

УДК _____
№ держреєстрації _____
Інв. № _____

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40017, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542)330172,
факс (0542)334049, E-mail: kanc@sumdu.edu.ua

ПОГОДЖЕНО

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник Міністра з питань
європейської інтеграції

Ректор Сумського державного
університету

_____ Олексій
ШКУРАТОВ

_____ Василь
КАРПУША

«__» _____ 2021 р.

«__» _____ 2021 р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
за договором М/2 -2021 від 08.11.2021 р.

**«Біоенергетичні інновації в рециклінгу відходів та раціональному
використанні природних ресурсів»**

**РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИЧНИХ ЗАСАД ДЛЯ СПІЛЬНОЇ ДОСЛІДНИЦЬКОЇ
ДІЯЛЬНОСТІ ТА ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ФОСФОГІПСУ РІЗНОГО ГЕНЕЗИСУ,
ЙОГО МІКРОБІОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЯК РЕСУРСУ ПОЖИВНИХ
РЕЧОВИН ДЛЯ УГРУПУВАНЬ МІКРООРГАНІЗМІВ У ПРОЦЕСІ
АНАЕРОБНОГО ЗБРОДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ
(остаточний)**

Науковий керівник НДР

_____ Леонід ПЛЯЦУК

Термін виконання: 08.11.2021 р.-31.12.2021 р.

2021

Рукопис закінчено 14.12. 2021 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою Сумського державного університету,
протокол від 14.12. 2021 року №6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР Доктор технічних наук, професор	14.12.2021	Л. Д. Пляцук
Відповідальний виконавець Доктор технічних наук	14.12.2021	Є.Ю. Черниш (реферат; вступ; розділ 1, п. 1.2; розділ 2, п. 2.2)
Старший науковий співробітник, докторант кафедри екології та природозахисних технологій	14.12.2021	І.Ю. Аблеєва (розділ 2, п. 2.1)
Старший науковий співробітник, кандидат технічних наук	14.12.2021	І.В. Васькіна (розділ 3, п. 3.2)
Старший науковий співробітник, кандидат економічних наук	14.12.2021	Т.О. Курбатова (розділ 1, п. 1.1)
Молодший науковий співробітник, аспірант кафедри екології та природозахисних технологій	14.12.2021	І. О. Бережна (розділ 3, п. 3.1)
Молодший науковий співробітник, аспірант кафедри екології та природозахисних технологій	14.12.2021	В. С. Чубур (розділ 3, п. 3.3, 3.4; висновки)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 60 с., 5 табл., 25 рис., 51 джерело. 1 додаток.

ФОСФОГІПС, ОРГАНІЧНІ ВІДХОДИ, БІОЕНЕРГЕТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ, АНАЕРОБНЕ ЗБРОДЖЕННЯ, БІОПАЛИВО, ДІГЕСТАТ, БІОПРЕПАРАТ, ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

Об'єкт дослідження – процеси екологічно безпечної утилізації відходів в раціональному природокористуванні.

Предмет дослідження – розробка науково-методичних підходів та практичних рекомендацій щодо залучення фосфогіпсу як сировинного мінерального ресурсу в технологічні рішення біоенергетичного використання органічних відходів.

Мета роботи – у розробленні інноваційної концепції утилізації фосфогіпсу під час біоконверсії органічних відходів з отриманням біометану та органо-мінерального біопрепарату.

У першому розділі звіту: здійснено моделювання кластерів поводження з фосфогіпсом та визначення альтернативних рішень для його використання, науково обґрунтовано підхід щодо еколого – біохімічних процесів впливу відвального фосфогіпсу на біотичну складову навколишнього середовища.

У другому розділі звіту: розроблено методичні засади проведення еколого-біохімічних досліджень утилізації фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях переробки органічних відходів, модифіковано методику оцінювання розвитку біоплівки, що відповідає біохімічній активності фосфогіпсового завантаження та біопрепаратів на його основі.

У третьому розділі звіту: здійснено прогноз потенціалу органічних відходів як субстрату для анаеробного збродження в Україні, здійснено наукове обґрунтування біохімічних і фізико-хімічних засад інтенсифікації анаеробного збродження за допомогою фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях із виробництвом комплексного біопрепарату на основі дігестату (органічного добрива) із фосфогіпсом та продукування біогазу за варіації дозування фосфогіпсу, що впливає на вміст метану.

ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначки	5
Вступ	6
1 Наукові засади залучення фосфогіпсу в технологічні біопроееси.....	9
1.1 Моделювання кластерів напрямів поводження з фосфогіпсом та визначення альтернативних рішень для його використання.....	9
1.2 Визначення екологічних властивостей відвального фосфогіпсу та обґрунтування еколого – біохімічних процесів його впливу на біотичну складову навколишнього середовища.....	16
2 Методичні засади дослідження процесу утилізації фосфогіпсу в біопроеесах отримання корисних біопроедуктів	22
2.1 Комплексна методика проведення еколого-біохімічних досліджень утилізації фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях переробки органічних відходів.....	22
2.2 Модифікація методики оцінювання розвитку біоплівки, що відповідає біохімічній активності фосфогіпсового завантаження та біопрепаратів на його основі.....	29
3 Науково-практичне обґрунтування доцільності залучення фосфогіпсу в біоенергетичні технології переробки органічних відходів.....	31
3.1 Потенціал органічних відходів як субстрату для анаеробного збродження в Україні: прогноз використання.....	31
3.2 Біохімічні і фізико-хімічні наукові засади інтенсифікації анаеробного збродження за допомогою фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях.....	39
3.3 Комплексний біопрепарат на основі дігестату (органічного добрива) із фосфогіпсом та прооукування біогазу за варіації дозування фосфогіпсу.....	43
Висновки	50
Перелік джерел посилання	52
Додатки	58

