $\text{NO}_x$  може бути до певної міри знижений за рахунок зменшення кількості надлишкового повітря. Зменшуючи надлишок повітря з 30 % до 10 %, в деяких випадках викиди можуть бути зменшені з 150 ppm до 80 ppm [13].

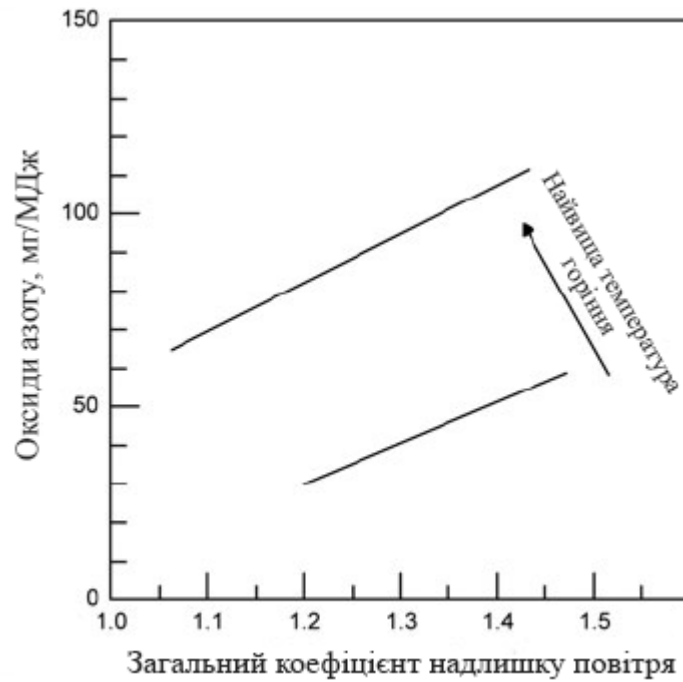


Рисунок 1.4 – Викиди  $\text{NO}_x$  порівняно з надлишком повітря [14]

### 1.3.2 Зменшення діоксидів сірки у відхідних газах

Наступні хімічні реакції відіграють важливу роль в утворенні і захопленні діоксиду сірки в псевдозріджених шарах.

Утворення діоксиду сірки

Коли вугілля горить, сірка окиснюється переважно до діоксиду сірки за наступною екзотермічною реакцією.

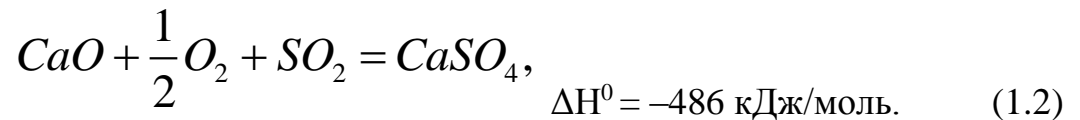


де  $\Delta H^0$  – ентальпія утворення за стандартних умов (1 атм, 25 °C).

Викиди діоксиду сірки зазвичай виражаються в об'ємних частинах на мільйон об'ємних частин (ppm) димового газу. Оскільки теплотворна здатність вугілля змінюється, сірка, що виділяється установкою із заданим тепловкладенням, також буде змінюватися. Таким чином, викиди  $\text{SO}_2$  іноді

також виражаються у вигляді викидів забруднювальних речовин на одиницю виділеної енергії (г/МДж).

Мінеральні речовини у вугіллі можуть містити деяку кількість СаО, яке поглинає частину діоксиду сірки у вигляді сульфату кальцію:



Інша частина діоксиду сірки виділяється в атмосферу. Деяка частина діоксиду сірки може бути перетворена на триоксид сірки:



Утворення триоксиду сірки залежить від часу перебування газу, температури, надлишку повітря та наявності каталітичних поверхонь у печі.

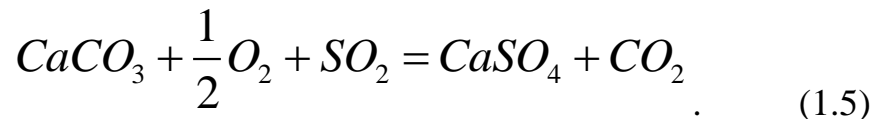
Реакції (1.3) сприяють висока температура й тиск. Оскільки реакція проходить повільно, лише невелика частина діоксиду сірки встигає перетворитися на триоксид сірки [15, 16]. Однак триоксид сірки може контактувати з вологою в димовому газі, легко утворюючи сірчану кислоту, яка потім конденсується на холодних поверхнях:



Конденсація вологи в димовому газі нижче від точки роси призводить до її накопичення на вуглецевих матеріалах з утворенням агломератів, які вибухають і виходять через димохід у вигляді кислотного смогу.

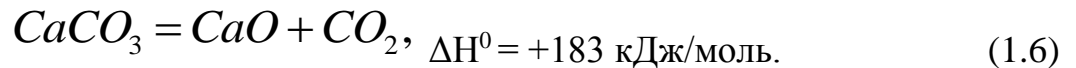
### Утримання $SO_2$

Вапняк ( $CaCO_3$ ) та доломіт ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) – два основні сорбенти, які можна використовувати для поглинання діоксиду сірки в камерах згорання з псевдозрідженим шаром. На додаток до цього, деякі синтетичні сорбенти також розробляють, але їх використання все ще обмежене. Хоча реальна реакція проходить поетапно, загальну хімічну реакцію вловлювання сірки можна записати так:



### Кальцинування

Рівняння (1.5), за яким поглинається  $SO_2$ , не виконується за один крок. Першим етапом є кальцинування, коли вапняк розкладається на  $CaO$  і  $CO_2$  внаслідок ендотермічної реакції:



Пряма реакція карбонату кальцію з діоксидом сірки (рівняння (1.5)) за температур псевдозрідженого горіння (800–900 °С) настільки повільна, що діоксид сірки, абсорбований унаслідок прямої реакції (рівняння (1.5)) з карбонатом кальцію, незначний. Реакція в рівнянні (1.5) має відбуватися в результаті розкладання (прожарювання)  $CaCO_3$  до оксиду кальцію і діоксиду вуглецю (рівняння (1.6)).

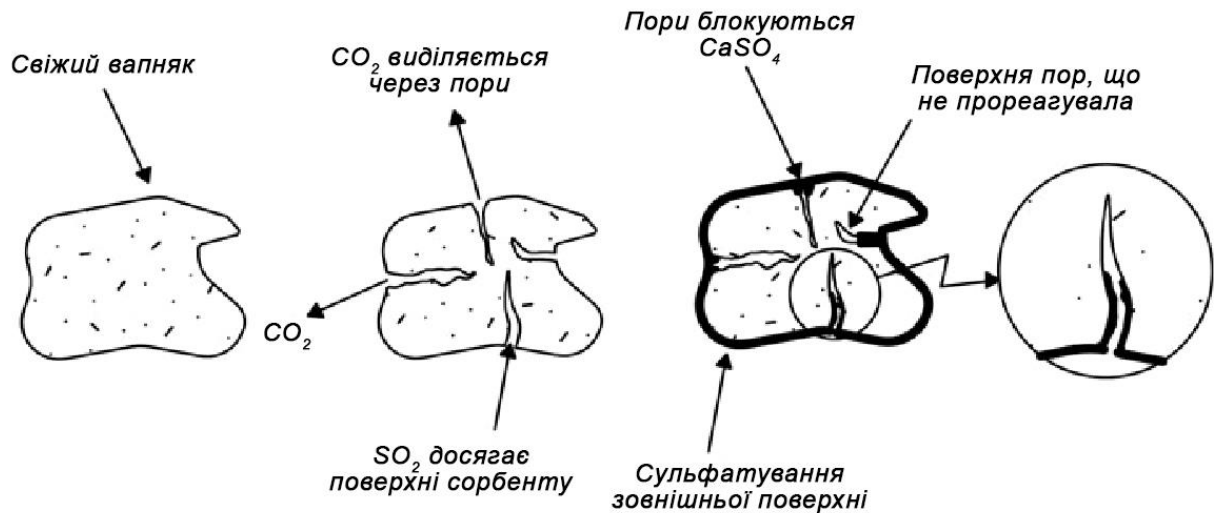


Рисунок 1.5 – Поглинання діоксиду сірки сорбентами (вапняком)

Вуглекислий газ, що виділяється під час прожарювання, створює і збільшує безліч пор у частинці вапняку (рис. 1.5), що відкриває додаткові площі поверхні для подальших реакцій сульфатування.

Проведено дослідження утилізації відхідних газів за деструкції палива на об'єктах теплоенергетики. Сформовано механізм зв'язування азотних та сірчистих сполук у зоні деструкції палива. Запропоновано режим роботи пристроїв об'єктів теплоенергетики з повною утилізацією техногенних газів.

#### **1.4 Уловлювання аерозольних частинок у пристрої зі звичайною пульсуючою насадкою**

Забруднення атмосферного повітря в промислових регіонах становить небезпеку для навколишнього середовища і здоров'я населення. Всесвітня організація охорони здоров'я вперше з 2005 року оновила рекомендації щодо якості повітря, посиливши низку вимог [17, 18].

Особливий інтерес з точки зору санітарно-епідеміологічного благополуччя населення становлять ризики для здоров'я, пов'язані з дрібнодисперсними частинками діаметром менше 10 і 2,5 мкм (PM10 і PM2,5, відповідно). Як PM2,5, так і PM10 здатні проникати глибоко в легені, однак



частки PM<sub>2,5</sub> можуть потрапляти навіть в кровотік, що в першу чергу шкодить серцево-судинної і дихальної систем, а також завдає шкоди іншим органам.

Головним джерелом забруднення повітря дрібнодисперсними частинками є спалювання палива в різних секторах економіки, включаючи транспорт, енергетику, промисловість і сільське господарство, а також в побуті [19]. У 2013 р забруднене атмосферне повітря і дрібнодисперсні частинки були класифіковані Міжнародним агентством ВООЗ з вивчення раку (МАВР) як канцерогени [20].

Всесвітня організація охорони здоров'я констатує, що забруднення повітря призводить до збільшення захворюваності та смертності в світі. За даними цієї ж організації, забруднення атмосферного повітря є пріоритетним чинником ризику для здоров'я населення, при цьому понад 80 % захворювань тією чи іншою мірою залежать від якості повітря.

З усієї номенклатури забруднювальних речовин, одним з найбільш небезпечних є дрібнодисперсний (респірабельний) пил з розміром частинок до 10 мкм [21–23]. Такий пил представляє собою тверді частинки, які можуть тривалий час знаходитися в завислому стані в повітрі, недостатньо ефективно вловлюється існуючими апаратами очистки і поширюється в атмосфері на значні відстані [24]. Залежно від походження та складу розрізняють декілька видів пилу (рис. 1.6).

У повітрі населених пунктів знаходяться великі обсяги дрібнодисперсного пилу, який складається з сажі, цементної крихти та інших дрібнодисперсних частинок. Респірабельний пил чинить подразнюючу, алергенну, фіброгенну та токсичну дію на організм людини. Характер впливу залежить від фізико-хімічних властивостей часток пилу (форма, ступінь твердості, розчинність, хімічний склад). Питома поверхня пилу визначає його хімічну активність по відношенню до організму [24, 25].

Вплив пилу можуть посилювати важка фізична праця, переохолодження, деякі гази, тощо. Дрібнодисперсні частинки відносно легко проходять крізь фізіологічні фільтри людини та потрапляють у легені, де вони всмоктуються у

кров. Пил відкладається на стінках судин і в сполучних тканинах навколо них. Звуження судин та погіршення циркуляції крові в організмі призводить до порушення нормальної роботи системи кровообігу [26, 27].



Рисунок 1.6 – Класифікація різних видів пилу

Дрібнодисперсні пилові викиди, які можуть бути токсичними самі по собі, під дією сонячних променів і за участю озону можуть утворювати в атмосфері нові, ще більш токсичні сполуки. При цьому атмосферна турбулентність і вітер не завжди встигають видалити з повітряного басейну

підприємств зростаючи в зв'язку з інтенсифікацією виробництва пилові викиди [28]. Таким чином, зважені частинки пилу можуть знаходитися в атмосферному повітрі протягом багатьох днів і тижнів і, відповідно, піддаватися транскордонному переносу по повітрю на великі відстані.

Згідно з даними нового дослідження, забруднення повітря в Європі і в усьому світі викликало вдвічі більше випадків передчасної смерті в останні роки і більшість цих смертей пов'язана саме з дрібнодисперсним пилом.

Для того щоб проаналізувати загальні тенденції у динаміці змін обсягів викидів твердих частинок використовуємо графічний метод зображення інформації та будуємо графік динаміки показників, рис. 1.7 [29].

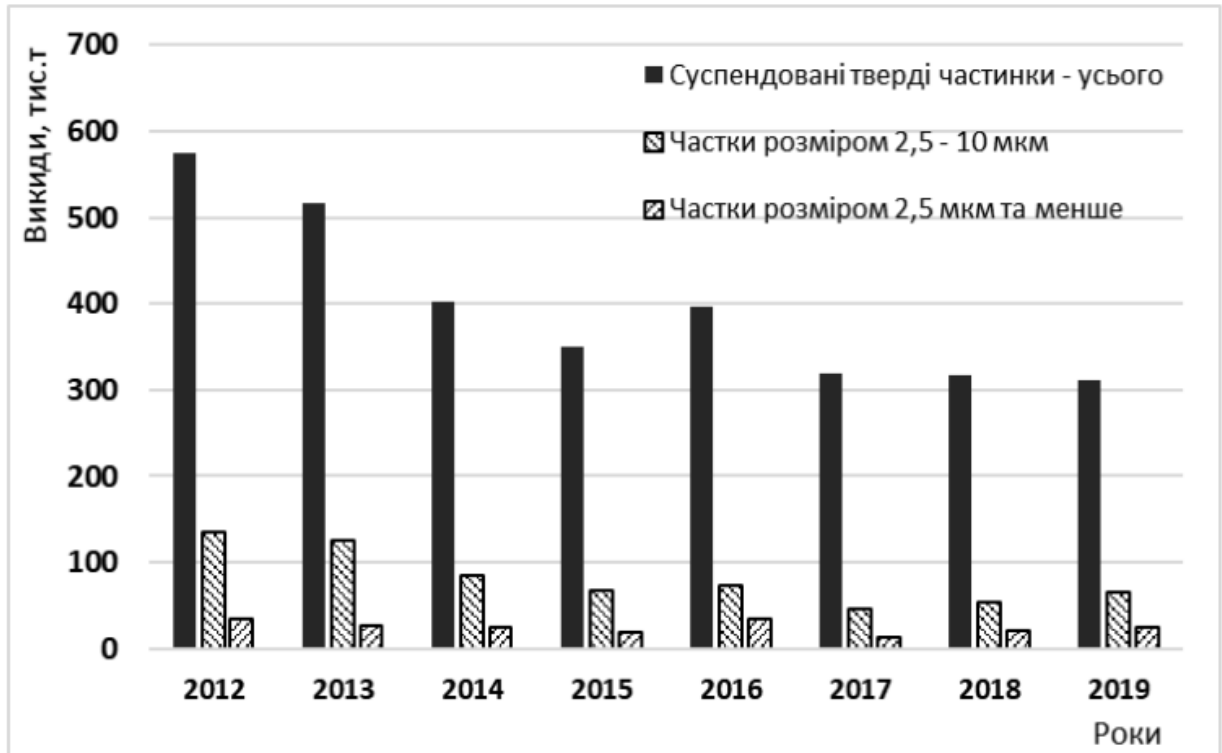


Рисунок 1.7 – Динаміка зміни обсягів викидів дрібнодисперсних частинок в Україні

Аналіз даних на рис. 2, дозволяє зробити висновок, що обсяги викидів твердих дрібнодисперсних частинок за останні роки суттєво зменшились, за виключенням частинок PM<sub>2,5</sub> і менше. На перший погляд це є доволі позитивною тенденцією і може бути викликане удосконаленням та активним впровадженням очисного обладнання на промислових підприємствах, діяльність яких пов'язана із викидами забруднюючих речовин в повітря.

## **2 ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ЩОДО ЗАХИСТУ ВОДНИХ РЕСУРСІВ ВІД ПРОМИСЛОВИХ ОБ'ЄКТІВ**

### **2.1 Аналіз зміни екологічного стану водойми-охолоджувача Зміївської ТЕС Харківської області**

Оцінка існуючого стану водойм, що зазнають значного техногенного навантаження, трансформація їх екологічного стану в часі повинна проводитися за комплексною оцінкою, тобто за гідрохімічними і гідробіологічними показниками, враховувати як характерні природні умови формування складу вод, так і техногенний вплив.

Дана комплексна оцінка була виконана на прикладі природної поверхневої водойми озера Лиман, використовуваного Зміївською ТЕС, Харківська область, в якості ставка-охолоджувача. Оцінка стану озера проводилася на аналізі змін його водного, теплового та гідрохімічного балансів (з урахуванням зворотної системи водопостачання, гідрозолевидалення та золівідвалу), а також змін гідробіоценозу за період його використання за технологічною схемою ТЕС.

Інтегральна порівняльна оцінка існуючого стану якості вод оз. Лиман за гідрохімічними показниками проводилася за основними вихідними даними:

- батиграфічні криві;
- спостереження за рівнем водойми, а так само дані гідрохімічних аналізів ЗР до і після початку техногенного впливу.

Графічна залежність результатів розрахунків інтегральної порівняльної оцінки природної водойми оз. Лиман, схильного до значного техногенного навантаження, наведена на рисунку 2.1.

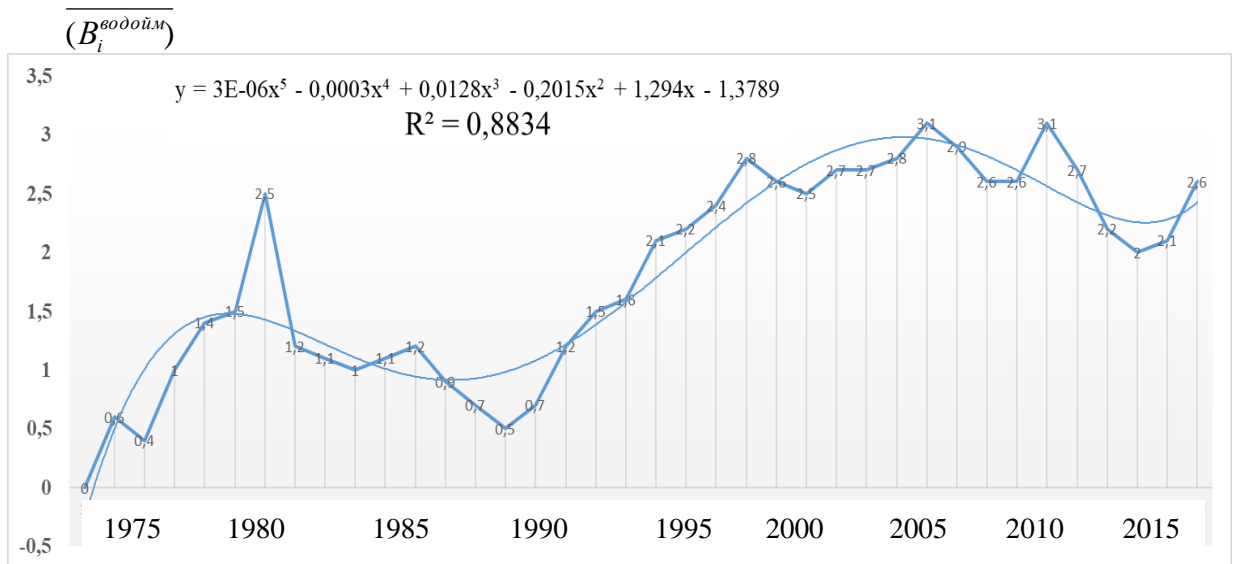


Рисунок 2.1 – Інтегральна порівняльна оцінка озера Лиман

Аналіз інтегральної порівняльної оцінки оз. Лиман (рис. 2.1) дозволив оцінити його існуючий стан, виявити основні етапи евтрофікації водойми і розробити план заходів щодо його стабілізації та відновлення без скорочення вироблення електроенергії.

Для виділення етапів деградації озера використовувалися дані про кількісні зміни стану водойми за період 1975–2015 рр. У перші п'ять років експлуатації озера спостерігалось накопичення ЗР в його акваторії, обумовлене відсутністю замкнутої системи гідрозоловидалення і прямоочним скиданням освітленої води.

Потім настав період тимчасової стабілізації його стану, чому відповідає введення в дію другої насосної станції підкачування і замкнутої системи гідрозоловидалення.

З 1975 року почався другий період збільшення мас забруднювачів, який пояснюється початком фільтрації із золівідвалу.

Другий період стабілізації відповідає високою природною водністю періоду і стабілізації фільтраційного припливу. У 1995 році розпочався третій період зростання накопичення забруднень, обумовлений модернізацією

обладнання ТЕС, а також тим, що існуючий золівідвал заповнений практично до проєктної позначки і знаходиться в передаварійному стані.

Теплове і хімічне забруднення озера призвело до його евтрофікації, на що вказують характерні радикальні зміни у структурі зоопланктону і іхтіоценозі, які виражаються в заміні довгоциклових і великих форм на дрібні та короткоциклові. Це призвело до підвищення продуктивності водойми і збільшення біомаси тварин та заміни цінних промислових риб малоцінними, що володіють великою швидкістю відтворення.

Ці дані дозволяють констатувати, що стався якісний перехід водойми з природного (природного) в природно-антропогенний поверхневий водний об'єкт, а в історії існування озера до сьогодні можна виділити три характерні етапи (рис. 2.2).

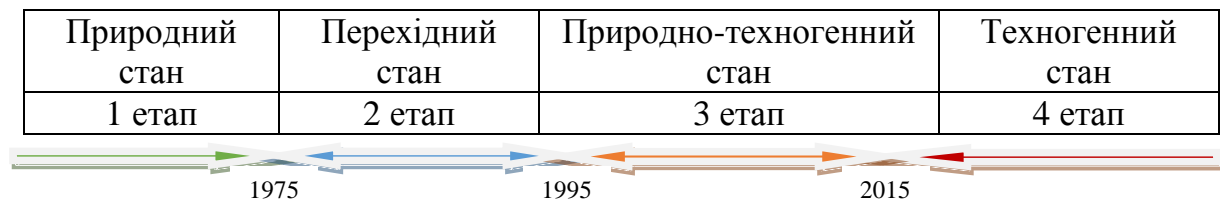


Рисунок 2.2 – Схема оцінки стану екосистеми озера Лиман

До 1975 р. стан екосистеми озера може характеризуватися як природний, що не змінювався протягом тривалого періоду часу й не був підданий помітним техногенним навантаженням.