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

РЗЕ – рідкоземельних елементів

НДР – науково-дослідна робота

КУО – колонієутворюючих одиниць

OD – вимірювання оптичної густини

ГФ – гранули фосфогіпсу

М – умовне позначення металу

М_в – відновлена форма іонів металів

pH – водневий показник

ТПВ – твердих побутових відходів

BacDive – Bacterial Diversity Metadatabase

ЄС – Європейський Союз

ВСТУП

Нині використання біоенергетичних технологій для вирішення проблеми емісії парникових газів та рециклінгу органічних відходів набуває більшого поширення. Окрім того, існує значна проблема накопичення відходів хімічної промисловості у довкіллі. Так на території України складається понад 55 млн. тонн фосфогіпсу (відход IV класу небезпеки), зокрема в м. Суми підприємством ПАТ «Сумхімпром» станом на початок 2021 р вже накопичено 16433,732 тис. тонн фосфогіпсу [1]. При виробництві 1 тонни фосфатної кислоти утворюється 5 тонн фосфогіпсу. Розвиток технологій екологічно безпечної утилізації відходів є пріоритетом «зеленого» зростання у багатьох країнах світу, і біотехнології широко використовується для цих цілей. При цьому надзвичайно актуальним залишається пошук нових варіантів для забезпечення мікроорганізмів достатньою кількістю мікроелементів та поживних речовин, що активізують продукуючу активності мікроорганізмів у біопроцесах. Обмеження швидкості розкладання складних полімерів відмічаються під час гідролізу у збалансованих анаеробних системах зброджування, тоді як метаногенез є лімітуючою стадією розкладання легкодеградуючих субстратів. Вуглець, азот, фосфор, сірка, калій, кальцій, нікель, цинк, кобальт, залізо та мідь необхідні для оптимальної ферментації, включаючи анаеробне зброджування з виробництвом біо-продуктів [2]. Важливим напрямом реалізації біопроцесів у виробництві є використання носія для іммобілізації мікроорганізмів, що забезпечує поверхню для росту біоплівки та укриття, що захищає корисні еколого-трофічні групи мікроорганізмів від інгібіторних сполук [3]. Отже, пошук нових матеріальних носіїв та мінімізація внесення дорогих хімічних реагентів та поживних речовин є актуальним завданням.

Об'єктом дослідження є процеси екологічно безпечної утилізації відходів в раціональному природокористуванні.

Предмет дослідження НДР– розробка науково-методичних підходів та практичних рекомендацій щодо залучення фосфогіпсу як сировинного мінерального ресурсу в технологічні рішення біоенергетичного використання органічних відходів.

Мета роботи полягає у розробленні інноваційної концепції утилізації фосфогіпсу під час біоконверсії органічних відходів з отриманням біометану та органо-мінерального біопрепарату.

Для реалізації зазначеної мети були поставлені і виконані наступні завдання:

- здійснити моделювання кластерів за напрямками поводження з фосфогіпсом та визначення альтернативних рішень для його використання;
- визначити екологічні властивості відвального фосфогіпсу та обґрунтування еколого – біохімічних процесів його впливу на біотичну складову навколишнього середовища;
- розробити комплексну методику проведення еколого-біохімічних досліджень утилізації фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях переробки органічних відходів;
- сформулювати методику визначення приросту бактеріального матриксу, що відповідає біохімічній активності модифікованих гранул фосфогіпсу та біопрепаратів на його основі;
- здійснити прогноз потенціалу органічних відходів як субстрату для анаеробного збродження в Україні;
- запропонувати наукові засади інтенсифікації анаеробного за допомогою фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях;
- охарактерувати комплексний біопрепарат на основі дігестату (органічного добрива) із фосфогіпсом;
- визначити продуктивність виробництва біогазу за вмістом основних компонентів (насамперед біометану) за варіації дозування фосфогіпсу в лабораторних умовах.

Дослідження процесів анаеробної ферментації здійснювалось в лабораторії «Біогазові технології» кафедри екології та природоохоронних технологій Сумського державного університету, яка укомплектована такими лабораторними експериментальними установками: анаеробний блок генерації біогазу та збродження органічних стоків і рослинних решток, електролізна установка отримання активованих рідин із стимулюванням біопроцесів, ультразвуковий кавітатор для попередньої обробки стоків та гомогенізації різних рідинних середовищ, що також використовується в процесах очищення, магнітна установка-стимулятор біопроцесів. Також було використано прилади, що залучені до виконання дослідної діяльності за проектом, зокрема АТЕХ газоаналізатор Geotech BIOGAS 5000 та детектор горючих газів Testo 316 Ex, які передані у довгострокове користування партнерською організацією за НДР – Чеським природничим університетом м. Праги. Крім того, в межах співробітництва українські вчені – виконавці цього НДР, брали участь у науковому стажуванні, що відбувалося в партнерській організації у Празі (Додаток А).

Розроблення інтегрованої стратегії досліджень утилізації фосфогіпсу в біопроцесах виробництва біопалива та інших корисних біпродуктів, її методичних засад було базовим під час реалізації завдань першого етапу НДР для подальшої ефективної організації процесу виробництва біометану, що є заміником природного газу та може бути використаний для виробництва «зеленої» електроенергії та паливо для транспорту. Також біопрепарату на основі дігестату разом з фосфогіпсом, що може бути залучений для ремедіації ґрунтів та підвищення врожайності сільськогосподарських культур.

1 НАУКОВІ ЗАСАДИ ЗАЛУЧЕННЯ ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЧНІ БІОПРОЦЕСИ

1.1 Моделювання кластерів напрямів поведінки з фосфогіпсом та визначення альтернативних рішень для його використання

За допомогою програми VOSviewer здійснено візуалізацію взаємозв'язків кластерів за ключовим словом «фосфогіпс» у наукових публікаціях з різних сфер використання фосфогіпсу (рис. 1.1, 1.2).

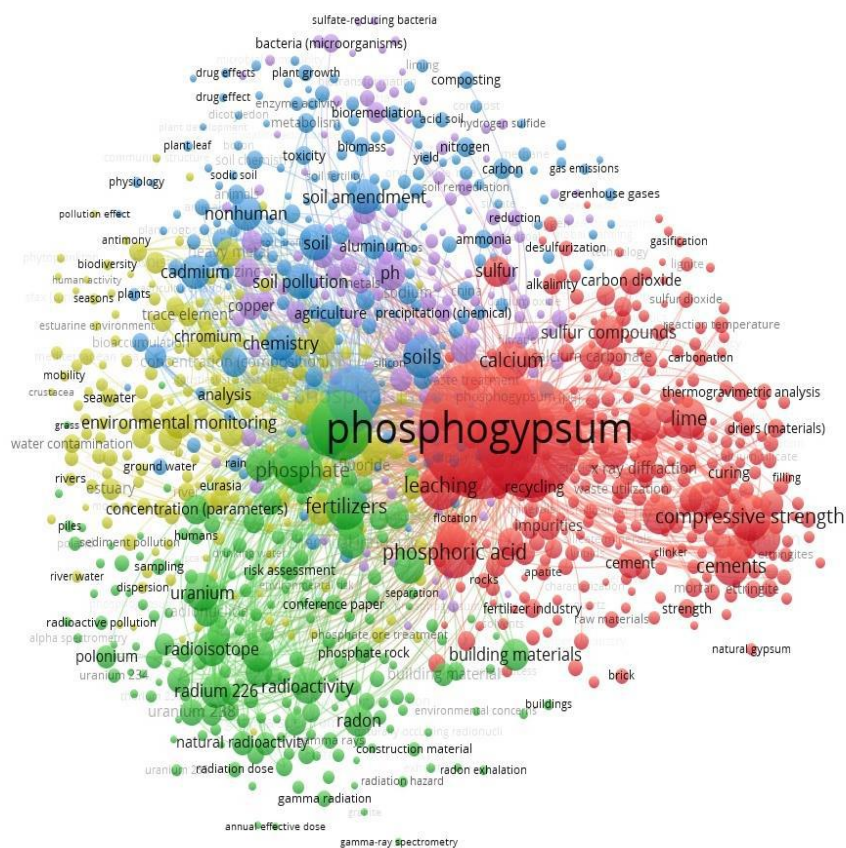


Рисунок 1.1 - Моделювання взаємозв'язків між кластерами напрямів різних сфер використання фосфогіпсу (побудована за допомогою VOSViewer v.1.6.15): 5 кластерів, 94846 з'язків, 209564 загальна інтенсивність з'язків [4]

За результатами моделювання сформовано п'ять кластерів: червоний кластер – переробка та використання фосфогіпсу в будівельній галузі; зелений

кластер – проблема радіаційного забруднення фосфогіпсу та фосфорних добрив; жовтий кластер - моніторинг міграції компонентів фосфогіпсу в екосистемі з рухомими формами важких металів та їх надходженням у водоносні горизонти з відвалів фосфогіпсу; блакитний кластер - використання фосфогіпсу в сільському господарстві як меліоранту та компонента комплексного добрива; фіолетовий кластер - вплив фосфогіпсу на мікроорганізми, зокрема в процесах біоремедіації.

Аналіз компонентного складу фосфогіпсу є важливим для оцінки екологічної безпеки використання фосфогіпсу. Фосфогіпс різного походження та термінів зберігання має варіативність складу домішок, що істотно впливає на сферу його можливого застосування. Склад фосфогіпсу визначається вихідною фосфоритною сировиною, з якої отримують фосфорні добрива.

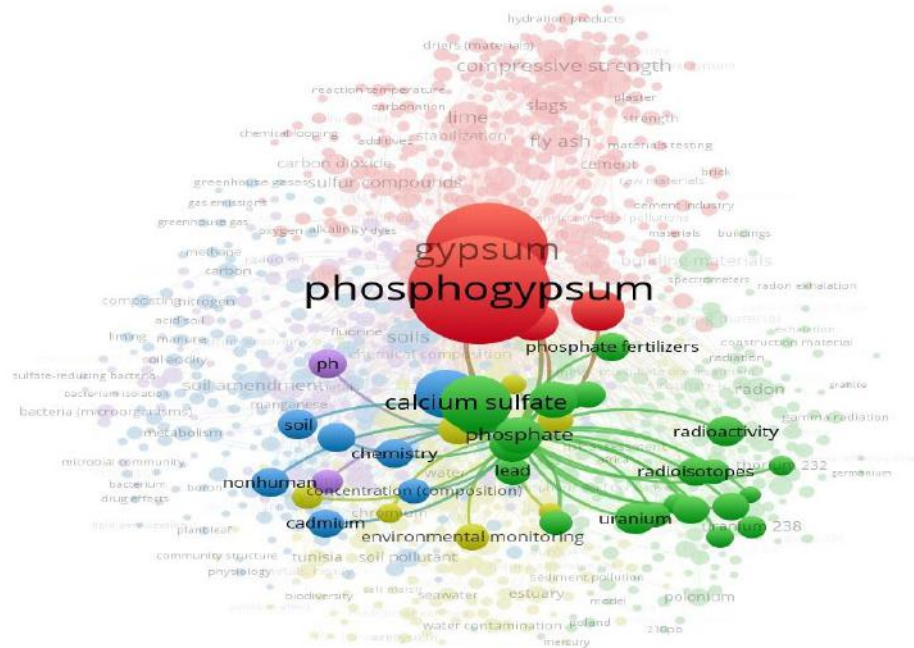


Рисунок 1.2 – Фрагмент накладної візуалізації (побудована за допомогою VOSViewer v.1.6.15) [4]

Як видно з виділеного фрагмента візуалізації на рис. 1.2, основними компонентами, важливими для реалізації певних технологічних рішень конверсії фосфогіпсу, є сульфати кальцію в напівгідратній або дигідратній

формі, нерозкладені залишки фосфатів та потенційно наявні важкі метали і радіонукліди. Найбільша екологічна небезпека пов'язана з надходженням хімічних домішок, що містяться в фосфогіпсі у водорозчинній формі або формі летких сполук. Вміст радіоактивних, рідкоземельних елементів і важких металів прямо пропорційний їх вмісту у фосфатній сировині. Магматичні фосфати (кольський і південноафриканський апатит) мають більший вміст рідкоземельних елементів, ніж осадові фосфати (Марокко, Флорида, Сенегал та ін.)[5].

Дослідження, що відображені в роботі [6], щодо розробки енергоефективної методології виробництва чистого карбонату кальцію зі зв'язуванням мінералів продуктом розпаду фосфогіпсу є альтернативним рішенням екологічно безпечного використання фосфогіпсу. Чистий карбонат кальцію отримували екстракцією та мінералізацією CO_2 гідролізним розчином продуктів розпаду фосфогіпсу. Швидкість карбонізації понад 90% була отримана, коли поглинання рідкої фази досягало насичення.

Інше дослідження [7] обґрунтовує доцільність створення рентгенозахисних конструкцій з композиційного матеріалу на основі фосфогіпсу. Проте механізми впливу композиційних матеріалів на основі фосфогіпсових в'язучих потребує подальших досліджень у галузі ефективності захисту від рентгенівського та гамма-випромінювання.

Окрім того, дослідження [8, 9] зосереджені на використанні фосфогіпсу для рекультивації забруднених ґрунтів (після забруднення нафтою, для рекультивації ґрунтів забруднених мазутом). Відомий спосіб рекультивації нафтозабруднених ґрунтів або земель у зоні ліквідації нафтових забруднень, який характеризується тим, що забруднений ґрунт не видаляють, а вносять у ґрунт меліоранти на основі суміші фосфогіпсу, піску, перегною та мінеральних добрив (азоту, фосфору та калію) з подальшою оранкою та посівом сільськогосподарських культур. Це один із напрямків використання фосфогіпсу в природоохоронних технологіях.

Механічна обробка (оранка і внесення фосфогіпсу) перемішує шари. При цьому частинки ґрунту, насичені нафтою, будуть взаємодіяти з неушкодженими частинками ґрунту, знижуючи навантаження забруднення на субстрат. Подальше розкладання органічної складової нафти буде відбуватися за умов збереження кислотної реакції. Більше того, окисно-відновний потенціал врівноважиться, а реакції ґрунтового «дихання» відновляться, а отже інтоксикація та поглинання ґрунтом CO_2 зменшиться [8]. Автоморфні ґрунти характеризуються високим рівнем окисно-відновного потенціалу (550-750 мВ у підзолистих, 400-600 мВ у чорноземах, 350-450 мВ у сіроземах). Зрошення знижує окисно-відновний потенціал, а отже гідроморфні ґрунти піддається сильним сезонним коливанням і при зволоженні ґрунту рівень окисно-відновного потенціалу значно знижується. Значення нижче 200 мВ відповідають умовам обробки та відновлення, в яких відбуваються процеси трансформації та утворюються відновлені форми сполук заліза та марганцю, сульфіти та нітриту. Накопичення останніх токсично впливають на більшість культурних рослин.