З моменту введення в дію першої черги ТЕС і початком активного господарського освоєння водозбору озера його екосистема опинилася на етапі переходу від природного до природно-техногенного стану.

Часову межу завершення даного етапу і момент остаточного переходу озера у природно-техногенний стан точно визначити складно, оскільки в діючих нормативних документах і науковій літературі кількісні критерії оцінки такого переходу відсутні. Однак аналіз наведених вище відомостей про зміну характеристик екосистем озера дозволяє вважати такою межею початок

вісімдесятих років минулого століття. В підтвердження прийняття такої межі слід зазначити таке:

1) Перехід в 1991–1992 рр. вод озера з гідрокарбонатного до сульфатного класу.

2) Початок різкого зростання інтегрального показника надходження ЗР і загасання процесів самоочищення озера (рис. 2.2).

Якщо за період 1975–1991 рр. середньо-багаторічний інтегральний показник збільшення відносної маси забруднень в озері змінювався від 0,5 до 1,5 і, в середньому, становив близько 1, то за період з 1995 по 2015 рік. він змінився в інтервалі 1,25–3,0 і, в середньому, склав більше 2. Істотно змінилися на кордоні 1991 р. концентрації основних іонів по відношенню до загальної мінералізації води.

3) Після 1991 р., внаслідок підвищення температури води в озері, почалося різке погіршення стану водної екосистеми. Зменшилася видова різноманітність діатомових водоростей, збільшилися показники первинної продукції органічних речовин, скоротився видовий склад риб і різко знизилася рибопродуктивність.

4) До цього моменту часу значно змінилася структура водного балансу озера, особливо у прибутковій його частині, що призвело до можливості використовувати тільки одну станцію підкачки води з р. Сіверський Донець.

Проведене обстеження берегової лінії озера дозволило виявити впадіння в озеро струмка, який був відсутній в природному стані. Обстеження стану перехоплюючих протифільтраційних свердловин і золовідвалу, а також аналіз даних гідрохімічних показників відібраних проб дозволили дійти висновку, що даний струмок є результатом виклинювання фільтраційних вод із золовідвалу.

5) Рекреаційне навантаження на озеро до цього моменту часу досягло максимальних значень, що призвело до стрибкоподібного посилення засмічення водозбірної площі озера і льодового покриву в зимовий період.

Таким чином, з початку 90-х рр. минулого століття озеро увійшло в явно виражений природно-техногенний стан. На основі викладеного пропонується вважати 1991 р. умовною межею переходу озера до природно-техногенного стану.

У 90-х рр. зважаючи на падіння промислового і сільськогосподарського виробництва, скорочення чисельності населення техногенне навантаження на озеро дещо знизилося, але до цього часу інтегральний показник привнесених забруднень не опускався нижче 2,0. Згідно з прогнозними розрахунками, якщо не обмежити техногенне навантаження на озеро, то до 2022 р. воно може перейти в повністю техногенний стан і втратити всі основні властивості природного об'єкта.

Інтегральний показник дозволив виявити не тільки зміни в гідрохімічному режимі водойми, а й основні ЗР, що найбільше впливають на гідрохімічні показники якості вод – це сульфати і нафтопродукти.

Необхідно відзначити, що джерелами забруднення водойми є не тільки ТЕС, а й інші підприємства, розташовані на його водозбірній площі (автомагістраль, міські забудови, поверхневий стік із призначених для забудови територій, рекреація та ін.).

Для виявлення додаткових джерел надходження ЗР передбачалося обстеження водозбірної площі озера. Аналіз отриманих даних дозволив дійти висновку, що основним джерелом надходження сульфатів є ТЕС, в той час як нафтопродукти надходять з його водозбірної площі.

Таким чином, запропонована методика оцінки існуючого стану і аналіз отриманих результатів на прикладі природного водоймища озера Лиман дозволили:

- 1) Виявити основні етапи евтрофікації водойми.
- 2) Виявити основні ЗР, які впливають на зміну його екологічного стану.
- 3) Довести, що водогосподарський, гідрохімічний і тепловий баланси водойми під впливом ТЕС зазнали значних змін.



4) Пропонується провести поділ геоекосистеми водойми на дві: комунально-побутову та техногенну, яка виділяється у відособлене користування ТЕС; такі заходи здатні протягом 5–8 років стабілізувати його стан без зниження вироблення електроенергії.

Оцінка існуючого стану водойми-охолоджувача ТЕС (на прикладі природної водойми озера Лиман Зміївський район, Харківської області) за розробленою методикою і аналіз отриманих результатів дозволили виявити основні етапи евтрофікації водойми; довести, що водогосподарський, гідрохімічний і тепловий баланси водойми під впливом ТЕС зазнали значних змін; розробити план заходів щодо стабілізації і відновлення водойми без скорочення вироблення електроенергії; результати досліджень були використані при розробці проекту нормативів допустимих впливів на водойму-охолоджувач діючої ТЕС [30,31].

## **2.2 РЕАЛІЗАЦІЯ УДОСКОНАЛЕНИХ НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНИХ ЗАСАД ВОДООЧИЩЕННЯ НА ПРОМИСЛОВИХ ОБ'ЄКТАХ**

Основною задачею інтегрованої системи управління (ІСУ) водоочищення є аналіз ситуації й підготовка комплексу управлінь та рекомендацій. Генерація рекомендацій виникає на основі знань накопичених у результаті досліджень управління процесів очищення стічних вод із застосуванням інтелектуальних обчислювальних засобів аналізу та обробки техніко-економічної інформації [32].

На основі концептуальної схеми інтелектуального управління комбінованим водоочищення розроблена функціональна структура комп'ютерно-інтегрованої системи управління комбінованим водоочищенням, що має три рівні управління.

Вузли верхнього рівня функціонально забезпечують адміністративно-комерційну діяльність підприємства, виконуючи функції техніко-економічного планування та управління матеріальними, технічними,

трудовими та фінансовими ресурсами, та включають сервер бази даних станцій очищення. До вузлів середнього рівня належать центральний диспетчерський пункт (ЦДП) та операторська станція головного інженера. Нижній рівень вузлів складають локальні технологічні станції для безпосереднього управління технологічним об'єктом у вигляді окремих станцій очищення та програмовані логічні контролери (ПЛК). Для кожної станції очищення передбачається наявність таких базових: Д1 – датчики мутності води; Д2 – датчики рН; Д3 – датчики тиску; Д4 – датчики рівня; ВД – виносні датчики тиску й температури в трубопроводі. Локальні обчислювальні мережі (ЛОМ), до яких підключаються всі вузли верхнього, середнього та нижнього рівнів з'єднані між собою маршрутизатором (М). Вимірювальна інформація від вимірювальних пристроїв, які не інтегровані в комплекс технічних засобів, передається безпосередньо в ЦДП.

Водночас характерною особливістю подачі стічної води на очищення в напірній каналізації є наявність протягом доби періодів із мінімальним та максимальним тиском водоскидом ( $Q \rightarrow 0$ ). Тривалість перерви в штатному режимі подачі стічної води досягає чотирьох годин і більше. Коливальні періоди, у напірній каналізації, з мінімальним ( $P_{\min} = 0 \text{ МПа}$ ) та максимальним тиском ( $P_{\max} = 0,5 \text{ МПа}$ ) супроводжуються періодичним частковим спорожненням труб та заповненням мережі повітрям.

Після поновлення подачі в процесі руху потоку води в ньому частково розчиняються повітряні суміші. Час настання, періодичність, та інтенсивність зазначених процесів у стічній воді в наслідок аварій, знеструмлення приводів насосів, проведені планових технологічних випробуваннях та дезактивації мережі тощо – невідомі (процеси стохастичні).

Для оцінювання впливу процесів аерації й деаерації на фізико-хімічні властивості води були досліджені зміни концентрацій зважених речовин у часі за допомогою приладу КФК- 2МП № 9102105. Забезпечення абсолютної похибки вимірювання коефіцієнту пропускання до 1 % забезпечили

попереднім підбором відповідного світлофільтра та кювети згідно з технічним описом й інструкцією з експлуатації приладу (рис. 2.4).

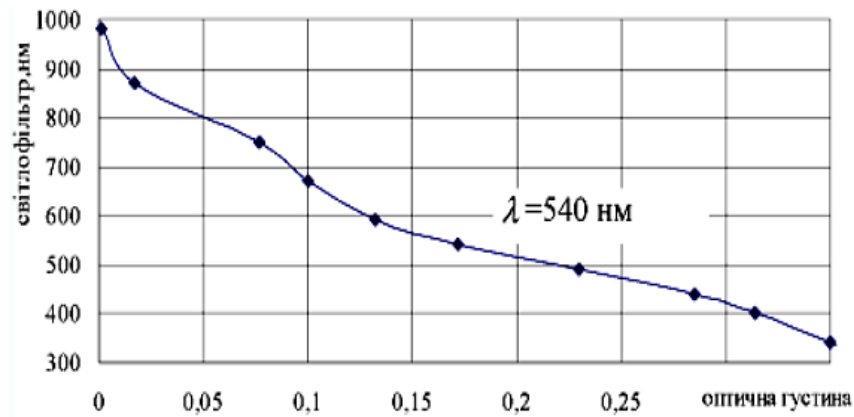


Рисунок 2.4 – Графічний метод вибору світлофільтра ( $\lambda = 540$  нм)

Для вимірювання зміни концентрації речовин у воді після попереднього визначення градувальної характеристики та коефіцієнтів пропускання й оптичної густини, у кювету було набрано "стічну воду" (аналог стоку ТОВ «БІТ-Сплав»). Досліди проводилися за температури середовища  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ , відносній вологості повітря – 45-80 %, за напруги живлення  $220 \pm 22$  В, частоти – 50 Гц (рис. 2.5).

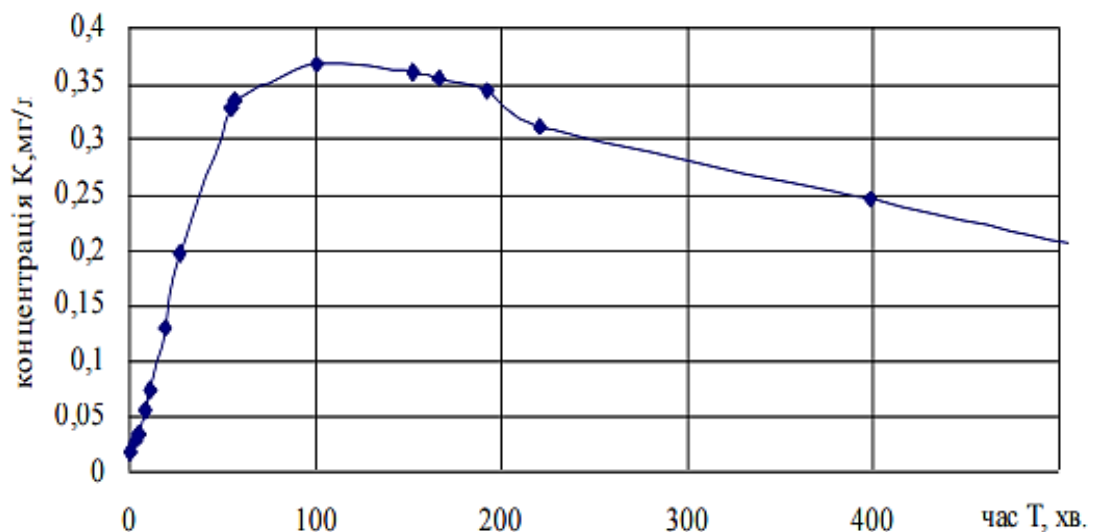


Рисунок 2.5 – Зміна концентрації зважених речовин у часі після заповнення ємності з мережі водоскиду

З діаграми видно, що вода за параметрами каламутність, після заповнення стакану водоспоживача, із часом змінила свої властивості. Суттєво збільшилася концентрація зважених речовин.

Водночас відомо [33–35], що фільтри водоочищення являються інкубаторами бактерій та генераторами амінокислот (токсинів) з невідомими формами та методами боротьби з ними. Сучасні системи водоочищення промислового призначення амінокислоти не фільтрують і не нейтралізують.

Для усунення зазначених недоліків сучасного, у тому числі закордонного, водовідведення та покращення умов водокористування розроблено [36] прилад попередньої оцінювання стану водовідведення. Прилад забезпечує в режимі реального часу контроль за безпекою водовідведення.

Пристрій (рис. 2.6), під керуванням мікроконтролера, має в собі систему запису та аналізу зміни напірно- витратних характеристик у водопроводі та видає інформацію не тільки про час виникнення аварії, але і про її причини, такі як: знеструмлення агрегатів насосної станції, планове випробування мережі або хлорування системи водопостачання, аварійний порив у мережі, віддаленість пориву від очисних споруд тощо.



Рисунок 2.6 – Зовнішній вигляд пристрою попереднього технічного вимірювання гідродинамічного та температурного режиму потоку стічних

Наявні методи високочастотного аналізу природних, у тому числі біологічних, об'єктів базуються на зміні в процесі реакції комплексної провідності розчину або колоїду. Запропонований підхід буде використований для аналізу колоїдних суспензій та емульсій (стічних вод), провідність яких визначається зарядом складових частинок, що, своєю чергою, визначається розмірами і властивостями поверхні мікрочастинок.

Розроблений вимірювальний прилад містить в собі: генератор сигналу; генератор керованої напруги; вимірювальний блок. Узагальнено вимірювальний блок складається з вимірювальних комірок (сприймаючий елемент), аналогово-цифровий перетворювач (АЦП), підблоку порівняння і зберігання інформації.

Основою для експерименту з частотного випробування рідин є спеціальна вимірювальна комірка, генератор синусоїдних коливань і вимірювач сигналу (рис. 2.7).



Рисунок 2.7 – Структурна схема пристрою частотних випробувань складу промислових стічних вод

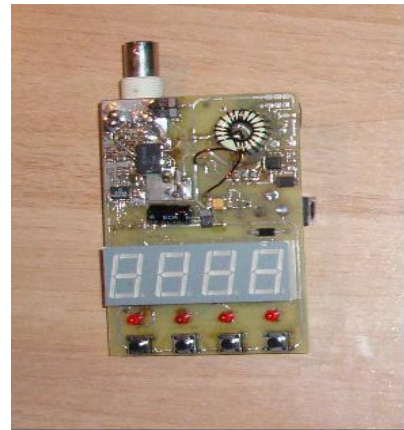
Для частотного аналізу рідин (розчинів) розроблено два прилади (рис. 2.8):

- Сканер вимірювач – «FA-1»;
- Генератор сигналів – «FG-1».

Керування частотним сканером-вимірювачем «FA-1» та генератором «FG-1» здійснює PIC-контролер згідно з розробленим алгоритмом через реалізацію програмного забезпечення мовою “Assembler”. Для полегшення візуального аналізу й математичної обробки розроблене у середовищі “Borland Bilder” спеціалізоване програмне забезпечення (рис. 2.8).



А)



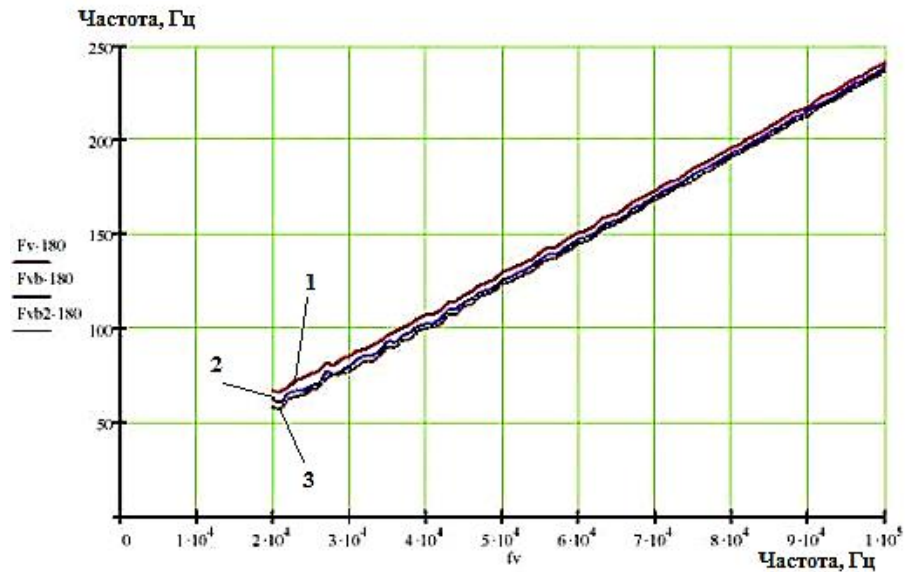
Б)

А – сканер-вимірювач «FA-1»; Б – генератор «FG-1»

Рисунок 2.8 – Зовнішній вигляд елементів аналізатора складу стічної води

За результатами досліджень дійшли висновку щодо прийнятності використання такого технічного пристрою для експрес-аналізу стічних вод (рис. 2.9) стосовно наявності в ній біологічних елементів: дослідження проводилися з використанням крові свиней (період забою на м'ясопереробному підприємстві).

На рисунку 2.10 показана структурна схема аналізатора (повна комплектація). Вона орієнтована на автономний виїзний варіант роботи, наприклад, у віддалених господарствах країни.



1 – водопровідна вода, 2 – дві краплі крові, 3 – три краплі крові

Рисунок 2.9 – Результати використання технічного пристрою частотного аналізу складу води

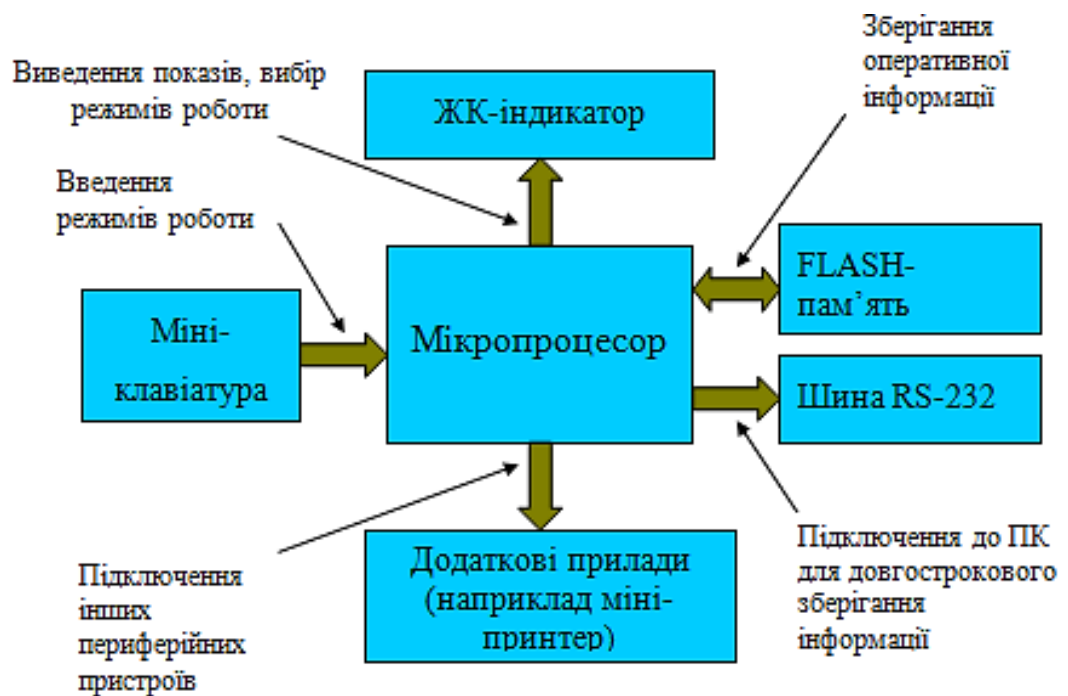


Рисунок 2.10 – Структурна схема частотного аналізатора складу стічної води

Зважаючи на результати розробки та використання інструментальних інформаційно-вимірювального комплексу моделювання комбінованого водоочищення та архітектури КІСУ, у якості керуючих пристроїв загальної

системи управління вимірюванням вибрано мікроконтролер класу ПЛК ICP DAS i-8417 (верхній рівень), мікроконтролер ATmega128-16AU (нижній рівень) [37].

### **2.3 Розробка заходів щодо зниження впливу золошлаконакопичувача на гідросферу**

Проведені дослідження з оцінки впливу Сумської ТЕЦ на гідросферу показали, що золошлаконакопичувач є джерелом негативного впливу на підземні води. Це висуває задачу розробки природоохоронних заходів з метою попередження потрапляння ЗР в підземні горизонти та підвищення рівня екологічної безпеки прилеглих до підприємства територій.

останнім часом набув розвитку комплексний підхід до управління екологічною безпекою, який базується на всебічному вивченні умов формування небезпеки та домінуванні технічних методів регулювання її станів. У 1996 р. ЄС опубліковано Директиву «Про інтегроване попередження забруднення й контролю над ним». Згідно із цією директивою, рішення про можливість одержання інтегрованого дозволу на викиди, скидання забруднювачів і розміщення відходів ухвалюється на основі екологічного аудиту підприємства, в ході якого для кожного виду виробництва складається баланс ЗР, ураховуються всі викиди, скиди й відходи, здійснюється зіставлення екологічних показників з базовими показниками «найкращих доступних методів», оцінюється енергоефективність виробництва, ймовірність виникнення аварійних ситуацій, усунення їх наслідків, план реабілітації території у випадку закриття виробництва. Згідно з визначенням «найкращі доступні методи» – це найбільш ефективні шляхи розвитку й методи керування виробництвом, що забезпечують можливість попереджати викиди й негативні впливи на навколишнє середовище, а коли це неможливо, – знизити негативний ефект.



Необхідним стимулом інноваційних процесів є прийняття державних стандартів екологічного управління та керування [38, 39]. Орієнтація промислового виробництва на виконання вимог цих стандартів дозволяє оптимізувати та стабілізувати роботу основного технологічного обладнання, сприяє технічному переоснащенню промислових підприємств, удосконаленню природоохоронного обладнання, що призводить до дотримання нормативів впливу на довкілля. Враховуючи вищенаведене, технічні методи щодо запобігання впливу золошлакових відходів на гідросферу розділимо на дві групи: активні, які передбачають зменшення утворення відходів та пасивні, які полягають у зменшенні впливу уже існуючих місць складування відходів на гідросферу (рис. 2.11).

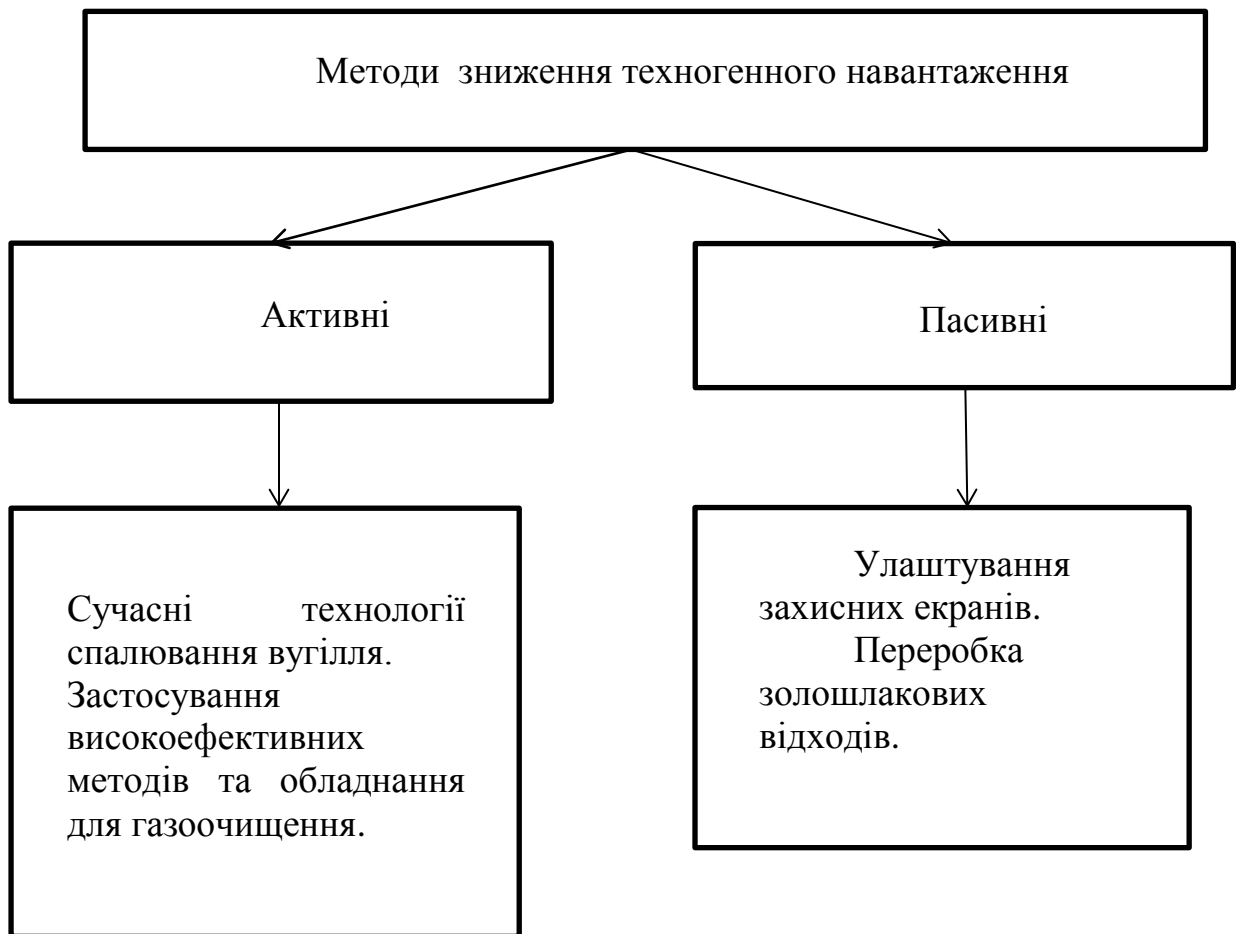


Рисунок 2.11 – Заходи по зниженню техногенного навантаження на гідросферу від місць складування ЗШВ

Активні методи пов'язані з оптимізацією технологічних і природоохоронних процесів. При цьому оптимізація технологічних процесів буде спрямована на вибір інтенсивних режимів згоряння палива, які сприяють зменшенню утворення ЗШВ.

Оптимізація природоохоронного процесу полягає у вилученні найбільшої маси ЗР за певний відрізок часу [40]. На підприємствах теплоенергетики реалізувати принцип оптимізації природоохоронних процесів доцільно шляхом застосування високоінтенсивного очисного обладнання. У цьому випадку процес оптимізації слід розглядати як вирішення оптимізаційного завдання, приймаючи в якості параметра оптимізації інтенсивність цього очисного апарата.

Пасивні методи будуть спрямовані на попередження забруднення при проектуванні або розширенні площі існуючих місць складування ЗШВ шляхом улаштування захисних екранів та зменшення обсягів відходів у вже існуючих золошлаконакопичувачах при переробці ЗШВ.

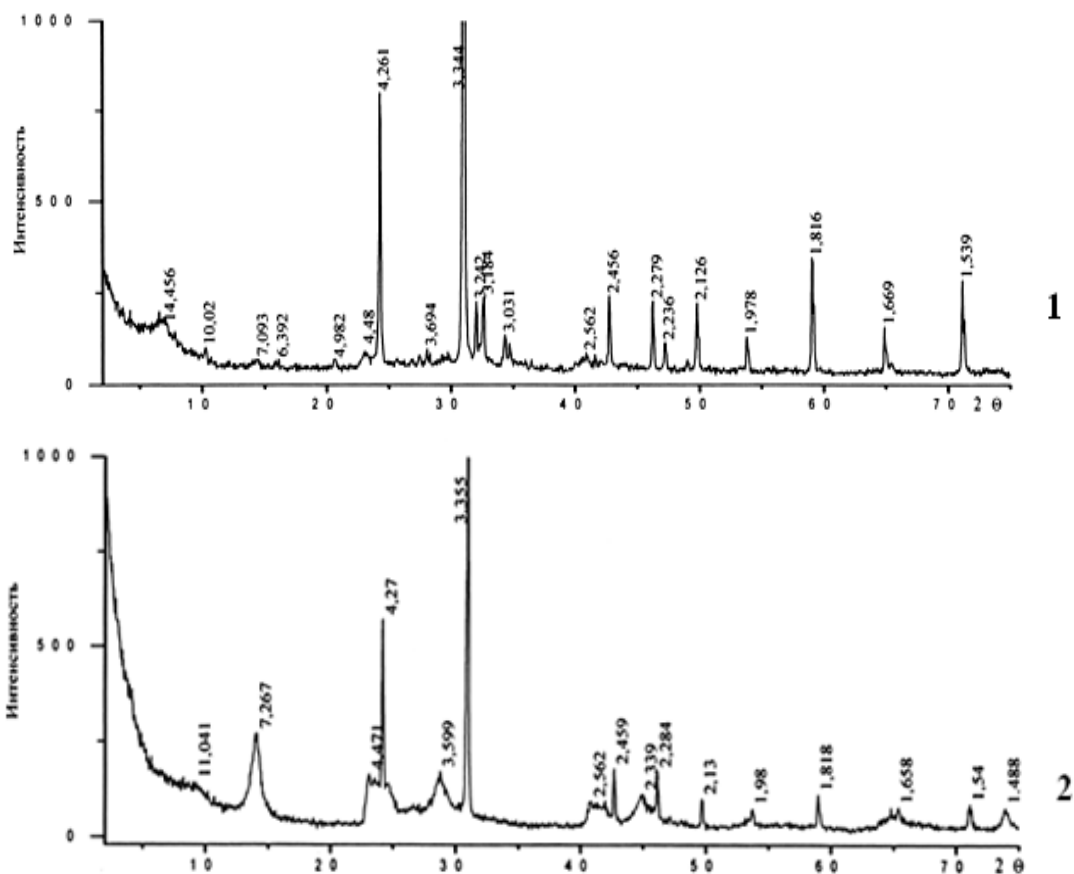
### **2.3.1 Розробка заходів щодо обладнання захисних екранів**

Для запобігання забруднення підземних і поверхневих вод у місцях складування відходів використовують методи, засновані на створенні техногенних геохімічних бар'єрів з матеріалів, які мають високі протифільтраційні показники та здатність до переведення забруднюючих компонентів у малорухомі форми. При цьому можливе використання природних матеріалів.

З метою вибору матеріалу для протифільтраційного екрану досліджувались природні глини Сумської області, які, крім низького коефіцієнта фільтрації, мають високі сорбційні властивості до важких металів [41]. Вивчались два сорти глинистих матеріалів, що найбільш

відрізнялися як за хімічним, так і за мінеральним складом. Перший - глина (Сумський район) з показниками хімічного складу (%):  $\text{SiO}_2$  –63,22;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18,24;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7,0;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  – ,67; з.п.п. –7,65. Другий – глина (Путивльський район Сумської області) з показниками хімічного складу (%):  $\text{SiO}_2$  –52,65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 38,24;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,27;  $\text{CaO}$  – 2,02;  $\text{MgO}$  – 2,08; з.п.п. – 2,7.

З метою визначення фазового складу досліджуваних зразків проводили рентгенофазовий аналіз на рентгенівському дифрактометрі ДРОН - 1- УМ в кобальтово  $\text{K}\alpha$  – випромінюванні зі швидкістю 1 рад/хв. Дифрактограми вказаних зразків наведені на рис.2.12.



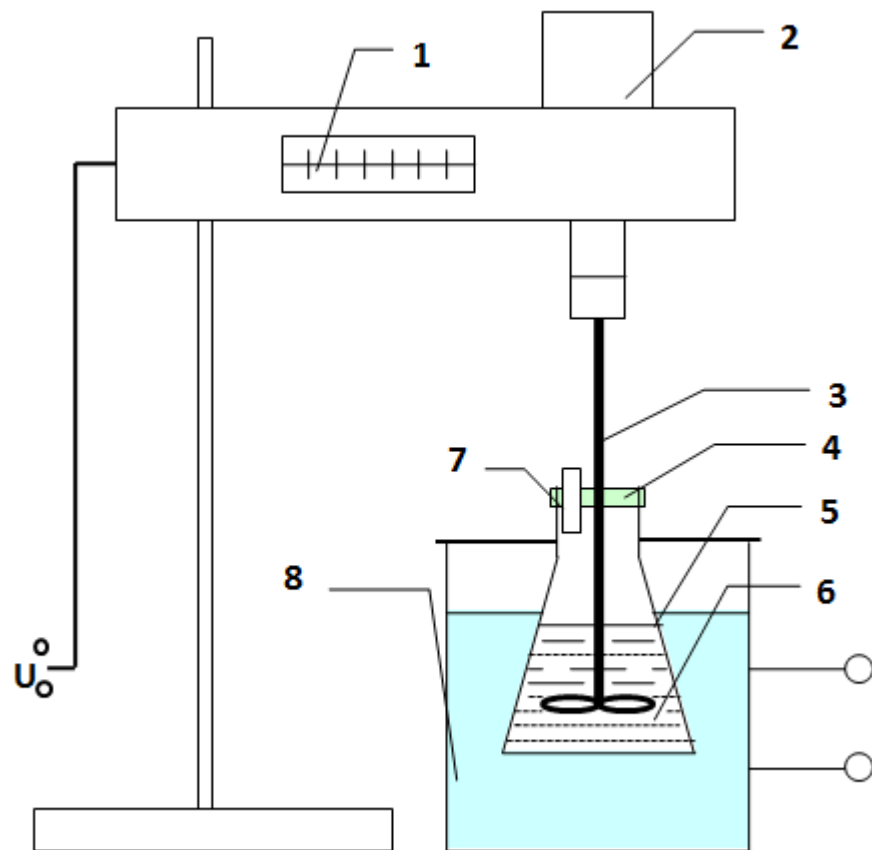
1 – глина Сумського району; 2 – глина Путивльського району Сумської області

Рисунок 2.12 – Дифрактограми природних глинистих мінералів

Дифрактограми свідчать, що зразок № 1 містить смектитові мінерали (серія рефлексів ( $d/n$  14,983; 14,662; 14,456; 4,982; 4,48; 4,471), вміст яких

≈12%. Зразок № 2 характеризується вмістом мінералу каолініту (d/n 7,319; 7,267; 7,093; 4,471; 3,599; 2,562; 2,339; 1,981,658; 1,54; 1,488), вміст якого ≈40%. Крім зазначених мінералів, у глинах у великій кількості зустрічаються α-кварц (до 50-70%) (серія рефлексів d/n 4.261; 3,349; 2,456; 2,281; 2,286; 2,128; 1,978; 1,816; 1,671; 1,657; 1,599; 1,54;), гідрослюди, польові шпати (до 10%), доломіт, кальцит, змішано-шарові силікати (до 5%).

Для оцінки сорбційної здатності глинистих матеріалів проводили дослідження з адсорбції іонів нікелю на установці, представлений на рис. 2.13.



1 – регулятор обертів мішалки, 2 – електродвигун, 3 – вал мішалки,  
4 – ущільнювач, 5 – колба, 6 – досліджуване середовище, 7 – пристрій для відбирання проб, 8 – термостат

Рисунок 2.13 – Схема експериментальної установки апарату з мішалкою

Для встановлення діапазону режимних параметрів, за якими необхідно проводити дослідження процесів адсорбції, була виконана серія попередніх експериментів, що дало можливість зробити такі висновки:

1) коливання температури від +10 до +30°C не чинить помітного впливу на ступінь адсорбції іонів  $\text{Ni}^{2+}$  глинами;

2) оптимальним є масове співвідношення твердої та рідкої фази 1: 20; при більшому розведенні знижується кількість адсорбованого  $\text{Ni}^{2+}$ , а менше співвідношення Т:Р, незважаючи на покращення результатів адсорбції, є нераціональним, оскільки вже при Т:Р = 1:7 спостерігається сильне загустіння пульпи, внаслідок чого ускладнюються процеси перемішування і подальшої фільтрації;

3) час контакту адсорбенту з розчином становить 20-30хв.

Для вивчення кінетики та механізму адсорбції поділили експеримент на два етапи. На першому етапі встановлювали залежність між адсорбційними здатностями глин і концентраціями модельних розчинів  $\text{NiSO}_4$  та вивчали ізотерми адсорбції. На другому – визначали ступінь інкорпорації іонів нікелю в структуру глинистих мінералів.

Результати експериментальних досліджень представлені на рисунку 2.3.4. Аналіз одержаних результатів дослідів доводить, що процес адсорбції глинистими матеріалами іонів  $\text{Ni}^{2+}$  залежить як від складу глинистих мінералів, так і від особливостей адсорбату [42]. До складу адсорбенту 1 входять смектитові мінерали (монтморилоніт), який має будову шаруватих силікатів із розсувною структурною коміркою у кристалічній решітці. Присутність в адсорбенті саме таких складових забезпечує високі адсорбційні якості глини. Як видно з рисунка, показники адсорбції на даному адсорбенті перевищують аналогічні показники на адсорбенті 2 при всіх значеннях рівноважної концентрації іонів металу в розчині.

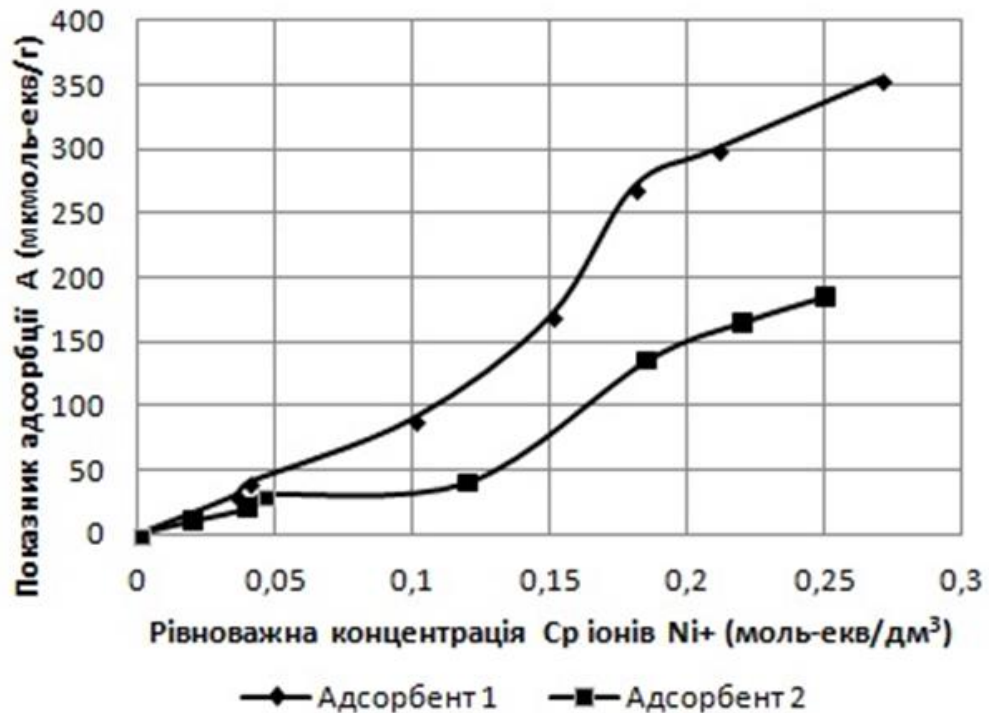


Рисунок 2.14 – Ізотерми адсорбції іонів  $Ni^{2+}$  різними адсорбентами

У той же час до складу адсорбенту 2 у значній мірі входять шаруваті силікати із жорсткою кристалічною структурою, до якої належить каолінит. Для таких структур характерна тільки зовнішня адсорбуюча поверхня. Крім зазначених мінералів, у глинах зустрічаються пісок, гідрослюди та карбонатні складові, що практично не беруть участі у процесах адсорбції. Згідно з прийнятою класифікацією [42], існує значна кількість основних типів ізотерм. Крутизна ізотерм характеризує розмір мікропор сорбентів. Чим більшою кількістю розвиненої системи мікропор та ультрамікропор володіє сорбент, тим крутіша лінія ізотерми. На прикладі адсорбенту 1 (рис. 2.14) можна зробити висновок про наявність досить розвинутої системи мікропор, про що свідчить достатньо крута лінія ізотерми адсорбції. Пологість кривої адсорбції другого сорбента свідчить про те, що ізотерма належить перехідно-пористому чи макропористому сорбенту.

Для опису експериментальних даних застосовували рівняння ізотерми Фрейндліха:

$$a = \beta C^{1/n}, \quad (2.1)$$

де  $\beta$  і  $1/n$  – емпіричні коефіцієнти.

Для їх знаходження будували ізотерми адсорбції  $\text{Ni}^{2+}$  на різних зразках глини у логарифмічній залежності  $\lg a$  ( $\lg C$ ) (рис.2.15).

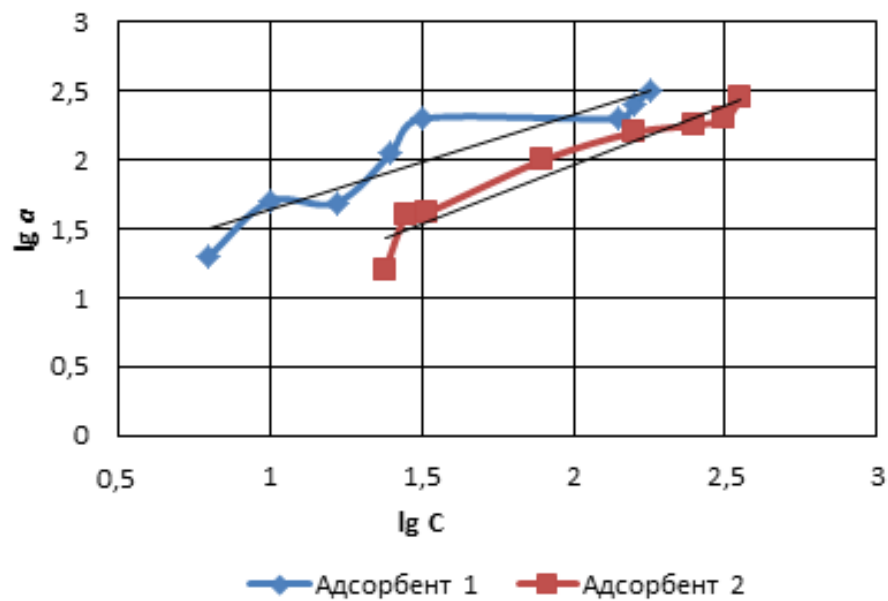


Рисунок 2.15 – Ізотерми адсорбції іонів  $\text{Ni}^{2+}$  на глинистих сорбентах у координатах рівняння Фрейндліха

У таблиці 2.1 представлені розраховані за допомогою методу найменших квадратів коефіцієнти рівняння Фрейндліха, а також коефіцієнт кореляції  $R^2$ .

Таблиця 2.1 – Коефіцієнти в рівнянні ізотерми Фрейндліха

Зразок адсорбенту	Коефіцієнти в рівнянні ізотерми Фрейндліха		
	$\beta$	$1/n$	$R^2$
Адсорбент 1	0,302	0,83	0,94
Адсорбент 2	0,922	0,7	0,88

Отримані дані свідчать, що процес адсорбції задовільно описується рівнянням Фрейндліха. Незважаючи на те, що рівняння Фрейндліха носить емпіричний характер і не містить чіткого фізичного змісту, саме рівняння Фрейндліха доцільно застосовувати для характеристики сорбційних процесів на глинистих мінералах. Це пов'язано із суттєвою енергетичною неоднорідністю поверхневих сорбційних центрів. Мірою енергетичної неоднорідності поверхні є коефіцієнт  $1/n$ : чим ближче значення даного коефіцієнта до одиниці, тим більш однорідною є поверхня. Як відомо, шарові силікати, які входять до складу різних видів глинистих мінералів та суглинків, мають два основні типи іонообмінних центрів [42]. Це – обмінні катіони, що зв'язані з нестехіометричними ізоморфними заміщеннями, що розташовуються на базальних поверхнях мінералів, а також розірвані кремне- або алюмокисневі зв'язки, що локалізовані на бокових гранях. Аналіз коефіцієнтів  $1/n$  у рівняння Фрейндліха дає можливість говорити про більшу неоднорідність поверхні зразка адсорбенту № 2. Це призводить в значній мірі до погіршення адсорбційних властивостей у адсорбенту № 2. Даний факт підтверджується і на простих ізотермах (рис. 2.14), де крива ізотерми для адсорбенту 2 займає значно нижче положення порівняно із кривою ізотерми для адсорбенту 1.