Представлені можливості [9, 10] використання фосфогіпсу при рекультивації бурового шламу, який накопичується і зберігається безпосередньо на місці буріння. Буровий шлам характеризується властивістю набухання у вологих С, та перетворення у в'язку і липку масу, а у сухих умовах – зчепленням і твердістю за рахунок вмісту Na в поглинаючому комплексі. Буровий шлам також має високу лужність (рН 8,68-9,10), що впливає на рослини [9]. Для поліпшення фізико-хімічних властивостей бурового шламу необхідно витіснити поглинений натрій кальцієм, для цього використовуються коагулянти, серед яких дуже перспективним є фосфогіпс. Це пояснюється тим, що фосфогіпс, який є відходом виробництва, значно дешевший за гіпс, має вищу розчинність, а наявний у складі водорозчинний фосфор підсилює ефект рекультивації.

Перспективним є використання фосфогіпсу в біотехнологіях захисту доквілля, на підставах можливостей використання компонентів фосфогіпсу

різними еколого-трофічними групами мікроорганізмів в процесі їх життєдіяльності.

Таким чином, біоремедиація може бути використана як одна із стратегій поводження з фосфогіпсом. Цей напрямок безпечної та недорогої альтернативи базується на використанні живих організмів, зокрема мікроорганізмів, для розкладання або детоксикації забрудника навколишнього середовища. У ці біопроекти можуть бути залучені різні групи мікроорганізмів. В дослідженні [11] вивчали мікробне співтовариство, що утворилося на звалищі фосфогіпсу в Тунісі. Було визначено наявність автохтонних мікроорганізмів, зокрема бактерій, здатних відновлювати радіоактивні елементи та важкі метали, окислювати та відновлювати сульфати у накопиченому фосфогіпсовому відвалі.

Обґрунтовано можливість використання біотехнологічних методів очищення бурових стічних вод на основі біодеструкції органічних забруднювачів [9, 10]. Ефективність очищення значною мірою залежить від активності мікроорганізмів-деструкторів, наявності в навколишньому середовищі макро- і мікроелементів. Нестача одного з найважливіших елементів – фосфору та кальцію – є лімітуючим фактором у процесі біоочищення бурових стічних вод, тому перспективним є використання фосфогіпсу як дешевого джерела цих елементів.

У дослідженні [12] встановлено, що протягом трьох днів культивування в досліді з додаванням 1,0% мас. фосфогіпсу ступінь руйнування карбоксиметилцелюлози та поліакриламід у бурових стічних водах була на 66,8% вище, ніж у контролі, і становила 99,8%. Однак цей метод потребує подальшого розвитку та вдосконалення, оскільки впровадження в промислових масштабах вимагає активації біологічної складової процесу з урахуванням усіх фізико-хімічних властивостей матеріалу біорозкладання. Іншим напрямком використання фосфогіпсу є його застосування в біотехнологічних процесах нейтралізації осадів стічних вод. У роботі [13] описано спосіб очищення осаду стічних вод в системах анаеробного бродіння

з осадженням важких металів у складну сульфідну фракцію за допомогою біогенного сірководню – продукту життєдіяльності сульфатредукторів, де фосфогіпс є мінеральною добавкою для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури. У той же час для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури доцільна іммобілізація бактерій на мінеральному носії, для зменшення виносу біомаси з біореактора та переведення процесу очищення в безперервний, для збільшення продуктивності біореактора.

Тому анаеробне зброджування з процесом відновлення сульфатів є перспективною альтернативою утилізації фосфогіпсу. Це досліджено під час нашого дослідження [14] і підтверджено також у дослідженні [15], де спостерігалось активне утворення сульфідів з накопичувальної культури, заселеної морськими осадами, зібраними поблизу точки скидання стічних вод заводу добрив. Автори [15] підтвердили, що види *Desulphovibrio* є потенційними кандидатами для біоремедіації фосфогіпсу шляхом іммобілізації металів і металоїдів шляхом утворення сульфідів, що також досліджувалося в нашій роботі [16].

Відповідно до попередніх досліджень [5, 16] біотехнології переробки складних органічних речовин дозволяють в анаеробних, а також в аеробних умовах здійснювати розкладання органічних відходів з утворенням летких жирних кислот і вуглекислого газу. Перспективним напрямом досліджень є розвиток біохімічного процесу перетворення фосфорної сировини на фосфатні добрива.

Спосіб поєднання напрямку утилізації вже накопиченого фосфогіпсу та впровадження нових технологічних рішень з переробки фосфорної сировини дозволить знизити рівень техногенного впливу фосфогіпсу на навколишнє середовище. Відповідно у цій НДР запропоновано модель, що відображає комплексний підхід до екологічно чистого виробництва та переробки фосфогіпсу (рис. 1.4).

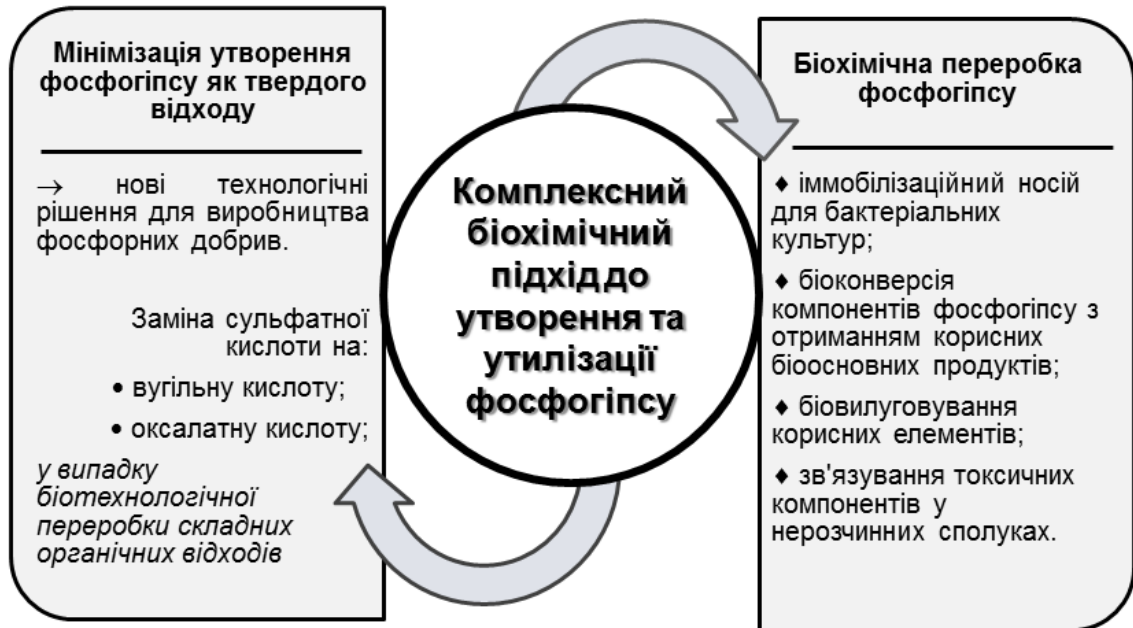


Рисунок 1.4 - Модель комплексного підходу до утворення та утилізації фосфогіпсу.