З метою створення протифільтраційного екрана необхідно було встановити не тільки адсорбційну здатність глин, але і визначити ступінь входження іонів важких металів у структуру глинистих мінералів. Для цього були проведені дослідження десорбції іонів важких металів із забруднених глинистих матеріалів.

Для дослідження здатності глин до фіксації іонів важких металів використовували адсорбенти після контакту їх із модельними розчинами, які містили іони важких металів. Використаний адсорбент висушували в сушильній шафі при температурі  $+100^{\circ}\text{C}$  протягом 1 год. Наважку висушеного адсорбенту змішували з дистильованою водою із розрахунку  $T:P=1:20$ . Отриману суспензію перемішували протягом 30 хв. Після закінчення процесів



десорбції розчин фільтрували крізь паперовий фільтр. Фільтрат аналізували на вміст важких металів. Результати показали повну відсутність іонів важких металів у фільтраті, що свідчить про входження їх іонів у структуру глинистих мінералів.

Таким чином, здатність місцевих глин поглинати і утримувати іони важких металів дозволяє рекомендувати глини Сумського району для створення протифільтраційного екрана золошлаконакопичувача Сумської ТЕЦ. Для ефективної захисної дії екрана товщина шару глини повинна бути не менше 0,5 м [43].

### **2.3.2 Розробка заходів щодо утилізації золошлакових відходів**

Найбільш доцільним рішенням екологічних та економічних проблем, пов'язаних із золошлаковими відходами, є їх подальше використання. Золошлаки, які утворюються при спалюванні вугілля, відносяться до 4 класу небезпеки з відсутністю небезпечних властивостей, тому можуть широко використовуватись у будівництві.

Досвід утилізації ЗШВ ТЕС в країнах Євросоюзу та США підтверджує високу ефективність їх використання в економічному та екологічному відношенні. Однак сьогодні частка використання ЗШВ в Україні дуже мала – близько 1%. Для порівняння, в США використовується близько 20% ЗШВ, Європейські країни, де дуже розвинений промисловий симбіоз, використовують близько 70% ЗШВ: у Великобританії – 60 %, у ФРН – 72 %, у Фінляндії – 84 % [44].

В Україні розроблений ряд нормативних документів та проектів щодо використання золошлакових відходів. Зокрема, прийнято галузевий нормативний документ СОУ 42.1-37641918-104:2013 «Золи-виносу та суміші золошлакові теплових електростанцій для дорожніх робіт. Технічні умови».

З метою розробки пропозицій щодо використання золошлакових сумішей Сумської ТЕЦ у будівництві було проведено обстеження ЗШВ. Відбір проб

золошлакових матеріалів проводився з глибини 0,1-0,4 м по периметру та з центру секцій накопичувача (рис. 2.16).



Рисунок 2.16 – Розташування точок відбору ЗШВ

Відібрані зразки золошлаків за зовнішнім виглядом представляють собою масу темно-сірого кольору.

Згідно наданої документації зразки золошлакових відходів, які утворились після спалювання вугілля на Сумській ТЕЦ, мають ефективну питому активність природних радіонуклідів  $A_{\text{ef}}=46$  Бк/кг, яка нижче допустимого нормативного рівня питомої активності природних радіонуклідів ( $A_{\text{ef}}$ ) у будівельних матеріалах та мінеральній будівельній сировині, яка відповідно до НРБУ-97 повинна становити не більше 370 Бк/кг. Тобто, вміст радіоактивних речовин у ЗШВ Сумської ТЕЦ дозволяє використовувати їх в будівництві.

Відібрані зразки ЗШВ були поділені на три групи:

- група №1 – золошлакова суміш з антицитового вугілля з розмірами частинок 0,16 - 40 мм;
- група №2 – золошлаковий пісок з розмірами частинок від 0,16 до 0,63 мм;

- група №3 – зола-винесення з розмірами частинок 0,08-0,16 мм.

Основні характеристики золошлакової суміші групи №1 наведені в табл. 2.2.

Об'ємна насипна маса золошлакової суміші групи №1 в сухому стані становить 1238 кг/м<sup>3</sup>, в стані природної вологості становить 1453 кг/м<sup>3</sup>. Природна вологість проби 15%.

Проведені дослідження показали, що матеріал групи №1 в кількості 23,5% по масі слід віднести до крупнорозмірного заповнювача (КРЗ), решта, 76,5% по масі, відноситься до шлакового піску. За класифікацією крупний заповнювач відноситься до середньо пористого з насипною густиною 1050 кг/м<sup>3</sup>. При випробуванні на міцність КРЗ відноситься до групи середніх – 8,6 кг/м<sup>2</sup>. За пористістю (порожнечі між зернами) КРЗ відноситься до групи малих. Втрати органічної складової при прожарюванні КРЗ становлять 7%.

Таблиця 2.2 – Характеристика золошлакової суміші групи №1

№№ сит, мм	Залишок на ситі, % по масі	Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	Значення показників		
			Густина, кг/м <sup>3</sup>	Пористість, %	Водопогли- нання,%
40,0	0,7				
20,0	8,6	1049,5	1450	9	1,8
15,0	3,3	1047,5	1470	4	2,3
10,0	4,5	1069,5	1600	3,2	3,5
5,0	6,4	1121	1720	2,7	3,7
2,5	11	1096	Не нормується, модуль крупності піску M <sub>к</sub> = 1,71		
1,25	4,9	1092			
0,63	10,2	1091,5			
0,315	7,6	1092,5			
0,16	11,8	965			
дно	31,1	1146			

Шлаковий пісок класифікується за густиною як пористий середньої групи. По групі зернового складу шлаковий пісок відноситься до дрібного. Насипна густина шлакового піску – 1100 кг/м<sup>3</sup>. За вмістом органічних домішок втрати при прожарюванні склали 13,6%.

Основні характеристики золошлакової суміші групи № 2 наведені в табл. 2.3. За характеристиками матеріал належить до шлакового піску.

Насипна густина золошлакової суміші в сухому стані становить 500 кг/м<sup>3</sup>, у стані природної вологості – 620 кг/м<sup>3</sup>. Природна вологість проби становить 18%. При прожарюванні матеріалу зразка № 2 частина вільного вуглецю склали 58,5%.

Таблиця 2.3 – Характеристика золошлакової суміші групи №2

№№ сита, мм	Залишок на ситі, % по масі	Насипна густина, кг/см <sup>3</sup>
0,63	0,4	781
0,315	1,8	746
0,16	69,8	757
дно	28	686

Основні характеристики золошлакової суміші групи № 3 наведені в табл. 2.4. За своїми характеристиками матеріал належить до золи винесення.

При прожарюванні матеріалу зразка з розміром частинок 80-100 мкм частина вільного вуглецю склали 62%.

Таблиця 2.4 – Характеристика золошлакової суміші групи №3

Показник	Розмір частинок, мкм	
	80-100	> 100
Вміст палива, що не згоріло, %	62	21
Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	445	775
Середня насипна густина золи-винесення, кг/м <sup>3</sup>	615	

Проведені дослідження показали неоднорідний склад ЗШВ Сумської ТЕЦ. У відходах другої та третьої груп міститься велика кількість частинок

палива, що не згоріло. Це вимагає проведення попередніх заходів з вилучення паливної складової.

Золошлакова суміш групи № 1, підлягає поділу на КРЗ та шлаковий пісок. Отриманий КРЗ можна використовувати у важких бетонах і в автодорожному будівництві. Шлаковий пісок можна використовувати при виробництві керамічної цегли.

Золошлакова суміш групи №2, в якій присутні 58,5 % вугілля, що не згоріло, рекомендується використовувати для брикетування, із попереднім збагаченням будь-яким органічним паливним матеріалом. Можливе також використання суміші в якості шлакового піска в будівництві.

Матеріал групи № 3 підлягає поділу з метою вилучення частинок розміром 80-100 мкм з високим вмістом органічної складової, які будуть надходити на брикетування, з попереднім збагаченням будь-яким органічним паливним матеріалом.

Решту золи винесення після поділу можна використовувати у будівництві в якості часткової заміни (20-25%) цементів та пісків в бетонах і розчинах; пластифікатора в бетонних сумішах; добавок у вогнезахисних пастах; добавок при виробництві керамічної цегли; заповнювача при виробництві піно-газо-блоків; заповнювача у виробництві руберойду; заповнювача у виробництві теплоізоляційних матеріалів; добавок у виробництві жаростійких бетонів.

Таким чином, проведені дослідження ЗШВ Сумської ТЕЦ показали, що відходи є цінним ресурсом, який містить великий відсоток незгорівшого вугілля, що не згоріло. Після вилучення компонентів ЗШВ з високим вмістом органічної складової, можливе подальше використання відходів в будівництві [45, 46].

## 2.4 Розроблення технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем

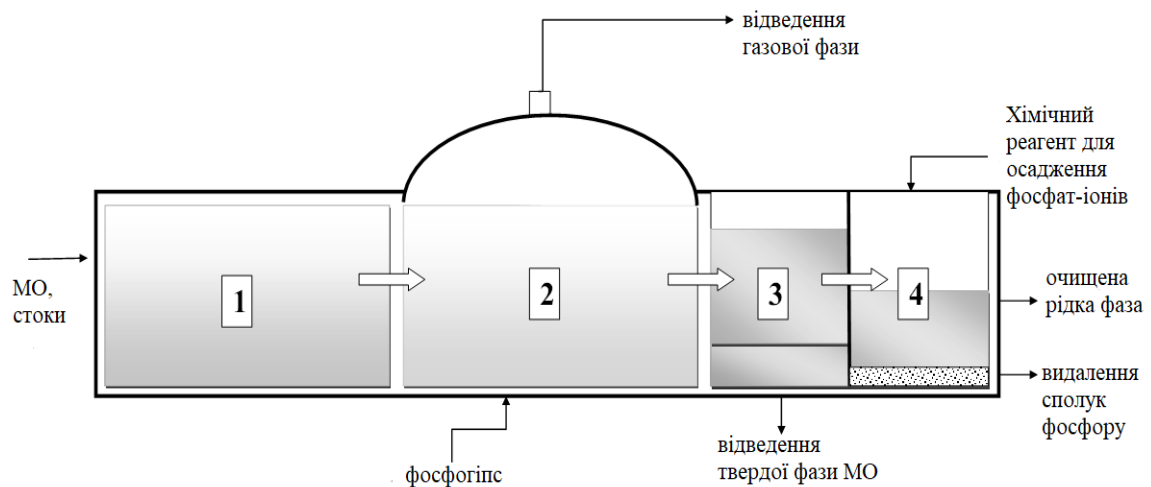
Для побудови принципової технологічної схеми процесу науково обґрунтовано такі положення:

1) попередня денітрифікація МО з частиною потоку стічних вод покращує анаеробіоз в біореакторі (резервуарі);

2) дефосфатація інтенсифікується під час введення в анаеробний реактор фосфогіпсу, який стимулює процес сульфатредукції на принципах автоселекції;

3) видалення фосфат-іонів з рідинної фази доцільно проводити в окремому блоці очищення за допомогою реагентного осадження.

Принципова схема процесу наведена на рисунку 2.17.



1 – біоблок денітрифікації; 2 – анаеробний резервуар, де відбувається процес анаеробної стабілізації в умовах сульфатредукції; 3 – відстійник;

4 – блок реагентного видалення фосфору

Рисунок 2.17 – Принципова схема процесу комплексного біохімічного очищення мулових осадів разом із фосфогіпсом [47]

Конструкція анаеробного блоку захищена патентом на корисну модель «Установка анаеробної переробки органічних відходів».

Перша стадія процесу – денітрифікація, здійснюється в біоблоці, до якого надходить МО з частиною потоку стічних вод.

Друга стадія – анаеробна стабілізація в умовах сульфатредукції відбувається після надходження МО з біоблоку в анаеробний реактор, до якого дозовано подається фосфогіпс і передбачено виведення біогазу із системи з можливістю подальшої утилізації.

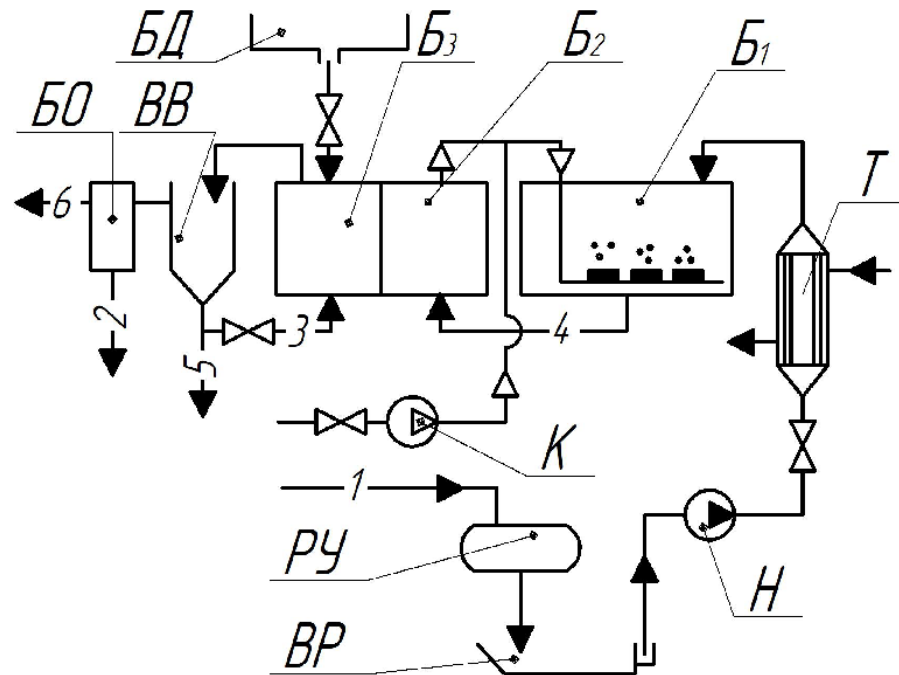
Третя стадія – фазовий поділ в процесі відстоювання. З відстійника тверда фаза видаляється із системи, рідинна фаза направляється в блок осадження фосфору (четверта стадія) за допомогою гідроксиду кальцію.

Фосфат-іони видалити з рідинної фази МО можливо за допомогою різних реагентів з подальшим використанням в якості добрива в сільському господарстві.

Пуск установки очищення стічних вод та МО передбачає наявність «стартової» кількості біомаси мікроорганізмів-деструкторів в якості інокуляту. Основні етапи пускового періоду: культивування необхідних еколого-трофічних груп в лабораторних умовах у ферментерах; сепарація життєздатної біомаси; іммобілізація необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів на анаеробних і аеробній стадіях, що може виступати як окремий резервуар аеротенку, допускається інокуляція активного мулу з діючих міських очисних споруд; надходження стоків та МО, стимулювання розвитку асоціації мікроорганізмів в умовах автоселекції за рахунок введення фосфогіпсу; вихід установки на проточний режим.

Загальна технологічна схема споруд комплексного очищення стоків та МО з утилізацією фосфогіпсу наведена на рисунку 2.18 [48]. Вона складається з трьох стадійного очищення з високонавантаженою першою стадією аеробного окиснення з віком мулу 0,5 доби і гідравлічним часом перебування 0,45 годин. Ефективність видалення ХСК на цій стадії може досягти 32–50 %. За часу перебування 0,45 години органічна речовина лише сорбується на поверхні активного мулу, але не встигає поглинатися клітиною, що

сприятливо позначається на подальшій газогенерації в анаеробних біореакторах.



1 – вхідний потік на очищення; 2 – осад, що містить осаджені сполуки фосфору;  
3 – рециклінг частки зброджених мулових осадів; 4 – нітратний оборотний цикл;  
5 – утворений органо-мінеральний продукт на утилізацію; 6 – очищена рідка фаза;

ПУ – резервуар-усереднювач; ВР – радіальний відстійник; Н – насос;

Т – теплообмінник; Б<sub>1</sub> – аеробний біореактор; Б<sub>2</sub> – анаеробний біореактор для здійснення стадії денітрифікації (факультативний анаеробіоз);

Б<sub>3</sub> – анаеробний біореактор для здійснення стадії дефосфотації в умовах сульфатредукції з виділенням сполук фосфору (облігатний анаеробіоз);

БД – бункер-дозатор дигідратного фосфогіпсу; ВВ – вторинний відстійник; БО – бункер осадження для реагентного видалення фосфору з рідинної фази; К – компресор

Рисунок 2.18 – Технологічна схема процесу очищення стоків та мулових осадів із використанням дигідратного фосфогіпсу [48]

В анаеробному біореакторі для здійснення стадії денітрифікації, відбувається з підтриманням віку активного мулу на рівні 5–10 діб в залежності від температури. Рівень розчиненого кисню підтримується від 0,1 мг/дм<sup>3</sup> до 0,97 мг/дм<sup>3</sup>. В психрофільних умовах (293 К) при проектуванні



час гідравлічного утримання приймають 1–2 доби та 0,5–1 доби у мезофільних умовах (308 К). Чим більше час гідравлічного утримання субстрату (сирого МО), тим вище потенційний вихід ХСК речовини, що розчиняється. Визначено, що в стаціонарному режимі, вихід розчиненої органічної речовини з анаеробного біореактора стадії денітрифікації з розширеним шаром мулу (гідролізат і залишок розчиненої речовини міських стоків) за 0,5 доби може досягти  $\sim 30\%$  від ХСК речовин стоків, що біологічно розкладаються. В анаеробному біореакторі для здійснення стадії дефосфотації в умовах сульфатредукції з виділенням сполук фосфору зброджуються МО з попередніх стадій біологічного очищення. Оптимальне значення віку мулу, де швидкість утворення ЛЖК, ацетатів і ефективність видалення фосфору досягають максимальних значень, лежать в діапазоні 5–11 діб.

Отже, час утримання мулу становить 10 діб (разом із початковим періодом індукції, що складає неменше 5 діб під час запуску установки) у мезофільних умовах для досягнення показників розпаду органічної речовини до  $65\%$  і ступенем виділенням фосфат-аніонів неменше  $70\%$ . Питомий рівень газоутворення становить від  $650 \text{ дм}^3/\text{г}$  беззольної речовини. Гідравлічний час утримання стоків 1,5–2 години.

Критерій ефективності іммобілізації мікробних клітин, заснований на повторному збільшенні виходу біомаси вільноплаваючих клітин, свідчить про насичення носія із фосфогіпсу біомасою мікроорганізмів-деструкторів. Переважно більшість мікроорганізмів закріплюється в перші 5 діб, а потім зі збільшенням часу контакту ступінь адсорбції клітин різко знижується і відбувається утилізація фосфогіпсу близько  $6,5 \text{ кг}/\text{м}^3$  МО, що подаються на очищення.

Технологія очищення стоків та МО, що заснована на аеробно-анаеробному процесі конверсії, забезпечує просторову сукцесію мікроорганізмів і трофічний ланцюг гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсу) для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп.

Для підтримання високої ефективності процесу очищення здійснюється контроль таких показників: температура стоків та МО на вході в анаеробні біореактори; значення рН середовища на вході і виході анаеробних і аеробного біореакторів; концентрація розчиненого кисню ( $pO_2$ ) на вході і виході аеробному біореакторі; значення окислювально-відновного потенціалу (Eh) в анаеробному біореакторі; концентрація фосфатів ( $PO_4^{3-}$ ) на вході та виході із анаеробних і аеробного біореакторів. Очищена рідинна фаза після осадження фосфатів у бункер осадження може збиратися у відсіки-накопичувачі і самоплином надходити в насосний блок очищених стоків міських очисних споруд [48, 49].

Для поліпшення умов життєдіяльності бактерій і відповідного поліпшення ефекту очищення стоків та/або МО в аеробний біореактор передбачена подача повітря від повітродувки для насичення (аерації) стоків киснем повітря. Подача повітря здійснюється в ерліфтну зону кожної секції через перфоровані трубопроводи. Насичені киснем стоки циркулюють через робочу зону аеробного біореактора і очищаються бактеріями, іммобілізованими на волокнистих носіях.

Аерація аеробного біореактора здійснюється за рахунок ежекції повітря з атмосфери за допомогою компресора і газів, що відходять із анаеробного біореактора стадії денітрифікації.

Анаеробні біореактори (Б<sub>2</sub> та Б<sub>3</sub>) батарейного типу складається з послідовно сполучених секцій (неменше 23 кожний), режим руху рідини – самотічний. Секція біореактора є вертикальною трубою  $d = 350$  мм (матеріал – пластмаса), висотою 4,5 м. У кожну секції анаеробного біореактора стадії дефосфотації відбувається автоматичне підведення фосфогіпсу із бункера-дозатора. У верхній частині блоків змонтовані газовідводні колектори, які з'єднані з секціями біореактора.

Під час циркуляції активного мулу в анаеробному біореакторі стадії дефосфотації відбувається його коагуляція разом із частинками фосфогіпсу з утворенням біоактивного матриксу, що дозволяє зменшити втрати

життєздатної біомаси із системи та використовувати автохтонні види без інвазії чужорідних [50]. Також така система дозволяє задіяти низькопотенційне тепло стоків, що описано в [51].

Під час проектування процесів біохімічного очищення стічних вод широко використовується методика, що базується на рівнянні масового балансу ХСК стічних вод за [52]. Але вона не враховує фізико-хімічні властивості мінеральних носіїв, що можуть застосовуватися під час очищення стоків і МО, та синергійний показник сумісного розвитку різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів в одній асоціації. Відповідно ці фактори було враховано та запропоновано здійснювати розрахунок об'єму анаеробного біореактора стадії дефосфатації за формулою, м<sup>3</sup>:

$$V_{\text{БЗ}} = \left( \frac{w_{\text{МО}} \cdot m_{\text{МО}}}{\rho_{\text{МО}} \cdot 100\%} + \frac{m_{\text{ФГ}}}{\rho_{\text{ФГ}}} \right) \cdot \left( \frac{Y_{\text{X/(S+D)}} \cdot (\Delta C_{\text{ХСК}} + \Delta C_{\text{P}})}{\tau \cdot (1 - Y_{\text{X/(S+D)}}) \cdot \sum \mu_{\text{iAM}} \cdot X_{\text{заг}}} \right) \quad (2.2)$$

де  $w_{\text{МО}}$  – вологість МО, %;

$m_{\text{МО}}$  – маса МО, що надходять на стадію дефосфатації, кг;

$m_{\text{ФГ}}$  – маса фосфогіпсу, кг;

$\rho_{\text{МО}}, \rho_{\text{ФГ}}$  – густина МО і фосфогіпсу відповідно, кг/м<sup>3</sup>;

$Y_{\text{X/(S+D)}}$  – економічний коефіцієнт виходу біомаси за комплексним субстратом (ХСК/ФГ);

$\Delta C_{\text{ХСК}}$  – навантаження за ХСК, кг/м<sup>3</sup>;

$\Delta C_{\text{P}}$  – навантаження за фосфатами, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau$  – час перебування на стадії дефосфатації, доба;

$\mu_{\text{iAM}}$  – питома швидкість зростання і-ого виду асоціації мікроорганізмів, доба<sup>-1</sup>;

$X_{\text{заг}}$  – загальна продуктивна біомаса в біореакторі, кг/м<sup>3</sup>.