Важливо відзначити, що застосування комплексного компосту на основі змішування фосфогіпсу, суперфосфату, гною та рослинних решток у рекультивованій ґрунт дозволяє знизити вміст рухомих форм важких металів (Co, Mn, Cu, Ni, Pb) на 60-70% і більше за рік за рахунок переведення важких металів у важкодоступні для рослин форми органічних комплексів і солей металів [17]. Фосфогіпс можна розглядати як кислотостійкий мінеральний носій, який додатково є джерелом макро- і мікроелементів для процесу росту необхідних еколого-трофічних груп бактерій. Як іммобілізуючий носій фосфогіпс із зміненою поверхнею характеризується низькою пористістю, водночас на поверхні гранул утворюється стійка біоплівка. Отже, фосфогіпс також перспективний для використання як іммобілізаційний носій для бактерій у біореакторах.

1.2 Визначення екологічних властивостей відвального фосфогіпсу та обґрунтування еколого – біохімічних процесів його впливу на біотичну складову навколишнього середовища

На кафедрі екології та природоохоронних технологій на постійній основі проводиться багаторічний моніторинг техногенних відвалів фосфогіпсу ПАТ «Сумхімпром» [18-21].

У межах спільної науково-дослідної роботи із Чеським університетом природничих наук м. Праги (Чехія), було здійснено виїзд на діючі відвали фосфогіпсу, який утворюється на ПАТ «Сумхімпром», поблизу с. Токарі (Сумська область) для проведення польових досліджень та забору точкових проб фосфогіпсу із різних терас масиву відвалу та ґрунтових проб на території розміщення відвалу (рис. 1.5, 1.6).



Рисунок 1.5 – Точки відбору проб на території відвалу фосфогіпсу

Досліджувався синергічний ефект сумісного впливу різних факторів дії навколишнього середовища на масив відвалів для визначення основних факторів впливу фосфогіпсових відвалів на стан природних компонентів. У роботах [22, 23] досліджено, що сидерофори бактерій роду *Pseudomonas* здатні утворювати комплекси з іонами I, II, III та VI валентних металів: Hg^+ , Cu^+ , Cs^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} .

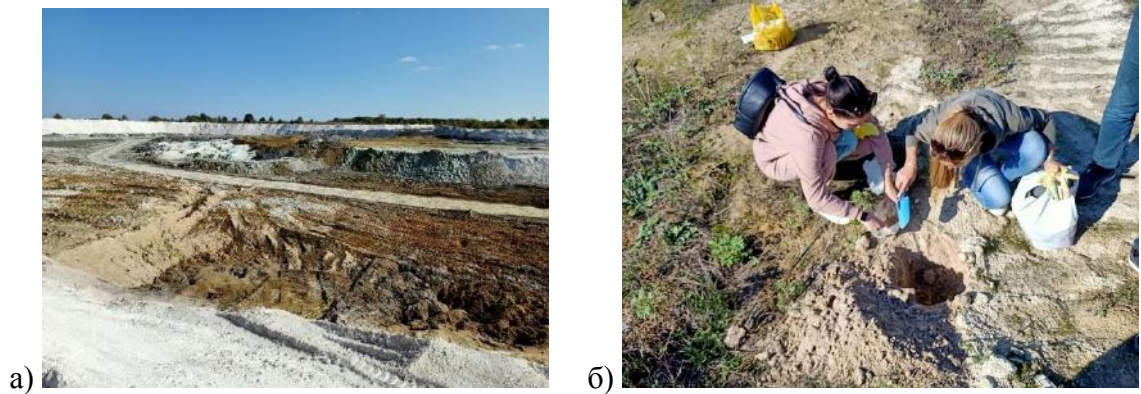


Рисунок 1.6 – Фосфогіпсовий відвал, зйомка у 2021 році, вересень: а – верхній майданчик фосфогіпсового відвалу, Сумська обл.; б – точковий відбір проб за террасами

Таблиця 1.1 – Точки відбору проб із масиву відвалу фосфогіпсу і прилеглої території

Точки відбору проб	GPS координати
S1	50°55'03.3"N 34°57'33.2"E
S2	50°55'01.1"N 34°58'05.0"E
S3	50°55'14.3"N 34°58'07.1"E
1	50°55'07.3"N 34°57'46.3"E
2	50°55'06.6"N 34°57'44.1"E
3	50°55'06.1"N 34°57'42.3"E
4	50°55'05.6"N 34°57'39.8"E
5	50°55'08.6"N 34°57'51.0"E
6	50°55'05.5"N 34°58'03.0"E

Досягти зниження техногенного навантаження від місць складування та накопичення фосфогіпсу та забезпечити якісно новий рівень екологічної безпеки в регіоні внаслідок підвищення стійкості екосистеми можна шляхом використання природних механізмів фіксації важких металів та їх вилучення із біохімічних циклів кругообігу речовин.

Свіжі насипи відвалу відрізняються відсутністю рослинного покриву, на нещодавно засипаних схилах субстратом з суглинку прослідковується мозаїчність: від поодиноких екземплярів рослинності на більшій площі до заростання 1/3 площі покриття.

Свіжий дигідратний фосфогіпс має вигляд частково зкомкованого сіро-білого тонкодисперсного порошку, вологістю 35 – 40 %, з властивістю утворення грудок та злежуванням протягом тривалого зберігання [24].

У відвалі з часом фосфогіпс змінюється та трансформується. Початкові стадії характеризується переважанням дегідратаційних процесів і фізико-хімічного ущільнення, що сприяє формуванню більш щільного осаду та зниженню вологості фосфогіпсу до 12-30% (залежно від тривалості складування та рівня тераси).

Дигідратний фосфогіпс це фактично механічно зруйнована гірська порода, оброблена H_2SO_4 з додаванням вапняного розчину після екстракції оксиду фосфора (V) та переважаючим розміром часточок 0,15–0,20 мм (від 65–70 %). Склад фосфогіпсу відзначається значним вмістом нерозчинних мало гідратованих сполук (без взаємної коагуляції та без структурних агрегатів в чистому вигляді), таких як CaO, SO_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO.