Показники ефективності очищення у загальній системі біореакторів Б<sub>1</sub>–Б<sub>2</sub>–Б<sub>3</sub> можуть досягти за ХСК – 95,5 %, за фосфатами – 99,5 %, зокрема, під час анаеробних стадій у процесі дефосфатації – не менше ніж 60 % за ХСК та 70 % за сполуками фосфору.

## **2.5 Еколого-економічна оцінка регенерації розчинів шестивалентного хрому**

В результаті проведених розрахунків за рівняннями регресій та проведених експериментальних досліджень були з'ясовані реальні концентрації забруднюючих йонів Cd<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup> в ваннах пасивації. Також були розраховані та знайдені експериментально кількості катодно утворених металів, за одиницю часу, в результаті зміни деяких параметрів процесів. Так за допомогою роботи даних мембранних електрохімічних пристроїв при максимальній густині струму 0,0277 А/см<sup>2</sup> та без застосування примусового перемішування аноліту на катодах утворюється 0,7373 г/год кадмію та 0,2741 г/год цинку при концентраціях їх йонів в ваннах пасивації відповідно 0,2386 моль/л та 0,2081 моль/л. Отже за добу роботи модулів електрохімічних із ванн пасивації вилучаються йони Cd<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup> у вигляді простих речовин металів масами:

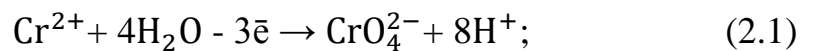
$$m(\text{Cd}) = 0,7373 \text{ г/год} \cdot 24 \text{ год} = 17,695 \text{ г};$$

$$m(\text{Zn}) = 0,2741 \text{ г/год} \cdot 24 \text{ год} = 6,578 \text{ г}.$$

Аналізуючи дані таблиці 5.1 можна стверджувати, що концентрації хромат-аніонів зростають за добу роботи модуля за рахунок анодної реакції 5.6 на 0,6-1,59 г/л. При цьому загальна маса відновлених на анодах хромат-аніонів коливається в межах 90-238,5 г на добу. А вміст загального хрому поступово знижується на 0,3-1,18 г/л, що в середньому становить 0,6 г/л. Нестабільна динаміка зростання концентрації йонів хрому шестивалентного та

нестабільне зниження концентрації загального хрому обумовлена нерівномірним виносом електроліту поверхнею деталей, що в них занурюють для обробки. Відомо, що 1м<sup>2</sup> площі деталі виносить 0,2-0,4 л електроліту [53] в промивні ванни, а звідти і на станцію нейтралізації.

До початку роботи промислових електрохімічних модулів в ваннах пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів на гальванічній ділянці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» ванни 1-2 рази на місяць виходили з ладу, тобто втрачали свої функції. Для відновлення функцій проводили коригування їх складу додаванням реактивів на 1/3, тобто в ванни вносили по 5 кг натрій дихромату та 0,3 кг сульфатної кислоти. Якщо додавання нових порцій реактивів не давало результатів, то вміст ванн на 1/2 частини або повністю зливали на станцію нейтралізації та готували нові розчини відповідно. Заміна розчинів на 1/2 частини чи повністю проводилась 1-2 рази на рік.



Після введення в експлуатацію промислових модулів електрохімічних ванн пасивації гальванічних покриттів стали працювати стабільно та якісно, з ладу не виходили та не спостерігалось погіршення їх функцій. Внаслідок постійного анодного оновлення хромат-аніонів (реакція 2.1) зникла необхідність щомісяця додавати нові порції натрій дихромату та сульфатної кислоти для підкислення розчинів. Так необхідність додати нові порції реагентів виникла лише після 6 місяців роботи електрохімічних приладів завдяки зниженню концентрацій йонів хрому шестивалентного до 20-25 г/л внаслідок виносу з поверхнею деталей в промивні ванни та на станцію нейтралізації. В результаті роботи модулів електрохімічних було знижено навантаження хроматами на станцію нейтралізації в 6 разів. Тобто до застосування модулів електрохімічних потреба в натрій дихроматі становила 5 кг/місяць на кожен ванну пасивації, а в результаті їх застосування склала 0,833 кг/місяць.

Екологічна небезпека технологічного розчину (ЕН) визначається відношенням концентрації забруднюючої речовини в розчині ( $C_0$ ) до гранично допустимої концентрації (ГДК) [54]. Так до застосування модулів електрохімічних в кадмієвих та цинкових ваннах пасивації концентрації йонів  $Cr^{+6}$  коливалися в межах 100-200 г/л, тобто в середньому становили близько 150 г/л. В результаті роботи даних електрохімічних пристроїв робоча концентрація йонів  $Cr^{+6}$  знизилась до 30-50 г/л, що в середньому становить 40 г/л. Згідно з наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.12.2017 № 316 [55], додатку 5 до правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення ГДК(йонів  $Cr^{+6}$ ) = 0,1 г/м<sup>3</sup>, відповідно:

$$ЕН = \frac{C_0}{ГДК}; \quad (2.3)$$

$$ЕН_{б.мод} = \frac{150 \text{ г/л}}{0.1 \text{ г/л}} = 1500$$

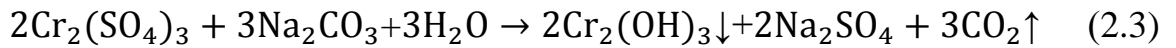
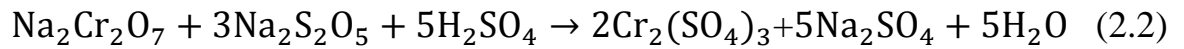
$$ЕН_{з.мод} = \frac{40 \text{ г/л}}{0.1 \text{ г/л}} = 400$$

Таким чином екологічна небезпека технологічних розчинів пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів знизилася в середньому в 3,75 рази. Різниця у використанні натрій дихромату до застосування електрохімічних модулів та при їх використанні в одній ванні становить:

$$\Delta m(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5 \text{ кг/місяць} - 0,833 \text{ кг/місяць} = 4,167 \text{ кг/місяць};$$

Дана різниця показує ефективність використання реагентів в технологічних цілях та затратах на нейтралізацію стічних вод. Так на гальванічній ділянці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» застосовується реагентний метод знешкодження стічних вод гальванічного виробництва. Нейтралізація проходить в 2 етапи. На першому етапі

використовують натрій піросульфит, а на другому етапі - натрій карбонат (кальциновану соду):



Провівши розрахунки за рівнянням реакції знайшли, що для переведення натрій дихромату масою 4,167 кг в йони  $\text{Cr}^{3+}$  необхідно витратити теоретично натрій піросульфит  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  масою 4,533 кг та сульфатну кислоту масою 3,8966 кг. Для переведення утвореного  $\text{Cr}_2(\text{OH})_3$  масою 6,2346 кг у вигляді нерозчинного гідроксиду (реакція 2.3) необхідно витратити теоретично 5,0576 кг соди кальцинованої  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

За даними на січень 2021 року ціни, без урахування ПДВ, на перелічені речовини становлять:

$$\text{Ц}(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 120 \text{ грн/кг};$$

$$\text{Ц}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = 24,75 \text{ грн/кг};$$

$$\text{Ц}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35,18 \text{ грн/кг};$$

$$\text{Ц}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 11,67 \text{ грн/кг}.$$

Загальну вартість реактивів  $V_{\text{реак.}}$ , що беруть участь в реакціях, знаходимо за співвідношенням:

$$\begin{aligned} V_{\text{реак.}} = & (\text{Ц}(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot m(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + \text{Ц}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) \cdot m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) + \\ & + \text{Ц}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{Ц}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3)) \cdot 1,2; \end{aligned} \quad (2.4)$$

де 1,2 коефіцієнт для врахування 20% ПДВ, тоді:

$$V_{\text{реак.}} = (120 \text{ грн/кг} \cdot 4,167 \text{ кг} + 24,75 \text{ грн/кг} \cdot 4,533 \text{ кг} + \\ + 35,18 \text{ грн/кг} \cdot 3,8966 \text{ кг} + 11,67 \text{ грн/кг} \cdot 5,0576 \text{ кг}) \cdot 1,2 = 969,99 \text{ грн.}$$

Отже, в результаті застосування електрохімічного промислового модулю в одній технологічній ванні пасивації за місяць, економія на реактиви, що працюють в даній ванні та їх нейтралізація становить теоретично 969,99 грн.

Також в результаті роботи модуля електрохімічного витрачається електроенергія. При роботі даного електрохімічного пристрою показники напруги та сили постійного струму на джерелі струму мали відповідно показники: 6 В та 1,5 А. Джерело постійного живилось змінним струмом від електромережі змінного струму напругою 220 В. Завдяки затискувальному мультиметру DT-399В було виміряно силу змінного струму, що витрачається на живлення даного джерела постійного струму при роботі модуля електрохімічного, вона становила 1,3 А, отже потужність споживання за співвідношенням 2,11 дорівнює:

$$W = 1,3 \text{ А} \cdot 220 \text{ В} = 286 \text{ Вт/год};$$

За добу роботи модулю витрачається:

$$W_{\text{доб.}} = 286 \text{ В т/год} \cdot 24 \text{ год} = 6864 \text{ Вт} = 6,864 \text{ кВт};$$

За 30 діб, що умовно становить 1 місяць:

$$W_{\text{міс.}} = 6,864 \text{ кВт} \cdot 30 \text{ діб} = 205,92 \text{ кВт/місяць.}$$



Станом на січень 2021 року ціна 1кВт електроенергії для АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» склала  $S_{ел.} = 2,54$  грн/кВт враховуючи доставку. Отже витрати за електроенергію  $S$  на роботу одного модулю за місяць становили:

$$S = W_{міс.} \cdot S_{ел.}; \quad (2.4)$$

$$S = 205,92 \text{ кВт/місяць} \cdot 2,54 \text{ грн/кВт} = 523,04 \text{ грн/місяць};$$

Отже, ефективність роботи  $E$  промислового мембранного електрохімічного пристрою становить різницю між вартістю заощаджених за місяць реактивів  $V_{реак}$  та витратами за електроенергію  $S$  на роботу модулю:

$$E = V_{реак.} - S; \quad (2.5)$$

$$E = 969,99 \text{ грн} - 523,04 \text{ грн/місяць} = 446,95 \text{ грн/місяць}.$$

Ефективність роботи даного приладу розрахована без урахування податку за скидання забруднюючих речовин. Згідно зі Статею 249.5 Податкового кодексу України [56]: сума податку, який справляється за скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти (Пс), обчислюються платниками податків щокварталу виходячи з фактичних обсягів скидів, ставок податку та коригуючих коефіцієнтів за формулою:

$$Пс = \sum (Мл_i \cdot Нп_i \cdot К_{ос}) \quad (2.6)$$

де  $Мл_i$  – обсяг скиду  $i$ -тої забруднюючої речовини за рік, в тонах (т);

$Нп_i$  – ставки податку в поточному році за тонну  $i$ -того виду забруднюючої речовини, у гривнях з копійками;

$K_{oc}$  – коефіцієнт, що дорівнює 1,5 і застосовується у разі скидання забруднюючих речовин у ставки і озера (в іншому випадку коеф. дорівнює 1).

Виходячи із даної формули розрахунку розраховуємо різницю суми місячного податку на яку зменшуються платежі в результаті роботи одного модуля електрохімічного  $\Delta Пс$ :

$$\Delta Пс(\text{кадм.}) = \Delta Мл(\text{Cr}^{3+}) \cdot Нп(\text{Cr}^{3+}) \cdot K_{oc} + \Delta Мл(\text{Cd}^{2+}) \cdot Нп(\text{Cd}^{2+}) \cdot K_{oc}; \quad (2.7)$$

$$\Delta Пс(\text{цинк.}) = \Delta Мл(\text{Cr}^{3+}) \cdot Нп(\text{Cr}^{3+}) \cdot K_{oc} + \Delta Мл(\text{Zn}^{2+}) \cdot Нп(\text{Zn}^{2+}) \cdot K_{oc}; \quad (2.8)$$

Звідки  $\Delta Мл(\text{Cr}^{+6})$  є різницею у використанні натрій дихромату в місяць до використання роботи модулів електрохімічних та в процесі їх використання і дорівнює 4,167 кг або 0,004167 т.. Ставка податку  $Нп(\text{Cr}^{+6})$ , до якої відносяться високотоксичні йони  $\text{Cr}^{+6}$ , за скидання 1т речовин з концентрацією 0,001-0,1мг/л становить 122347,23 грн. Йони  $\text{Cd}^{2+}$  відносять також до високотоксичних, тому  $Нп(\text{Cd}^{2+})=122347,23$  грн. Ставка податку  $Нп(\text{Zn}^{2+})$  становить 21092,69 грн/ т за скидання 1т речовин з концентрацією 0,1-1 мг/л. Різниці обсягів скидів  $\Delta Мл(\text{Cd}^{2+})$  та  $\Delta Мл(\text{Zn}^{2+})$  становлять маси кадмію та цинку, що виділилися на катодах катодних камер за один місяць їх роботи. За січень 2021 року маси кадмію та цинку склали відповідно 457,8 г та 178,08 г. Коефіцієнт  $K_{oc}$  дорівнює 1, оскільки скидів у ставки та озера шкідливих речовин не відбувається, тому:

$$\begin{aligned} \Delta Пс(\text{кадм.}) &= 0,004167 \text{ т} \cdot 122347,23 \text{ грн/т} \cdot 1 + \\ &+ 0,0004578 \text{ т} \cdot 122347,23 \text{ грн/т} \cdot 1 = 565,83 \text{ грн} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Пс(\text{цинк.}) &= 0,004167 \text{ т} \cdot 122347,23 \text{ грн/т} \cdot 1 + \\ &+ 0,00017808 \text{ т} \cdot 21092,69 \text{ грн/т} \cdot 1 = 513,58 \text{ грн} \end{aligned}$$

Отже, щомісячно податок на забруднюючі речовини завдяки економії натрій дихромату зменшується на вище розраховані суми, тому сумарні ефективності  $E_{\text{сум.}}$  роботи модулів електрохімічного у технологічних ваннах пасивації кадмієвого та цинкового гальванічного покриттів відповідно становлять:

$$E_{\text{сум.}} = E + \Delta\Pc; \quad (2.9)$$

$$E_{\text{сум.}}(\text{кадм.}) = E + \Delta\Pc(\text{кадм.}) = 446,95 \text{ грн} + 565,83 \text{ грн} = 1012,78 \text{ грн}$$

$$E_{\text{сум.}}(\text{цинк.}) = E + \Delta\Pc(\text{цинк.}) = 446,95 \text{ грн} + 513,58 \text{ грн} = 960,53 \text{ грн.}$$

За даними 2019 та 2020 років сумарна площа деталей  $S_{\text{заг.}}$ , що покривались кадмієм та цинком на гальванічній дільниці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» становить відповідно 1287,74 м<sup>2</sup> та 604,35 м<sup>2</sup>. Оскільки реакції пасивування кадмієвого чи цинкового покриття відбуваються на його поверхні, то проводимо розрахунки ефективності роботи модулів електрохімічних на одиницю площі поверхні, тобто 1 м<sup>2</sup>. Для цього знаходимо середньомісячну площу деталей  $S_{\text{міс.}}$ , що були покриті кадмієм та цинком:

$$S_{\text{заг.Me}} = \frac{S_{\text{міс.Me}}}{24} \quad (2.10)$$

$$S_{\text{заг.Cd}} = \frac{1287,72 \text{ м}^2}{24} = 53,66 \text{ м}^2;$$

$$S_{\text{заг.Zn}} = \frac{604,35 \text{ м}^2}{24} = 25,18 \text{ м}^2;$$

Знаючи загальну площу покритих кадмієм та цинком деталей протягом 1 місяця  $S_{\text{заг.Me}}$  та сумарні ефективності  $E_{\text{сум.}}$  роботи модулів електрохімічних за

1 місяць знаходимо ефективність роботи  $E_s$  даних модулів на  $1\text{ м}^2$  відповідного гальванічного покриття:

$$E_s = \frac{E_{\text{сум.}}}{S_{\text{міс.}}} \quad (2.11)$$

$$E_{s.\text{Cd}} = \frac{E_{\text{сум.}}(\text{кадм.})}{S_{\text{міс.Cd}}} = \frac{1012,78 \text{ грн}}{53,66 \text{ м}^2} = 18,74 \text{ грн/м}^2;$$

$$E_{s.\text{Zn}} = \frac{E_{\text{сум.}}(\text{цинк.})}{S_{\text{міс.Zn}}} = \frac{960,53 \text{ грн}}{25,18 \text{ м}^2} = 38,15 \text{ грн/м}^2;$$

Проведені практичні підрахунки виходу продуктів мембранного електролізу, різниці споживання натрій дихромату, розрахунки за хімічними рівняннями та розрахунки різниці скидів свідчать, що використання модулів електрохімічних у ваннах пасивації гальванічних покриттів є економічно ефективним. Так, є очевидним, що місячна ефективність промислового електрохімічного пристрою становить близько 1000 грн/місяць та завдяки роботі модулів електрохімічних відбувається здешевлення кадмієвого та цинкового гальванічних покриттів відповідно на 18,74 грн/м<sup>2</sup> та 38,15 грн/м<sup>2</sup>.

## **З ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВПЛИВУ НА ҐРУНТОВИЙ КОМПЛЕКС**

Однією з найважливіших проблем національної безпеки та сталого розвитку кожної держави, в тому числі й України, є підвищення рівня її екологічної безпеки. Обов'язковою умовою екологізації виробництва, зокрема сільськогосподарського, є еволюційний перехід до прогресивної системи біосферозахисного природо- та землекористування, адаптованого до умов навколишнього середовища. На території України впродовж багатьох років діють потужні чинники забруднення довкілля та нераціонального природокористування, що зумовлене багатьма причинами і насамперед тим, що на населення України, яке становить всього 1 % від населення Землі, припадає близько 5 % загальносвітового видобутку і переробки мінеральних ресурсів. Низький рівень екологічності й досконалості технологій переробки мінеральної сировини, зокрема виробництва добрив, та неефективне їх застосування призводить до стрімкого зростання техногенного навантаження на довкілля, що характеризується, насамперед, забрудненням природних компонентів середовища та посиленням процесів деградації ґрунтів.

### **3.1 Технологічна схема виробництва екологічно безпечних органо-мінеральних добрив**

Результати досліджень процесу одержання екологічно безпечних органо-мінеральних добрив на основі гранул карбаміду і покриття на основі амонізованого суперфосфату, дозволяють розробити технологічну схему виробництва даного виду добрив.

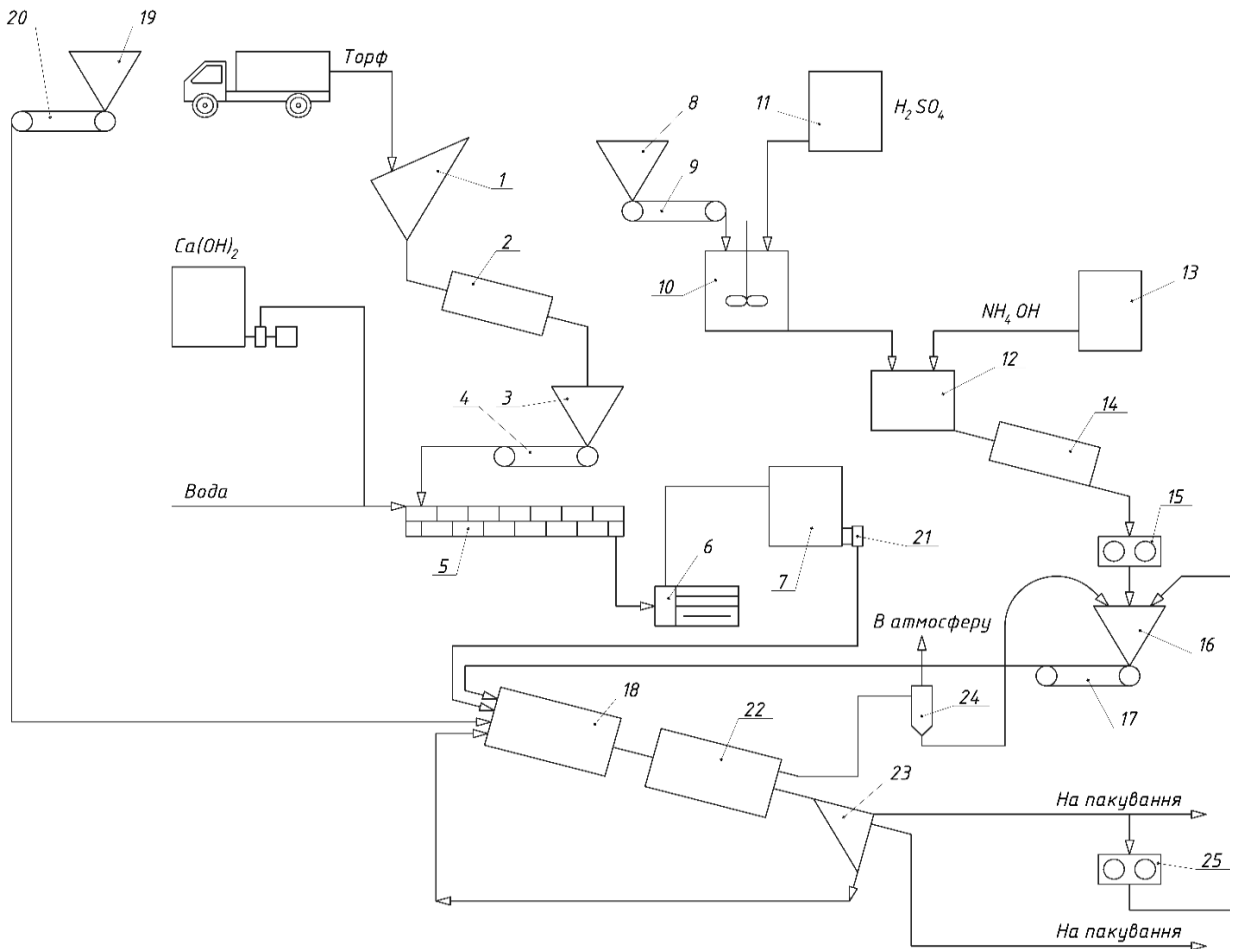
Принципова технологічна схема отримання добрива складається з наступних відділень:

- відділення прийняття і складської підготовки вихідної сировини;
- відділення кислотного розкладання фосфоритового концентрату;

- відділення отримання гуматів;
- відділення нанесення покриття на гранули добрив у грануляторі;
- відділення сушіння та класифікації;
- відділення складування й пакування готової продукції.