Для фосфогіпсу, що лежав у відвалі, залежно від тераси складування значення рН склали від 3,34 до 7,35 залежно від віку тераси (табл. 1.1, рис. 1.7).

Таблиця 1.2 – Значення рН водної витяжки зразків фосфогіпсу

Номер місця відбору проб	1	2	3	4	5	6	S1	S2	S3
Значення рН	7,35	7,16	6,51	6,44	6,63	6,30	6,37	5,95	6,59

На рис. 1.7 представлений елементний склад проаналізованих зразків фосфогіпсу у відповідності до терас масиву відвалу.

У фосфогіпсі велика масова частка припадає на кальцій (від 391 мг/г свіжий фосфогіпс з верхнього майданчика до 236 мг/г фосфогіпс з V тераси), також на сірку (від 155 мг/г свіжий фосфогіпс з верхнього майданчика до близько 125 мг/г фосфогіпсу з I, II, III та V терас), домішки кремнію (від 8,3 мг/г свіжий фосфогіпс з верхнього майданчика до близько 5 мг/г фосфогіпсу з IV та V терас), натрію (від 6,4 мг/г фосфогіпс з II тераси до близько 3,5 мг/г фосфогіпсу з III та IV терас), фосфору (від близько 2 мг/г свіжий фосфогіпс з верхнього майданчика та V тераси до 1,5 мг/г фосфогіпсу з II тераси) та інші

домішки (мікроелементи, важкі метали тощо) вміст яких менше 1 мг/г. Вміст окремих елементів у складі домішок, таких як алюміній та залізо сильно коливається.

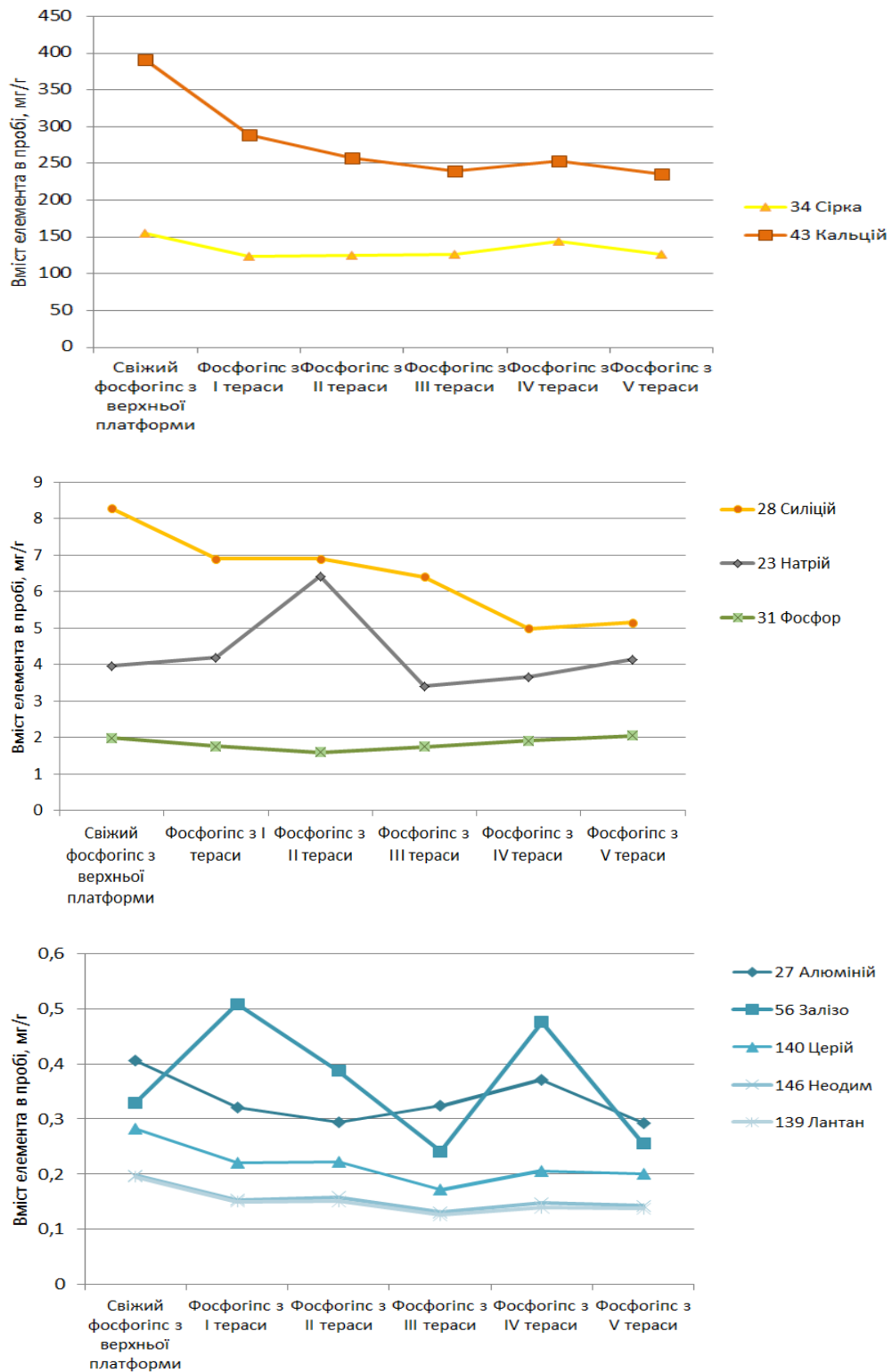


Рисунок 1.7 - Елементний склад проаналізованих зразків фосфогіпсового відвалу

Напівгідратний гіпс переходить у дигідратну форму зберігання у відвалі в наслідок складування. В основній кристалічній фазі відвальний фосфогіпс складається зі сполук $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс) та $\text{CaPO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [25].

Специфічністю фізичного стану тонко розмелених частинок фосфогіпсу колоїдної речовини, розподілених в однорідному середовищі визначається відносно висока мінеральна дисперсність фосфогіпсу. А отже, для його колоїдів характерна мала швидкість дифузії, неврівноважена розчинність, не можливість проникнення через тонкопористі мембрани клітинних структур організмів.

Залежно від часу складування фосфогіпсів зменшується кількість сполук фосфору в складі, що пояснюється поступовим переходом у водорозчинні форми, вимивання під дією гідравлічних сил або атмосферних опадів вглиб відвалу або ґрунт прилеглих територій. Фторові сполуки, присутні у свіжому відвальному фосфогіпсі, що пояснюється невеликим періодом часу знаходження у відвалі, а отже через що сполуки фтору не встигають зазнати довготривалого впливу повітряно-пилової емісії та вимивання.

Збільшення кількості сполук заліза на особливо на IV терасі може пояснюватися вмиванням його з верхніх терас відвалу або вимиванням із шарів рекультивованого ґрунту, що знаходиться над шаром фосфогіпсу.

Поверхні насипів фосфогіпсових відвалів рекультивуються шаром 20-40 см суглинистого ґрунту, який утворює субстрат перемішуючись з мінеральними часточками фосфогіпсу, та поступово заселяється живими організмами (мікроорганізмами і рослинами), як представлено на рис. 1.8.



Рисунок 1.8 – Процес заростання фосфогіпсового відвалу, 2021 р.

Біохімічні процеси в ризосферному шарі між корневими системами рослин, компонентами фосфогіпсу та частками субстрату характеризуються вилученням специфічного елемента з мінералів субстрату у процесі біологічної та обмінної вбирної здатності, і наслідок чого відбувається повне розчинення або заміщення іонів мінералу прикориневими іонами в складі органічних кислот або H^+ , без руйнування мінеральних кристалічних ґраток, що підтверджено раніше в [25]. Окрім того, поглинати з фосфогіпсу сполуки кремнію, сірки та заліза рослинам допомагають ризосферні організми.

В основі взаємодії мінеральних часток фосфогіпсу з ґрунтовим субстратом лежать процеси розчинення їх мінеральними кислотами, корневими виділеннями, перетворення мікроорганізмами та впливу органічних кислот, взаємодії фосфогіпсових часток з позаклітинними сполуками.

Отже, фосфогіпсові відходи належать до IV класу небезпеки, а отже не містять високотоксичних речовин, що можуть пригнічувати функціонування угруповань мікроорганізмів в біопроесах.

2 МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ В БІОПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА КОРИСНИХ БІОПРОДУКТІВ

2.1 Комплексна методика проведення еколого-біохімічних досліджень утилізації фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях переробки органічних відходів

На рисунку 2.1 наведена розроблена комбінація основних методів, використаних під час реалізації досліджень процесів утилізації фосфогіпсу.



Рисунок 2.1 - Блок-схема комбінування методів досліджень

У відповідності до розробленої схеми комбінування методів проведення досліджень варто відмітити перетин між блоками досліджень за

окремими технологічними рішеннями. Взаємозв'язок проявляється у суміжних сферах використання в біопроцесах мінеральних носіїв із фосфогіпсу (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 - Послідовність проведення експериментальних та теоретичних досліджень

Послідовність експериментальних досліджень	Проведення теоретичних досліджень
<ul style="list-style-type: none"> – розроблення методики і схеми проведення досліджень, з заданою точністю оптимальних умов проведення досліджень; – реалізація серії експериментів, з визначними технологічними та режимними параметрами у кожному досліді; – обробка та аналіз результатів вимірювань, прийняття рішень. 	<ul style="list-style-type: none"> – біохімічна та математична формалізація з урахування критеріїв оптимізації, на основі кінетики процесів утилізації фосфогіпсу; – визначення величини констант процесів з урахування впливу біотичного компоненту; – формалізація закономірностей впливу фосфогіпсу як вторинного ресурсу на процес анаеробного збродження.

Один з варіантів використання фосфогіпсу у вигляді модифікованих гранул може застосовуватися в системах очищення біогазу та біоконверсії мулових осадів міських очисних споруд та органічних відходів. В процесі цього утворюються вторинні продукти обробки у вигляді біосірки із системи біодесульфуризації газових потоків та органо-мінерального продукту відділення твердої фракції в умовах дисиміляційної сульфатредукції в біоенергетичних технологіях.

Формалізація концепції використання фосфогіпсу в межах запропонованого біохімічного підходу наведена на рис. 2.2.

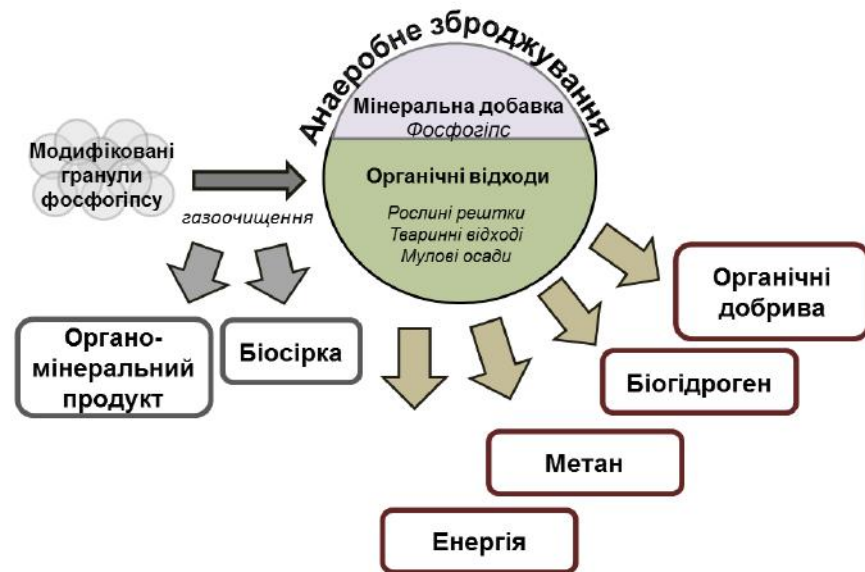


Рисунок 2.2 - Біохімічний підхід до використання потенціалу фосфогіпсу як мінерального ресурсу у процесі анаеробного збродження органічних відходів

В свою чергу добавка фосфогіпсу безпосередньо в процес анаеробного збродження органічних відходів має потенціал до виробництва енергії шляхом збільшення виходу біогазу, зокрема метану та біогідрогену, а продукти анаеробної трансформації містять окремі компоненти фосфогіпсу та нові мінеральні і органічні сполуки, що формуються у комплексній структурі та мають корисні властивості для використання у технологіях відновлення ґрунтів [26-31].

На рис. 2.3 відображено основні чинники, що впливають на ефективність процесів утилізації фосфогіпсу та продуктів на його основі в біотехнологіях.



Рисунок 2.3 - Чинники, що визначають ефективність процесів утилізації фосфогіпсу та продуктів на його основі (модифікованих гранул, біопрепаратів) в біотехнологіях

Метод екстраполяції використовують для оцінки впливу біопрепаратів на основі дігестату з фосфогіпсом на процес стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу та відновлення порушених природньо-антропогенних ландшафтів [32].

Відбір мулу осаду на очисних спорудах здійснюється раз у місяць для подальшого внесення як інокулята в процесі анаеробного збродження органічних відходів. Умови створення анаеробних умов були стандартні за міжнародною методикою здійснені [33].

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

Забарвлення за методами Грама та Циль–Нельсон проводили згідно із загальноприйнятою методикою [34]. Ідентифікація культур проводилася за визначником Бергі [35].

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

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

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

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

Вимірювання оптичної густини (OD) клітинних суспензій здійснювалось методом фотометричної абсорбції культури на аналізаторі Multiscan.