На рисунку 3.1 представлена апаратно-технологічна схема установки капсулювання гранул мінеральних добрив фосфатовмісним покриттям.

Пропонована технологія приготування комплексних ОМД реалізується в такий спосіб. Після попереднього очищення торфу (каустобіоліту) від великих включень на грохоті 1 і підсушування в сушарці 2 до вологості 25–30 %, вони подаються з бункера 3 дозатором 4 у змішувач 5, в який подаються також вода і луг  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Отримана суміш направляється в кавітаційний диспергатор 6. У процесі кавітаційного диспергування одночасно відбувається фізико-хімічне розкладання торфу. Отримана за рахунок протікання кавітаційних процесів торфо-водна пастоподібна суспензія інтенсивно розігрівається і перемішується. Кавітаційну обробку торфо-водної суспензії проводять до повного виходу гумінових кислот, який відбувається при температурі оброблюваної суміші 90–95 °С. Потім гумати подаються для приготування суспензії відповідної концентрації для подальшого застосування в ємність 7.



- 1 – грохот; 2, 14 – сушарка; 3, 8, 16, 19 –бункер; 4, 20 – дозатор;  
 5 – змішувач; 6 – кавітаційний диспергатор; 7, 11 – ємність;  
 9, 17 – ваговий дозатор; 10,12 –реактор; 13 – збірник; 15, 25 –дробарка;  
 18 – гранулятор; 21 – насос-дозатор; 22 – сушильний барабан;  
 23 –класифікатор; 24 – циклон

Рисунок 3.1 – Апаратно-технологічна схема установки капсулювання гранул мінеральних добрив фосфатовмісним покриттям [57]

Для одержання суперфосфатного порошку фосфорит із бункера 8 ваговим дозатором 9 подається на стадію розкладання в реактор 10.

Одночасно з цим відбувається подача з ємності 11 сульфатної кислоти в реактор 10. При постійному перемішуванні в реакторі відбувається розкладання фосфориту. Після завершення процесу розкладання суміш перетікає в реактор 12. У цьому реакторі суміш нейтралізується амоніачною водою, яка подається зі збірника 13, а потім висушується в сушарці 14 і подрібнюється дробаркою 15. Порошкоподібний продукт направляється в бункер 16 і далі на стадію нанесення покриття через ваговий дозатор 17 в гранулятор 18. У грануляторі 18, на шар гранул карбаміду, який поданий дозатором 20 з бункера 19, розпорошується суспензія гумату кальцію, яка подається насосом-дозатором 21 з ємності 7, у певному співвідношенні з порошкоподібним амонізованим суперфосфатом від дозатора 17. На гранули карбаміду, які зволожені суспензією луку, налипають частинки порошку амонізованого суперфосфату і, таким чином, відбувається формування покриття на поверхні гранул. Отримані гранули з покриттям направляються в сушильний барабан 22 для подальшої сушки. Із сушильного барабана 22 гранули надходять у класифікатор 23, потім товарна фракція капсульованого продукту направляється на склад. Із класифікатора 23 дрібні гранули добрива повертаються в гранулятор 16 як ретур. Запилене повітря з сушильного барабана 22 надходить в циклон 24, з якого знепилене повітря подається у систему абсорбції і викидається в атмосферу. Частинки пилу з циклону 24 направляються в бункер 16. Сформовані гранули, які мають розмір більший, ніж товарна фракція карбаміду, направляються на склад для реалізації у вигляді капсульованих макрогранул або частково через дробарку 25 і далі в бункер 16 як ретур.

На основі експериментальних даних з розкладання фосфат-глауконітового концентрату і формування оболонки на гранулах азотних добрив виконаний розрахунок матеріального балансу на 1 т готового продукту.



### **3.2 Екологічні аспекти виробництва екологічно безпечних організо-мінеральних добрив**

Кожне виробництво мінеральних добрив характеризується сталими пилогазовими викидами, які є хімічними забруднювачами ґрунтового шару. Тому їх ідентифікація та розробка заходів зі зниження техногенного навантаження на довкілля потребують створення засад екобезпечного виробництва.

Порівняльний аналіз технологічних схем одержання традиційних та розроблених ОМД доцільно виконати на базі технологічної схеми одержання амонізованого гранульованого суперфосфату виробництва ПАТ «Сумхімпром».

Метод виробництва: кислотне розкладання фосфатної сировини сульфатною кислотою з наступною нейтралізацією надлишкової вільної кислоти в пульпі амоніаком, гранулюванням і сушінням пульпи в сушильному грануляційному барабані [58].

На виробництві амонізованого суперфосфату всі джерела викидів шкідливих речовин в атмосферу обладнані очисними установками. При цьому щорічні проектні норми утворення газоподібних відходів на одиницю природи добрива представлені в таблиці 3.2.

Аналіз питомої кількості всіх джерел викидів виробництва амонізованого суперфосфату показує, що викиди з систем абсорбції операційного відділення складають майже 92 %.

Очищені гази систем абсорбції від реакторів, апаратів СГБ, повітря з холодильників «КС», місць пересипання цього відділення можуть містити в собі такі гази:

- амоніак із масовою концентрацією не більше 194,16 мг/м<sup>3</sup>;
- флуор та його сполуки (у перерахунку на флуор) не більше 5 мг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 3.2 – Щорічні норми утворення газоподібних відходів виробництва амонізованого суперфосфату

Назва відходу. Стадія утворення	Норма утворення відходу, м <sup>3</sup> /т	Напрямок використання
Пил фосфориту масовою концентрацією до 50 мг/м <sup>3</sup> . Очищене повітря систем аспірації обладнання на стадії розвантаження і прийому фосфориту	292	В атмосферу
Пил фосфориту масовою концентрацією до 50 мг/м <sup>3</sup> . Очищене повітря систем пневмотранспорту на стадії транспортування фосфориту силосного складу сировини	105	
Пил фосфориту масовою концентрацією до 50 мг/м <sup>3</sup> . Очищене повітря систем пневмотранспорту на стадії транспортування фосфориту операційного відділення	288	
Очищені гази систем абсорбції від реакторів, апаратів СГБ, повітря з холодильників «КС», місць пересипання операційного відділення.	10000	
Пил мінерального добрива масовою концентрацією до 50 мг/м <sup>3</sup> . Очищене повітря систем аспірації обладнання складу готового продукту та на вузлі фасування готового продукту.	216	

Також, у відповідності до звіту з інвентаризації викидів забруднюючих речовин ПАТ «Сумхімпром», з операційного відділення від спалювання природного газу в топках перед апаратами СГБ викидаються в атмосферу окиси NO<sub>x</sub> (в перерахунку на NO<sub>2</sub>) у кількості 1,533 кг/год[59].

Значна кількість викидів відділення гранулювання, сушіння, класифікації та охолодження готового продукту обумовлена необхідністю висушування пульпи амонізованого суперфосфату, що подається в гранулятор СГБ, яка має вологість не менше 36 %. Для оцінки зниження

кількості викидів при виробництві нового виду добрив приймаємо допущення щодо залежності кількості викидів газів системи абсорбції і вологості пульпи. При виробництві азотно-фосфорного капсульованого добрива шляхом нанесення порошкоподібного суперфосфату на гранули карбаміду способом агломерації вологість шихти складає 10 %. Зменшення вологості шихти з 36 % до 10 % потребує зменшення кількості природного газу для сушіння грануляту, а, відповідно, і кількості викидів відділення гранулювання, сушіння, класифікації та охолодження готового продукту, яке можна оцінити з 10000 м<sup>3</sup>/т до 2780 м<sup>3</sup>/т, пропорційно зменшенню вологості шихти на сушку, тобто майже в 4 рази [60].

Впровадження у виробництво капсульованих орґано-мінеральних добрив шляхом нанесення борошна суперфосфату на гранули карбаміду дозволяє очікувати суттєве зменшення викидів у атмосферу газів із системи абсорбції.

### **3.3 Еколого-синерґетичні перетворення в процесі стимулювання природних захисних механізмів ґрунтового комплексу з використанням біокомпозиту на основі мулових осадів та фосфогіпсу**

Обґрунтовано доцільність використання фосфогіпсу як мінерального субстрату для розвитку асоціації мікроорґанізмів-деструкторів органічної речовини МО та стічних вод в анаеробних умовах та використання продукту оброблення як екологічно безпечного композиційного матеріалу в технологіях очищення і відновлення ґрунтів.

У результаті рентгендіфрактометричного аналізу спектру компонентів біокомпозита була отримана інформація про форми знаходження металів у них та визначений їх розподіл за мінеральними фазами. На стадії анаеробної деструкції в умовах дисиміляційної сульфатредукції утворюється складна сульфідна фракція, що хімічно

зв'язує у своїй структурі ВМ та нівелює можливість їх включення у природний кругообіг речовин. Було визначено основні компоненти мінеральної складової біокомпозиту, серед яких можна виділити: кварц –  $\text{SiO}_2$ ; гідроксид калію (потазіум гідроксид) –  $\text{KOH}$  і потазіум гідроген фосфат гідрат –  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; брушит –  $\text{CaPO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ці сполуки мають активні центри сорбції металів в іонно-обмінних реакціях; кальцид –  $\text{CaCO}_3$ ; сульфат амонію (маскагніт); складна сульфідна фракція. Необхідно зауважити, що присутній процес агрегації мулової фракції з компонентами фосфогіпсу трансформованими в процесі біосульфурізації.

У процесі анаеробної стабілізації відбуваються еколого-синергетичні перетворення компонентів орґано-мінеральної суміші МО та фосфогіпсу, які характерні для структурних змін агрегатів ґрунтового комплексу в процесі автокаталітичного регулювання буферних властивостей, та які можна використовувати для біохімічного зв'язування забруднюючих речовин у ґрунті (рис. 3.1).

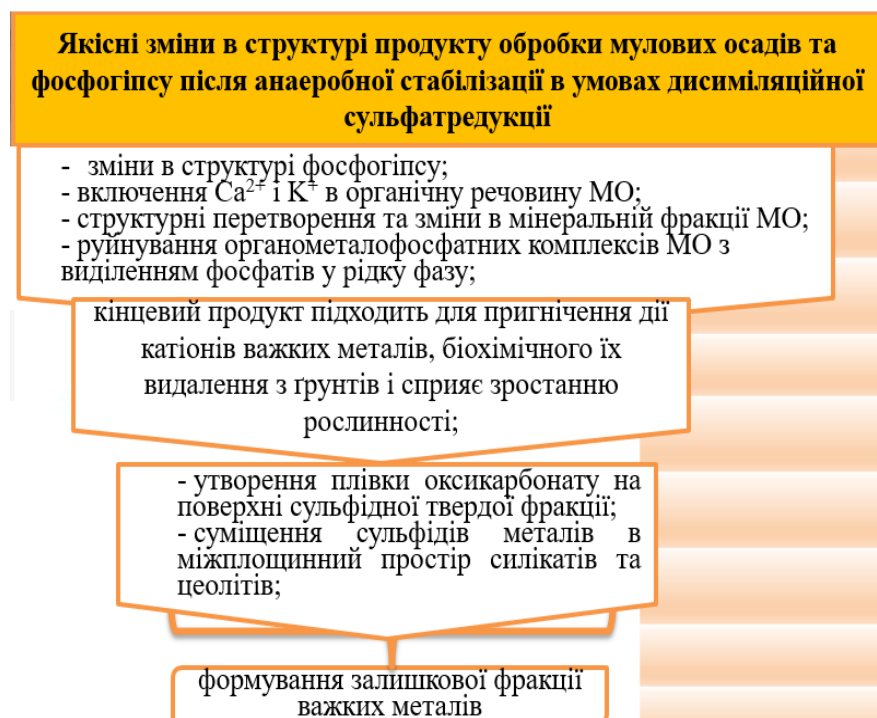
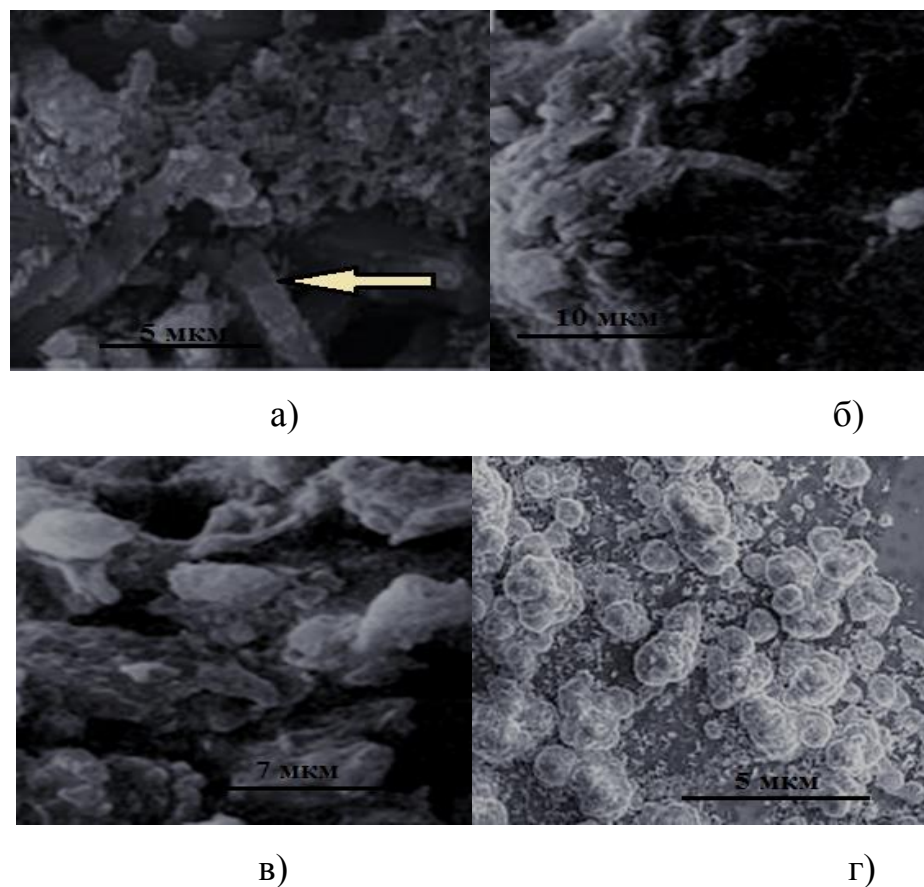


Рисунок 3.1 – Блок-схема еколого-синергетичних закономірностей в біохімічних перетвореннях біокомпозиту [61]

На рисунку 3.2 наведено результати дослідження структури біокомпозиту, що проводилися за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора растрового електронного РЕММА-102 (ВАТ «СЕЛМІ», Суми, Україна).

Мікроскопування агрегатів біогенного композиту показало, що органічна речовина в цих асоціаціях є нерівномірно розподіленою плівкою з невеликими органічними молекулами, найчастіше складається з «бульбашок» розміром з колоїдну частина органічних компонентів (рис. 3.2, г).



а) – селективна фіксація, зб. 5 мкм; б) – агрегація, зб. 10 мкм (стрілкою показано кристали піриту); в) – осадження, зб. 7 мкм; г) – біосорбція, зб. 5 мкм

Рисунок 3.2 – Скануючі електронні мікрофотографії структури біокомпозиту

Для об'єднання найбільш важливих захисних механізмів ґрунтового комплексу побудовано точкову діаграму, що наведено на рисунку 3.3 [61].

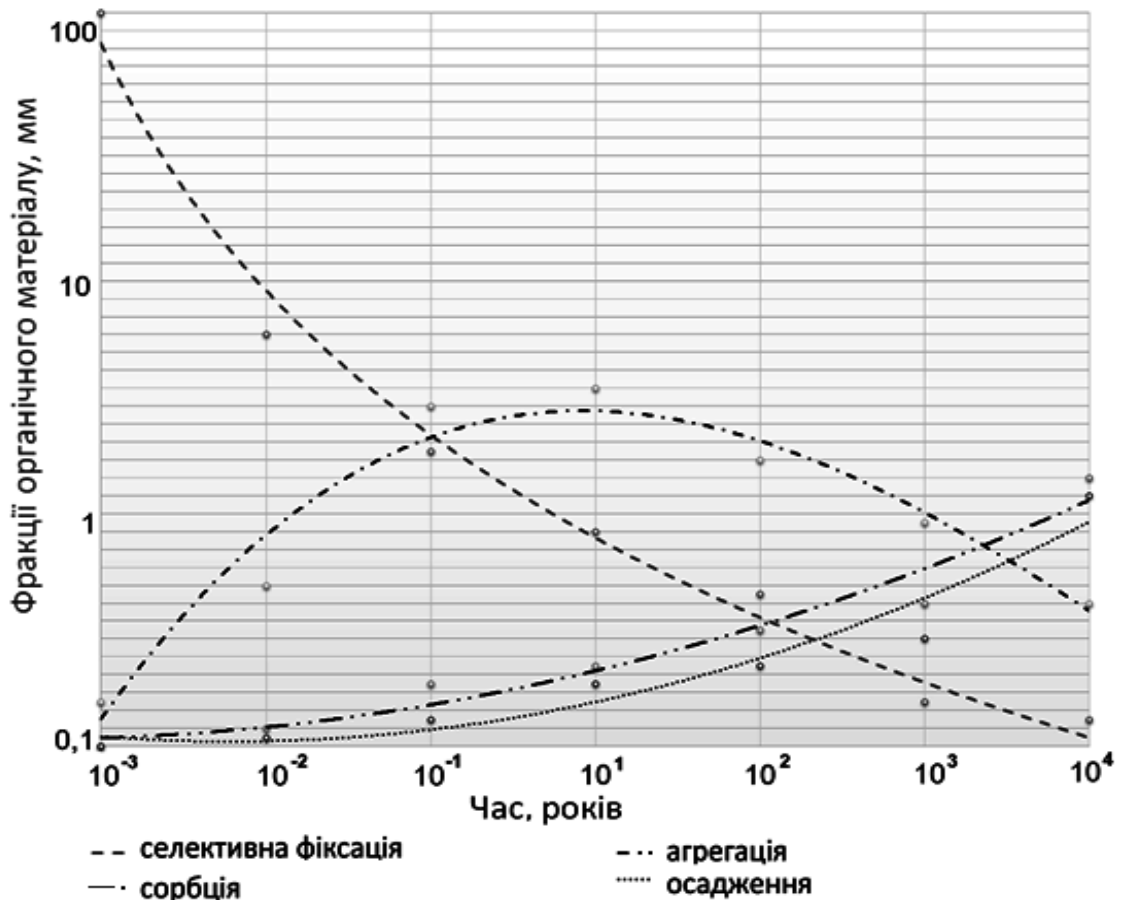


Рисунок 3.3 – Графічне відображення залежності між послідовністю накладення різних захисних механізмів та фракціями органічної речовини ґрунтового комплексу [62]

Ця діаграма не намагається кількісно оцінити всі захисні механізми і шляхи збереження органічної речовини ґрунтового комплексу, а радше графічно демонструє еколого-синергетичні засади перетворень органічної речовини, збереженої в різних часових масштабах, що проходить через послідовні накладення різних механізмів захисту і їх можна стимулювати за рахунок внесення біокомпозита.

Необхідно зауважити, що насичення киснем порового простору мінімізує час перебування на більш ранніх стадіях агрегування органічної речовини, в той час як видалення кисню із системи уповільнює наростання процесу асоціації мінеральних і органічних речовин, в результаті чого залишаються вищі концентрації органічної речовини в агрегатах.

Докази цього кисневого ефекту можна побачити в потоках захоронень і типах органічної речовини в різних режимах осадження, що проілюстровано в ряді робіт геологічного спрямування і ми дослідили закономірності розподілу в [256]. Відповідно була побудована точкова діаграма з графічним зазначенням виду функцій в програмному пакеті Microsoft Excel.

Здійснимо екстраполяцію просторово-часових змін захисних механізмів ґрунту за дії біокомпозита. Так, якщо взяти зміну вихідного фракційного складу органічної речовини ґрунту як функцію тривалості впливу кисню, то можливо проаналізувати процеси агрегації органічної речовини ґрунту та біокомпозита за зміни мікробної кінетики ґрунтового біому. Коли час деградації незначний (від декількох днів до декількох років), переважна частина органічної речовини зберігається в початковому стані за допомогою селективного збереження (наприклад, чутливості до кисню і природних повільних констант розпаду), з подальшою агрегацією, в якій і виявляється основний захисний механізм із «підключенням» біокомпозиту для стимулювання протекторної функції, що виявляється у фізико-хімічних і біохімічних процесах зв'язування токсичних сполук у нерозчинній формі на принципах самоорганізації та автокаталізу (рис. 3.1). За тривалого окиснення органіки зростає відносна важливість процесу сорбції, зокрема біосорбції токсичних компонентів. Необхідно зауважити, що оклюзія в біомінералах і співосадження з мінералами оксиду заліза може бути важливим захисним механізмом у довготривалих масштабах і на цьому етапі відбувається формування стійких комплексних сполук ВМ з

виведенням їх із біохімічного циклу міграції в довкіллі [62], [63] – [67], [68], [69].

### **3.4 ОБҐРУНТУВАННЯ БІОХІМІЧНОЇ ТРАНСФОРМАЦІЇ СКЛАДНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СПОЛУК ЗА ДОПОМОГОЮ ГІБРИДНОГО БІОПРЕПАРАТУ НОВОГО ПОКОЛІННЯ**

Біопрепарати для біодеструкції нафтових забруднень пропонуються з зовнішнім покриттям із біодеградуючої полімерної плівки, біомасою мікроорганізмів ліофілізованої форми і мінеральної підкладки на основі фосфогіпсу. Структурні особливості такого гібридного біопрепарату в гранульованій формі проявляють властивості контрольованого вивільнення мікроелементів і зменшують період адаптації консорціуму мікроорганізмів-деструкторів при попаданні в нафтовий розлив. Надалі після утилізації складних вуглецевих з'єднань відбувається накопичення біомаси мікроорганізмів-деструкторів, яка може стати гарним джерелом поживних речовин для морської аквакультури.

Хоча очікується, що стратегія повторного використання поживних речовин стане інструментом для боротьби з особливо дифузними джерелами, важливо також шукати можливості в існуючих точкових джерелах, особливо в тих випадках, коли результати можуть бути досягнуті швидко і економічно ефективно. Фосфогіпс містить корисні елементи (Ca, S, P, Mg, K, Na, мікроелементи), а біополімерна плівка містить органічні сполуки вуглецю для зростання необхідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів-деструкторів нафти. Загальна схема гібридного біопрепарату представлена на рисунку 3.4.



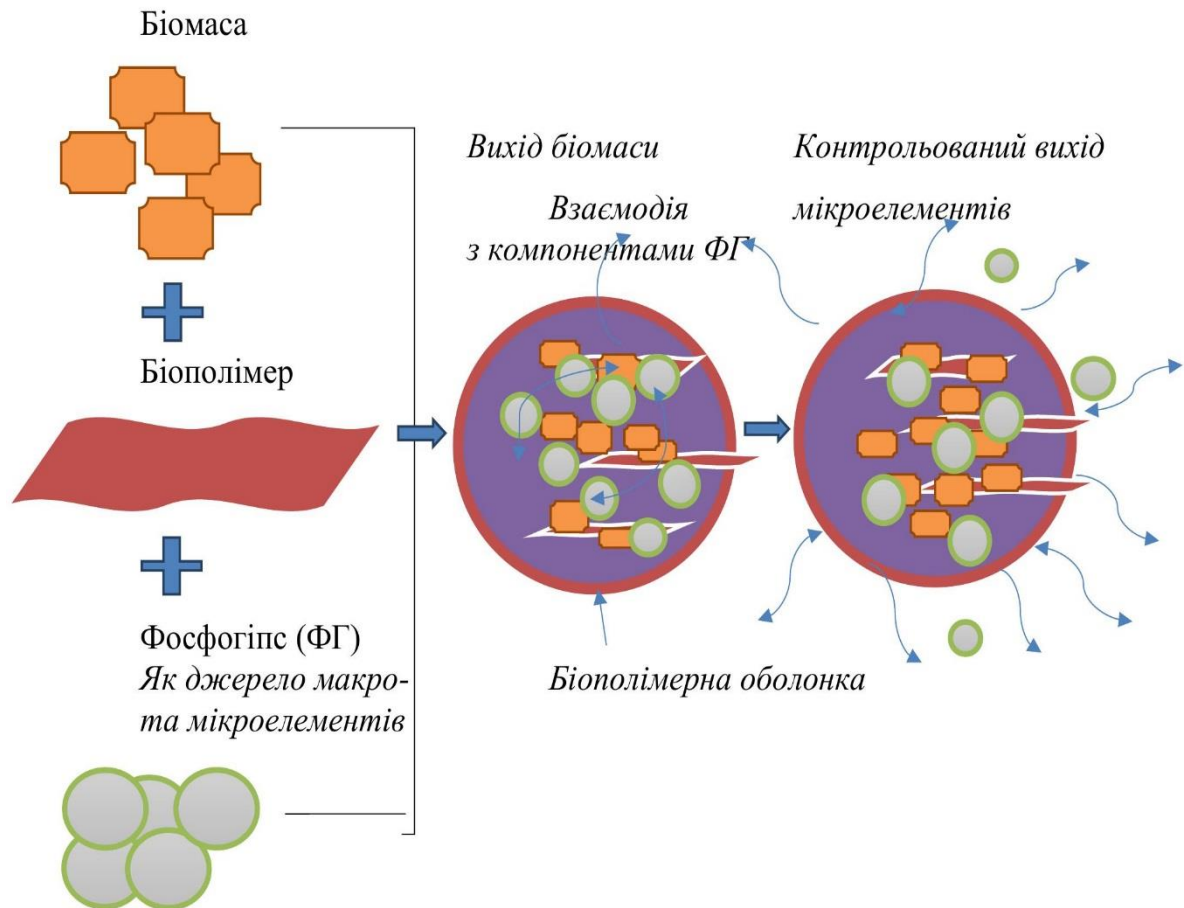


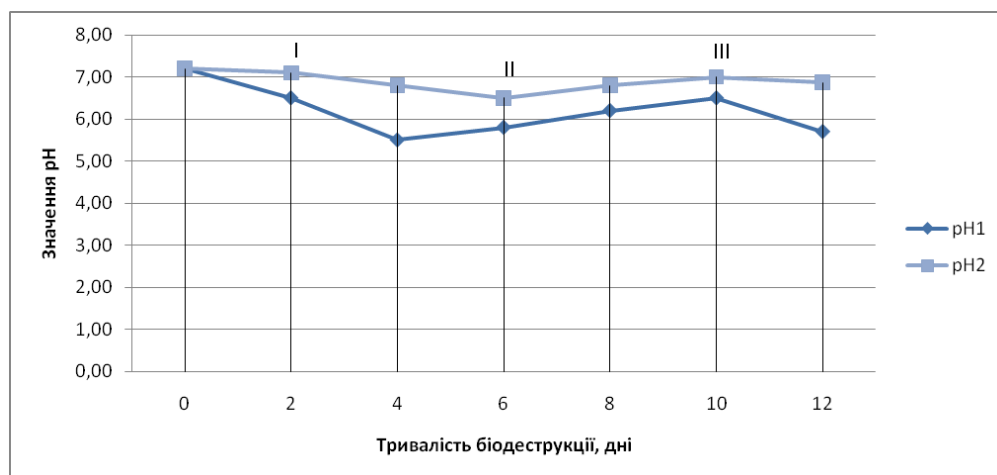
Рисунок 3.4 – Загальна схема гібридного біопрепарату

При виході біомаса взаємодіє з нафтою, відбувається конверсія складних вуглеводнів до простих сполук. При цьому важлива наявність макро- і мікроелементів корисних для метаболічної активності мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів та їх пролонгуюча дія, що сприяє повній конверсії нафтового забруднення до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Відбувається контрольований поступовий вихід компонентів фосфогіпсу, що сприяє формуванню стійкої біоплівки на поверхні нафтового забруднення та інтенсифікації процесів біодеструкції.

*Обговорення результатів.* Зміна рН і газоутворення. Відзначимо, що газоутворення анаеробними культурами як зміна рН, є важливим показником для аналізу глибини деградації циклічних з'єднань анаеробними асоціаціями мікроорганізмів. Стале перетворення і

використання органічних кислот є суттєвими, адже у міру накопичення цих кислот або зменшення рН може призвести до гальмування процесів як метаногенезу, так і сульфідогенезу.

Дослідження проводили у двох варіантах (для метаногенної та сульфідогенної спільнот мікроорганізмів), результати яких наведені на рисунках 3.5–3.8.



рН1 – для метаногенів спільноти (варіант 1);

рН2 – для сульфідогенної спільноти (варіант 2)

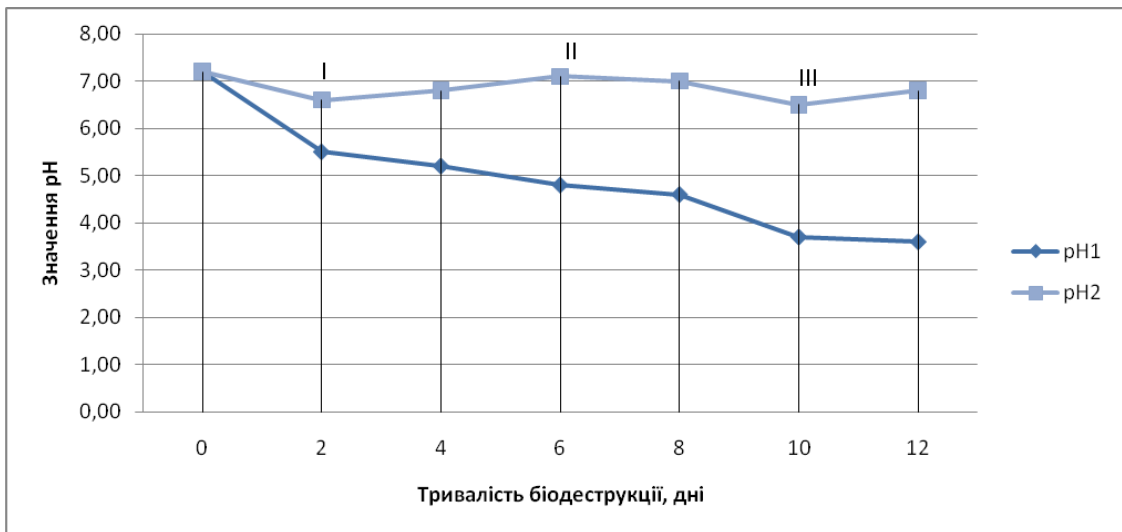
Рисунок 3.5 – Динаміка зміни рН мікробіологічних систем при додаванні в середовище нафтової плівки в концентрації 600 мг/л

Варіант 1. Мікробна асоціація стабільно працювала при концентрації нафтового забруднення 600 мг/л. При збільшенні концентрації  $C_6H_5OH$  спостерігалось закиснення культури з подальшим припиненням газоутворення, про що свідчила відсутність процесу барботування води в посудині (2). Зростання ацетилкластичних мікроорганізмів супроводжувалося різким закисненням культури на 2,5 од. в перші 2–4 доби (зона I), ймовірно обумовленим гідролізом субстрату і виділенням ацетату, в подальшому на 6–8 добу крива рН стабілізувалася (зона II) і на 8–12 добу сталося незначне падіння значень рН на 0,8 од. (Зона III). Інгібуючий вплив  $C_6H_5OH$  настав при внесенні його в концентрації 1000 мг/л: зона I

збільшилася, що свідчило про життєдіяльність первинних анаеробів, але подальша трансформація високомолекулярних сполук органічних кислот, що утворюються в процесі часткового розкладання вуглеводневих сполук, інгібувала, про що свідчить значне падіння рН на 4,0 од. на 10 добу. При внесенні нафтового забруднення в концентрації 1300 мг токсичний ефект був настільки сильним для сформованої в біореакторі анаеробної спільноти, що при візуальному спостереженні протягом усього експерименту був відсутній процес барботування води в посудині (2), що свідчило про мале газоутворення і інгібування нафтового забруднення ферментною активністю мікроорганізмів. Подальше збільшення дози нафтового забруднення не проводилося. Відзначимо, що запаху сірководню в системі не було в жодній серії дослідів Варіанта 1.

Варіант 2. Зазначалося первинне зниження рН (зона I) на 2–4 добу, з подальшою його стабілізацією на 8 добу (зона II), в більшості випадків реакція середовища відхилялася в межах 0,5 од. в сторону залуження, внаслідок чого на 8–12 добу (зона III) рН склав 6,7–6,8. Активне газовиділення спостерігалось при 600 і 1000 мг/л, при концентрації нафтового забруднення 1300 мг/л газовиділення було періодичним, процес барботування води в посудині (2) виникав при механічному перемішуванні субстрату в біореакторі. У серії дослідів Варіанта 2 при відкритті судини (2) відчувався запах сірководню. Відзначимо, що дослідження кількісного і якісного складу газової фази не проводилося. Таким чином, деградація ароматичної сполуки не супроводжувалася значною зміною рН середовища. Це свідчить про стабільну роботу сульфідогенної спільноти, ефективному видаленні  $H_2$  з мікробної системи СВБ з утворенням сірководню, що веде до підвищення значень рН, а також підтверджує можливість зростання на складному для біодеградації органічному субстраті. При внесенні концентрації нафтового забруднення 1400 мг/л

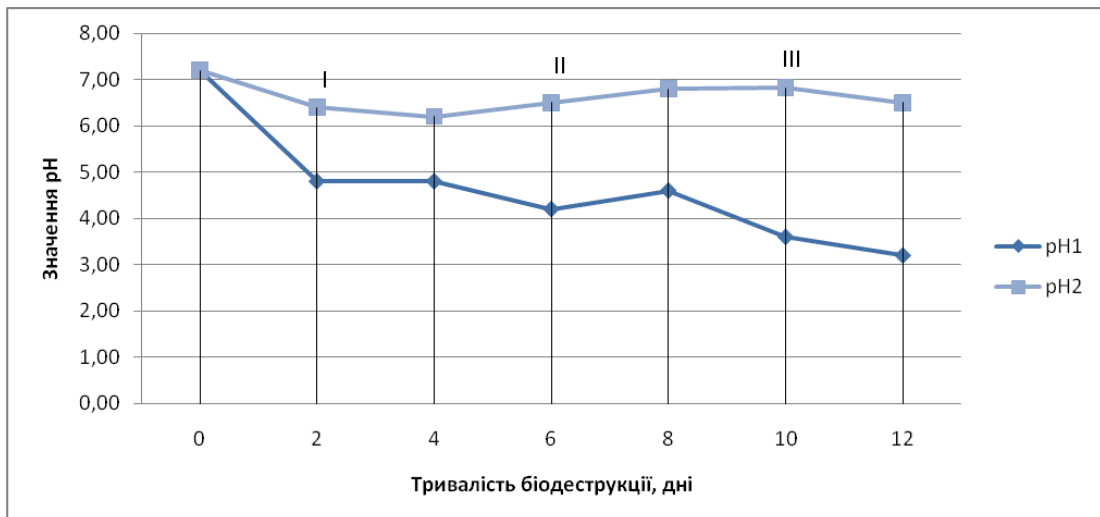
візуально газоутворення не відзначалося, рН середовища в перші 4 доби знизився на 3 од. і в подальшому не підвищувався, на 12 добу склав 3,7.



рН1 – для метаногенів спільноти (варіант 1);

рН2 – для сульфідогенної спільноти (варіант 2)

Рисунок 3.6 – Динаміка зміни рН мікробіологічних систем при додаванні в середовище нафтової плівки в концентрації 1000 мг/л



рН1 – для метаногенів спільноти (варіант 1);

рН2 – для сульфідогенної спільноти (варіант 2)

Рисунок 3.7 – Динаміка зміни рН мікробіологічних систем при додаванні в середовище нафтової плівки в концентрації 1300 мг/л

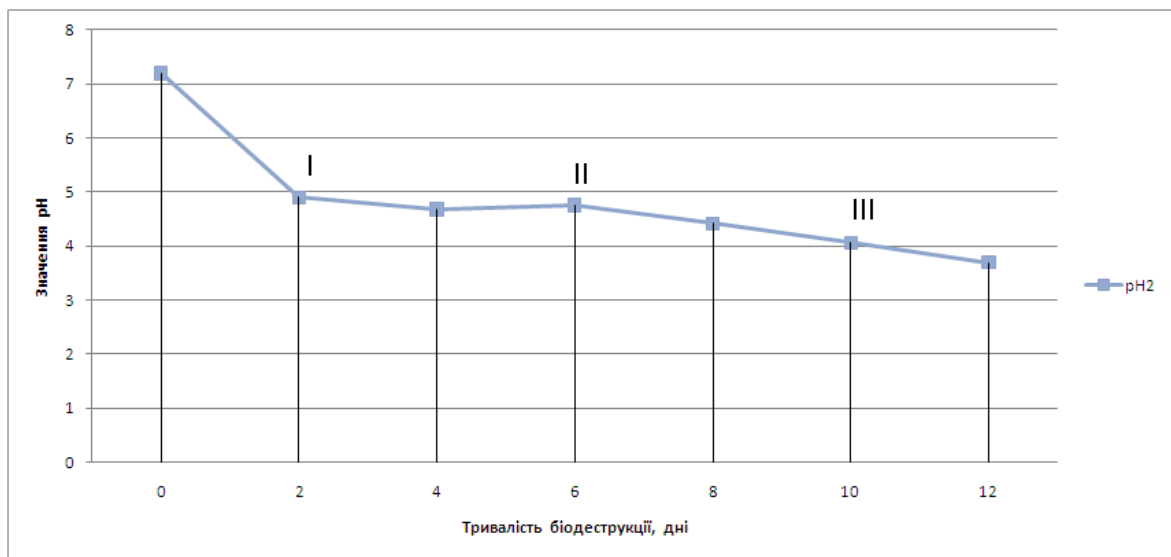


Рисунок 3.8 – Динаміка зміни рН мікробіологічних систем при додаванні в середовище нафтової плівки в концентрації 1400 мг/л: рН2 – для сульфідогенної спільноти (варіант 2)

Спосіб отримання гранульованого гібридного біопрепарату, що містить іммобілізовані мікроорганізми-деструктори складних вуглеводнів нафти, який включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у 6–8 % розчині альгінату натрію масовою часткою 4–7, до якого додають фосфогіпс на рівні 10–11 масових часток та біополімер на основі рослинних відходів масовою часткою 7–10. Гранулювання здійснюють в обертовому тарільчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з мінеральною добавкою фосфогіпсу та біополімером, при швидкості обертання тарілки 75–80 об/хв. і часі гранулювання 15–30 хвилин, та отримують гранули, які додатково покривають біополімерною плівкою. Гранули отримують діаметром 5–6,95 мм.

При цьому концентрація суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи забезпечується не менше 10 12 КУО/г гранул [70].

## ВИСНОВКИ

1.1. Розроблено математичну модель процесу забруднення повітря легкими і важкими домішками з урахуванням їх випадіння на підсталаючу поверхню і повторного занесення потоками повітря, що виникають під час руху автотранспорту. Модель передбачає визначення середньої концентрації газоподібних домішок та важких частинок і враховує дифузійні процеси в приземному шарі повітря, що визначаються рухом АТЗ. Для перевірки адекватності розробленої моделі здійснено розрахункове та експериментальне (за допомогою газоаналізатора Draeger Pac 7000) визначення концентрації сульфур діоксиду в атмосферному повітрі на різній відстані від дороги. Показано, що розбіжність теоретичних розрахунків та результатів інструментального вимірювання становить 15 %, що є допустимим рівнем.

Розроблено математичну модель розчинності ЗР у дощових стоках та їх подальшої міграції у ґрунті з урахуванням виду ЗР, типу ґрунту та інтенсивності атмосферних опадів. Одержано аналітичні залежності, що дозволяють прогнозувати забруднення екосистем придорожної смуги шляхом змивання осілих ЗР із поверхні дороги атмосферними опадами. Розрахунковим шляхом визначено зміну концентрації сульфур діоксиду в дощовій воді на поверхні ґрунту залежно від тривалості дощу. Концентрація  $\text{SO}_2$  на поверхні утвореної водної плівки (1 мм) набуває найвищого значення 16,4 мг/мл вже через 20 с після початку дощу (за інтенсивності опадів 0,36 м3/год) і потім спадає і залишається на рівні 9,32 мг/л (через 10 хвилин після початку дощу). На глибині калюжі, що утворилася на поверхні ґрунту під час дощу, в 1 см концентрація сульфур діоксиду на порядок нижча і змінюється від 0,0178 мг/мл у перші 10 с дощу, набуваючи максимального значення 2,676 мг/мл через 1 хвилину. Через 10 хвилин після початку дощу за рахунок притоку опадів концентрація  $\text{SO}_2$  на глибині 1 см знижується до 1,45 мг/мл. Розроблена модель перевірена на адекватність експериментальним визначенням концентрації сульфат-іонів у воді під час дощу (з використанням методу

титрометрії за допомогою тест-набору VisocolorEco Сульфати). Розбіжність результатів розрахунку та експериментальних даних не перевищує 15 %.

За одержаними аналітичними залежностями здійснено візуалізацію процесів поширення забруднюючих речовин від вантажного автомобіля у придорожні екосистеми, яка показала, що за відсутності вітру шкідливі речовини поширюються на відстань 110 м за віссю дороги, а вбік від дороги основна їх частина осідає в межах 30 м.

Удосконалена модель розрахунку кількості викидів від АТЗ з урахуванням транспортно-експлуатаційних показників дороги. У розрахунках запропоновано використання режимно-технічного коефіцієнта  $K_r$ , який враховує такі показники, що впливають на кількість викидів, як опір АТЗ потоку повітря, дорожні умови (поздовжній профіль і ширину дороги, тип і стан дорожнього покриття, нерівності, повороти), технічний стан автотранспорту (термін експлуатації, тип двигуна і палива, надійність двигуна, маса та вантажопідйомність, форма кузова, стан ходової частини), щільність потоку, режим руху, атмосферно-кліматичні умови (температура повітря, барометричний тиск, вологість, опади, видимість), рівень експлуатації автомобіля (кваліфікація і дисципліна водія).

1.2 Розроблено принципову технологічну схему утилізації відвального фосфогіпсу з рециклінгом матеріальних потоків, що забезпечує формування нового напрямку його використання в технологіях захисту атмосферного повітря завдяки екологічно-безпечній технології обробки фосфогіпсу з отриманням корисних продуктів.

Розроблено аеробні установки для біохімічного очищення газових потоків від сполук сірки з використанням завантаження з фосфогіпсу, що дозволяють забезпечити:

– розширення можливостей утилізації фосфогіпсу як мінеральної основи біохімічних процесів у технологіях захисту атмосферного повітря;

– проведення процесу очищення газових потоків в ацидофільному режимі без підведення додаткових поживних речовин для стимулювання росту бактеріальної маси;

– високоякісне очищення газів із високим вмістом сполук сірки (зокрема сірководню понад 10 % від об'єму газу).

Отримано вторинний продукт утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту атмосферного повітря у вигляді орґано-мінеральної сполуки – біосірки, яку запропоновано використовувати в сільському господарстві як компонент легкорозчинних ґрунтових добрив чи позакореневого підживлення з додатковою м'якою фунгіцидною дією.

1.3 Проведено дослідження утилізації відхідних газів за деструкції палива на об'єктах теплоенергетики. Сформовано механізм зв'язування азотних та сірчистих сполук у зоні деструкції палива. Запропоновано режим роботи пристроїв об'єктів теплоенергетики з повною утилізацією техногенних газів.

1.4 Математично доведено негативний вплив дрібнодисперсного пилу в атмосферному повітрі на стан здоров'я людини. Отримані коефіцієнти детермінації дозволяють стверджувати, що викиди дрібнодисперсного пилу є однією із головних причин розвитку хвороб системи кровообігу у людини. Серед видів пилу який надходить в атмосферне повітря від антропогенних джерел викидів, найбільш небезпечним видом пилу для людини є пил, що містить тверді частинки розміром від 2,5 до 10 мкм.

У роботі розглянуто фізичну та математичну картину взаємодії пилогазового потоку з парорідинною сумішшю – конденсаційний механізм укрупнення аерозольних часток в апараті.

Розглянуто механізм утворення і математичний опис вихрового потоку під час проходження циліндричних елементів, які реалізують коагуляційний механізм зростання аерозольних частинок в апараті.

Зроблено висновок про можливість використання апаратів з РПН для комплексної очистки пилогазових викидів промислових виробництв.



2.1 Оцінка існуючого стану водойми-охолоджувача ТЕЦ (на прикладі природної водойми озера Лиман Зміївський район, Харківської області) за розробленою методикою і аналіз отриманих результатів дозволили виявити основні етапи евтрофікації водойми; довести, що водогосподарський, гідрохімічний і тепловий баланси водойми під впливом ТЕЦ зазнали значних змін; розробити план заходів щодо стабілізації і відновлення водойми без скорочення вироблення електроенергії; результати досліджень були використані при розробці проекту нормативів допустимих впливів на водойму-охолоджувач діючої ТЕЦ.

2.2. Виробниче впровадження методів обґрунтування та впровадження комбінованих установок видалення із водних розчинів забруднювачів на ВАТ «Пінський м'ясокомбінат» (відхилення критерію енергоефективності від нуля  $\pm 9,6 \%$ ) та ТОВ «БІТ-Сплав» (відхилення критерію енергоефективності від нуля  $\pm 3,4 \%$ ) дали змогу виконати екологічні вимоги щодо якості стічних вод підприємств та впровадити ресурсозберігальні схеми водоскиду.

Із врахування якості функціонування очисних споруд встановлено, що водойми, куди здійснюють скид такі об'єкти перебувають у стані «під ризиком» (для м'ясопереробки значення індикатора –  $73,8 \text{ м}^3/\text{с}$ , малої металургії –  $16,3 \text{ м}^3/\text{с}$ ). Корегування режимів обладнання водоочищення згідно із завданням зменшення такого тиску дало змогу значно зменшити негативний вплив на водні об'єкти, що засвідчили покращення значень індикатора: для м'ясопереробки –  $2,7 \text{ м}^3/\text{с}$ , малої металургії –  $1,1 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Удосконалена концепція постановки інтегрованих цілей досягнення ресурсоефективного водозабезпечення згідно з міжнародними системами оцінки якості управління підприємствами створює передумови для отримання сертифікату ISO 14001 і відповідно: зниження фінансових витрат внаслідок економії природних ресурсів і зменшення штрафних санкцій; домогтися зростання прибутку, завдяки реалізації повторного використання водних ресурсів.

2.3. У результаті проведених досліджень теоретично обґрунтована та

практично підтверджена можливість використання в якості матеріалів для улаштування захисних екранів місць складування ЗШВ місцевих глинистих матеріалів, які мають виокі сорбційні здатності стосовно важких металів.

Експериментально підібрані оптимальні параметри процесу сорбції іонів нікелю з модельних розчинів глинистими матеріалами (тривалість процесу перемішування – 30 хвилин, співвідношення в системі Р:Т = 20:1).

Аналіз ізотерм сорбції іонів  $Ni^{2+}$  на глинистих мінералах, із використанням модельних розчинів  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , який містив іонів  $Ni^{2+}$  від 0,025 моль-екв./л до 0,4 моль-екв./л, показав, що максимальні показники адсорбції не перевищують 10-11 мг іонів нікелю на 1 г адсорбенту.

Для опису отриманих експериментальних даних застосовували рівняння ізотерми Фрейндліха. Аналіз коефіцієнтів у рівнянні Фрейндліха дав можливість пояснити погіршення адсорбційних властивостей у адсорбенту № 2 неоднорідністю поверхні адсорбенту та відсутністю в його складі мінералів смектитової групи – монтморилоніту.

З метою вивчення ефективності процесів поглинання іонів  $Ni^{2+}$ , а також встановлення ступеня входження іонів у структуру глинистих мінералів були проведені дослідження з десорбції відпрацьованих сорбентів. Результати дозволяють стверджувати, що іони нікелю надійно затримуються у структурі мінералів. Здатність глин поглинати і утримувати іони важких металів дозволить використовувати їх в якості природних геохімічних бар'єрів. З метою розробки пропозицій із використання золошлакових сумішей

Сумської ТЕЦ у будівництві проведене обстеження ЗШВ, яке розкрило можливість використання відходів у будівництві. Золошлакова суміш із високим вмістом вугілля, що не згоріло, рекомендується використовувати для брикетування, з попереднім збагаченням будь-яким органічним паливом матеріалом.

2.4. Здійснено формалізацію еколого-синергетичних закономірностей анаеробної стабілізації МО за дії фосфогіпсу в технологіях захисту водних

екосистем з одержанням екологічно безпечних продуктів оброблення. Досліджено фізико-хімічні та біохімічні характеристики біогенного композиту на основі фосфогіпсу та МО, що дозволило розширити сферу його утилізації.

Розроблено технологічні схеми реалізації процесу утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту водних екосистем. Технологія очищення стоків та МО заснована на аеробно-анаеробному процесі конверсії та забезпечує просторову сукцесію мікроорганізмів і трофічний ланцюг гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсу) для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп на принципах автоселекції та самоорганізації мікроекосистем.

2.5 Досліджено ефективність процесу анодної регенерації йонів хрому шестивалентного в ваннах пасивації в реальних виробничих умовах. Встановлено зниження робочої концентрації йонів хрому шестивалентного в ваннах пасивації у наслідок постійного очищення ванни від катіонів забруднюючих металів та постійному анодному синтезі йонів хрому шестивалентного.

Проведено розрахунки еколого-економічної ефективності промислових модулів електрохімічних в результаті їх роботи протягом півроку. Встановлено значне зниження екологічної небезпеки розчинів пасивації внаслідок зниження в них робочих концентрацій хроматів з 100 – 200г/л до 30 – 50г/л.

3.1 Розроблено технологічну схему виробництва екологічно безпечних добрив, яка була реалізована у модельній установці в ДП «Сумський державний інститут мінеральних добрив і пігментів». Очікуваний екологічний ефект зменшення викидів закису азоту при застосуванні капсульованих фосфатовмісними оболонками мінеральних добрив з одного га становить 810,96 грн. Розрахунок коефіцієнту екологічно безпечного навантаження забруднювальних речовин розроблених мінеральних добрив на ґрунт

становить 0,458, що менше 1, тому досліджені добрива вважаються екологічно безпечними.

3.2. Розрахунок коефіцієнту небезпечності по Cd та Pb кожного виду розроблених капсульованих азотних добрив показує, що в даних добривах ВМ не є пріоритетними забруднювачами ґрунтів. Аналіз значень коефіцієнту небезпечності для добрив з різним складом фосфатовмісної оболонки дозволяє зробити висновок про позитивний вплив гумату кальцію на зниження рухомих форм ВМ при капсулюванні азотних добрив фосфатами та підвищення екологічної безпеки ґрунтів.

3.3. У результаті дослідження природних захисних процесів у ґрунтовому комплексі було виявлено ряд еколого-синергетичних механізмів, що мають протекторний характер та визначають довгостроковість фіксації ВМ у нерозчинних/малорозчинних структурах органо-мінеральних агрегатів.

Визначено еколого-синергетичні закономірності утворення мікроструктури біокомпозита на основі утилізованого фосфогіпсу в системі анаеробної стабілізації МО та біохімічного зв'язування у його структурі іонів металів разом із агрегацією з ґрунтовими частинками в процесі біосорбції та осадження комплексних сполук ВМ.

За результатами мікропольових досліджень забруднених земель визначено, що більша частка Pb та Cd, яка присутня в ґрунті сорбується на оксигідроксидах Fe, що відповідає мінералогічному аналізу та послідовності екстрагування. Решта – приблизно 22 % від загального вмісту ВМ може розглядатися як частина, що спільно осаджена з Fe та/або зв'язаною з резистентними сполуками (переважно силікатами). Відповідно це свідчить, що ВМ пов'язані із нестійкими оксигідроксидами у ґрунтовому комплексі.

3.4 Запропонований механізм розрахунку плівкового нафтового забруднення і його обсягу в поєднанні із застосуванням розробленого препарату дозволить забезпечити високий ступінь очищення нафтових забруднень.

Розроблено та одержано високоефективний гранульований гібридний біопрепарат, який володіє високим ступенем біодеградації нафтових вуглеводнів за рахунок іммобілізованої асоціації мікроорганізмів на носії. Обґрунтована біохімічна трансформація складних вуглеводневих сполук за допомогою гібридного біопрепарату нового покоління.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Пляцук Л. Д., Васькін Р. А., Соляник В. О., Васькіна І. В. Оцінка викидів шкідливих речовин від автотранспортних засобів. Екологічна безпека. 2011. №2 (12). С. 116–118.
2. Васькін Р. А., Соляник В. О., Васькіна І. В. Моделювання розподілу концентрації викидів від автотранспорту у просторі. Журнал інженерних наук. 2015. №2. Т.2. С. G1–G5.
3. Васькіна, І.В. Оцінка техногенного навантаження на придорожні екосистеми [Текст]: дисертація... канд. техн. наук, спец.: 21.06.01 - екологічна безпека / І.В. Васькіна; наук. кер. Л.Д. Пляцук. - Суми: СумДУ, 2018. - 214 с.
4. Черниш Є. Ю., Яхненко О. М., Васькін Р. А. Розробка екологічно безпечних технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористання. 2017. № 2 (16). С. 140–147.
5. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablieieva I., Burla O., Hurets L. Research into biotechnological processes of plant S-nutrition stimulation by the products of phosphogypsum disposal in gas cleaning system. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. № 3/10 (93). P. 6–14.
6. Черниш Є. Ю., Федченко Т. Перспектива використання екологічно безпечних матеріалів на основі біополімерів. Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студ. фак-ту технічних систем та енергоефективних технологій (Суми, 14-17 квітня 2015). Суми, 2015. Ч.2. С. 153–154.
7. Черниш Є.Ю. Дослідження екологічної безпечності продуктів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. The scientific heritage. 2018. № 19. С. 57–62.
8. Яхненко Е. Н., Черныш Е. Ю. Анализ направлений утилизации вторичного продукта биообессеривания газовых потоков. Материалы научно-

практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств». (Гомель, 16 марта 2016). Гомель, 2016. С. 360–363.

9. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y., Ablicieva I. Y., Kozii I. S., Balintova M., Matiash Y. O. Sulfur Utilization in the Systems of Biological Wastewater Denitrification. *Journal of Engineering Sciences*. 2018. Vol. 5, Issue 1. P. H 7–H 15.

10. Пат. 103687 У Україна. Спосіб видалення сполук сірки із потоку газів. Опубл. 25.12.2015.

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

12. Johnsson J. E. A kinetic model for NO<sub>x</sub> formation in fluidized bed combustion. *Proceedings of 10th International Conference on Fluidized Bed Combustion / A. Manaker (ed.)*. New York: ASME, 1989. P. 1112.

13. Hiramata T., Takeuchi H., Horio M. Nitric oxide emission from circulating fluidized bed coal combustion. *Proceedings of 9th International Conference on Fluidized Bed Combustion / J. Mustonen (ed.)*. New York: ASME, 1987. Vol. 1. P. 898–903.

14. Leckner B., Amand L. E. Emission from a circulating and a stationary fluidized bed boiler a comparison. *Proceedings of 9th International Conference on Fluidized Bed Combustion / J. Mustonen (ed.)*. New York: ASME, 1987. P. 891–897).

15. SO<sub>3</sub> in coal-fired fluidized bed combustors / N. A. Burdett, B. J. Gliddon, R. S. Hotchkiss, R. T. Squires. *Journal of the Institute of Energy*. 1983. Vol. 56. P. 119–124.

16. Burdett N. A., Longdon W. E., Squires R. T. Rate coefficients for the reaction  $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{O}$  in the temperature range 900–1350 K. *Journal of the Institute of Energy*. 1984. Vol. 57. P. 373–376.

17. New WHO Global Air Quality Guidelines aim to save millions of lives from air pollution. Geneva: WHO. URL: <https://www.who.int/news/item/22-09-2021-new-who-global-air-quality-guidelines-aim-to-save-millions-of-lives-from-air-pollution>.

18. WHO Air Quality Guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. (2005). Global update 2005. Summary of risk assessment. Geneva: WHO. URL: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf)

19. Directive 2008/50 / EC of the European Parliament and of Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>.

20. Effects on health of suspended particles. Implications for policy development in Eastern Europe, Caucasus and Central Asia. WHO Regional Office for Europe Newsletter. Copenhagen, 2013. URL: [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0007/189052/Health-effects-of-particulate-matter-final-Rus.pdf?ua=1](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/189052/Health-effects-of-particulate-matter-final-Rus.pdf?ua=1).

21. Lee K. Chemical characteristics of aerosols in coastal and urban ambient atmospheres / K. Lee, J. Park, M. Kang, D. Kim, T. Batmunkh, M. S. Bae, K. Park // Aerosol and Air Quality Research. – 2017. – Vol. 17. – Pp. 908–919.

22. Чекман И. С. Аэрозоли – дисперсные системы: Монография / И. С. Чекман, А. О. Сырочая, С. В. Андреева, В. А. Макаров. – Х: «Цифровая друкарня No1». – 2013. – 100 с.

23. Verma S. A new classification of aerosol sources and types as measured over Jaipur, India / S. Verma, D. Prakash, P. Ricaud, S. Payra, J. L. Attié, M. Soni // Aerosol and Air Quality Research. – 2015. – Vol. 15. – Pp. 985–993.

24. Cheng M.-D. Classification of Volatile Engine Particles. Aerosol and Air Quality Research. – 2013. – Vol. 13. – Pp. 1411–1422.

25. Rodriguez S. Influence of sea breeze circulation and road traffic emissions on the relationship between particle number, black carbon, PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and



PM2.5–10 concentrations in a coastal city // S. Rodriguez, E. Cuevas, Y. Gonzalez, R. Ramos, P. M. Romero, N. Perez, X. Querol, A. Alastuey // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42. – Pp. 6523–6534.

26. Belis C. A. Urban pollution in the Danube and Western Balkans regions: the impact of major PM2.5 sources / C. A. Belis, E. Pisoni, B. Degraeuwe, E. Peduzzi, P. Thunis, F. Monforti-Ferrario, D. Guizzardi // *Environment International*. – 2019. – Vol. 133. – Pp. 105–158.

27. Diapouli E. Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM10 and PM2.5 source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece / E. Diapouli, M. Manousakas, S. Vratolis, V. Vasilatou, Th. Maggos, D. Saraga, Th. Grigoratos, G. Argyropoulos, D. Voutsas, C. Samara, K. Eleftheriadis // *Atmospheric Environment*. – 2017. – Vol. 164. – Pp. 416–430.

28. Lang J. L. Investigating the contribution of shipping emissions to atmospheric PM2.5 using a combined source apportionment approach / J. L. Lang, Y. Zhou, D. S. Chen, X. F. Xing, L. Wei, X. T. Wang, N. Zhao, Y. Y. Zhang, X. R. Guo, L. H. Han // *Environmental Pollution*. – 2017. – Vol. 229. – Pp. 557-566.

29. Державна служба статистики України. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів у атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення. Статистичні дані за 2012-2019 роки. URL: [http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch\\_vzrap\\_u.htm](http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm).

30. Сташук В. А., Яцик А. В. До питання водної політики в Україні на принципах басейнового управління водними ресурсами. Економіка: зб. наук. пр. Рівне: НУВГП, 2017. №4. С. 170–179.

31. Пономаренко, Р.В. Науково-теоретичні основи прогнозування техногенного впливу на гідросферу при басейновому управлінні водними ресурсами [Текст]: дисертація... канд. техн. наук, спец.: 21.06.01 - екологічна безпека /; наук. кер. Л.Д. Пляцук. - Суми: СумДУ, 2020. - 291 с.

32. Гончаров Ф. І., Штепа В. М., Кізюн Б. Ф., Сироватка М. А. Використання дискового створювача борозен ДОБ-3,5 (4,2) для підвищення врожайності сільськогосподарських культур. Вісник Житомирського

національного агроекологічного університету: науково-теоретичний збірник. 2011. Том 2. Вип. № 2 (29). С.199–203.

33. Голян В. А. Аналіз основних тенденцій використання водних ресурсів та шляхів їх економії. Статистика України. 2008. № 4. С.30–35.

34. Гончаров Ф. І., Штепа В. М. Експериментально-теоретичні дослідження гідравлічних параметрів пристрою зливу води безпечної якості. Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України: збірник наукових праць. 2009. Вип. 139. С.80–84.

35. Гончаров Ф. І., Штепа В. М. Система контролю якості водопостачання. Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства ім. П. Василенка: збірник наукових праць. 2009. Вип. 88: Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних і харчових виробництв. С. 267–274.

36. Лисенко В. П., Штепа В. М., Кобелєв С. М., Пуха В. М., Голуб Б. Л. Розробка та дослідження автоматичного частотного сканера визначення складу колоїдних суспензій та емульсій. Аграрна наука та освіта: науковий журнал. 2008. Т. 9. № 5-6. С. 142–145.

37. Штепа, В.М. Науково-теоретичні засади екологічно безпечних технологій очищення промислових стічних вод [Текст]: дисертація... д-ра техн. наук, спец.: 21.06.01 - екологічна безпека / В.М. Штепа. - Суми: СумДУ, 2020. - 537 с.

38. ДСТУ ISO 14001:2006. Системи екологічного керування. Вимоги та настанови щодо застосування. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 23 с.

39. ДСТУ ISO 14004:2006 Системи екологічного управління. Загальні настанови щодо принципів, систем та засобів забезпечення. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 44 с.

40. Гурець Л.Л., Козій І.С., М'якаєва Г.М. Directions of the environmental protection processes optimization at heat power engineering enterprises. Journal of Engineering Sciences. Vol. 4, Iss. 2. 2017. pp. G12–G16.

41. Большанина С.Б., Гурець Г.М., Балабуха Д.С, Міляєва Д.В Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами. Екологічна безпека. №17. 2014. С. 114-118.

42. Мальований М.С., Петрушка І.М. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія. Львів, 2012. 180 с.

43. Пляцук Л.Д., М'якаєва Г.М., М'якаєв О.В Зниження впливу золошлаконакопичувача Сумської ТЕЦ на гідросферу. Вісник НТУ «ХП»: Нові рішення в сучасних технологіях. № 9 (1285). 2018. С. 230-235

44. Энтин З. Б., Нефедова Л. С., Стржалковская Н. В. Зола ТЭС — сырье для цемента и бетона. Цемент и его применение. № 2. 2012. С. 40–46.

45. Пляцук Л.Д., М'якаєва Г.М. Переробка відходів газоочищення ТЕЦ. Науково-технічна конференція викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фак-ту «Технічних систем та енергоефективних технологій» «Сучасні технології у промисловому виробництві», Сумський державний університет, м. Суми, 18-21 квітня 2017 р. С.136.

46. Пляцук Л.Д., М'якаєва Г.М. Методи утилізації золошлакових відходів Сумської ТЕЦ. Матеріали V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві», м. Суми, 17-20 квітня 2018 р., С. 181.0

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

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

49. Chernysh Y., Balintova M., Plyatsuk L., Holub M., Demcak S. The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical

Treatment of Sewage Sludge. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. № 15. P 1269–1283.

50. Алієва М. О., Черниш Є. Ю. Оцінювання екологічного ризику впровадження в екосистеми чужорідних інвазивних видів. Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції. (Суми, 19–22 квітня 2016), Суми, 2016. Ч.2. С. 27.

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

52. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. Москва, 2004. 471 с.

53. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 томах: Под ред. Шлугера М.А., Тока Л.Д. Москва: Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.

54. Матулис Ю. Ю., Мицкус М. А. Теория и практика электролитического хромирования: Москва: Издание АН СССР 1957. С. 31-43.

55. Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення: наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.12.2017 р. № 316. Офіційний вісник України 2018. № 10, с. 132.

56. Податковий кодекс України від 02.12.2010 № 2755-VI. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17/conv#n6042>.

57. Проект нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников ОАО «Сумыхимпром» / ОАО «Укрхимпроект». Сумы, 2000. 200 с.

58. Методика определения годового экономического эффекта от создания и внедрения новой техники, изобретений и рационализаторских предложений в химической промышленности / Мин. хим. пром. СССР. М., 1978, 117 с.

59. URL: <https://ua.all.biz/karbamid-bgg1001272/> (дата звернення: 26.05.2017).

60. Постійний технологічний регламент виробництва добрив складних у цеху гранульованого суперфосфату / затв. Лазаковичем І. В., Суми: ПАТ «Сумихімпром», 2013. № 34-2. 167 с.

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

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

63. Черныш Е. Ю. Биохимические процессы преобразования токсических веществ в агроэкосистемах. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Збалансоване природокористування: традиції та інновації» (Київ, 15–17 жовтня 2014). Київ, 2014. С. 172–173.

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

65. Черниш Є. Ю. Напрямки природної регуляції захисних властивостей ґрунтового комплексу. Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства: матеріали IV міжнар. Наук.-практ. Конф. (тернопіль, 27–28 квітня 2017). Тернопіль, 2017. С. 131–133.

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

67. Черниш Є. Ю., Лего К. В. Розробка біохімічного напрямку регулювання буферних властивостей Чорнобильської зони відчуження. Матеріали XIX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 12–13 травня 2016). Київ, 2016. С. 136.

68. Горова А. А., Черниш Є. Ю. Економічне обґрунтування ефективності анаеробної технології рециклінгу відходів. STABICONsystems – 2017: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Суми, 27 – 29 квітня 2017). Суми, 2017. С. 35–37.

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

70. Габбасова С. М. Прогнозне оцінювання техногенного навантаження на каспійське море у результаті зміни інфраструктури морської акваторії. Дисертація Суми, СумДУ – 2021, С. 108-113.