Статистичну обробку отриманих даних проводили в пакетах комп'ютерних програм MS Office – Microsoft Excel та Origin 8. Різницю середніх показників вважали достовірною за рівня значимості $p < 0,05$. Із проб зброджених мулових осадів також здійснювали виділення анаеробних мікроорганізмів методом висіву з розведень на спеціально розроблене агаризоване середовище.

Мікроскопіювання всіх зразків активного мулу (інокуляту) для здійснення процесу анаеробного збродження також піддається систематизації й обробці морфометричним програмним забезпеченням (рис. 2.4) і обробляли за допомогою цифрової системи виведення зображення «SEO Scan ICX 285

АК-Ф ІЕЕ-1394» і морфометричної програми «SEO Image Lab 2.0» (Суми, Україна).

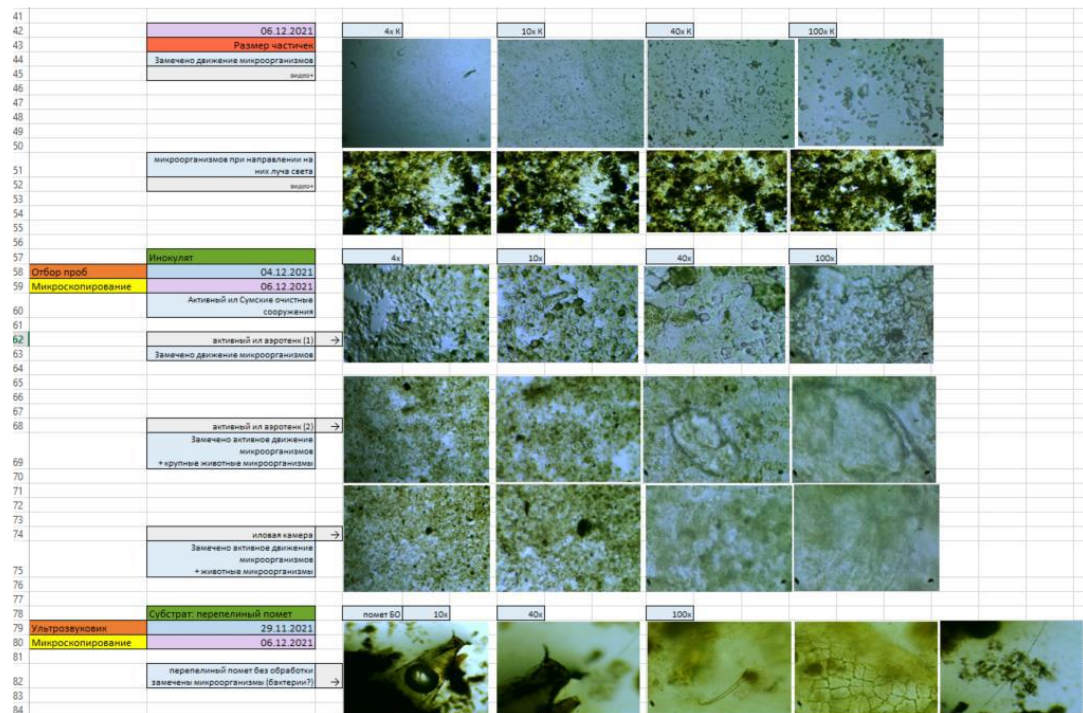


Рисунок 2.4 – Систематизація бази даних щодо активності мікроорганізмів під час анаеробного збродження

Спеціально для еколого-мікробіологічних досліджень фосфогіпсу як мінерального ресурсу в біопроцесах було розроблено кілька поживних середовищ, що наведено на рис. 2.5.

На поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали ґрунтову суспензію або активного мулу (рідка фаза) залежно від напрямку досліджень: використання в технологіях генерації біометану та біопрепаратів.

В процесі здійснення еколого-мікробіологічних досліджень рекомендовано стабільність культур бактерій визначати за показниками, що наведено на рис. 2.6.

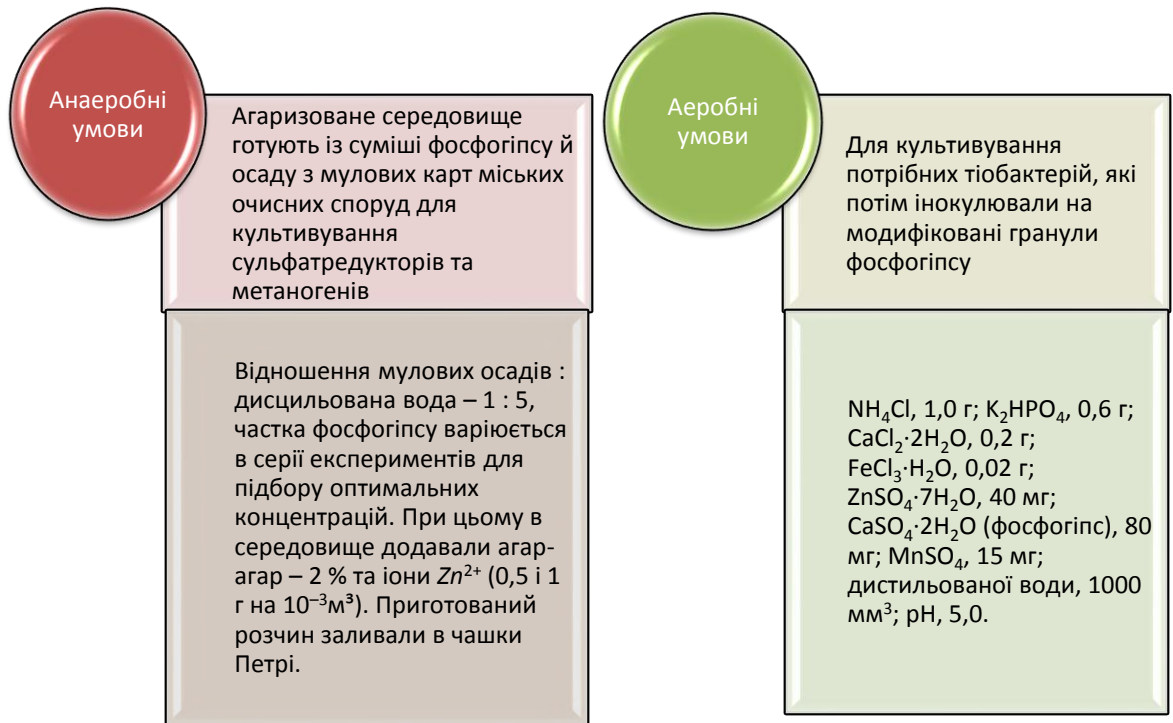


Рисунок 2.5 – Види розроблених середовищ для культивування необхідних груп мікроорганізмів в присутності фосфогіпсу

Для аналізу якісного і кількісного складу біогазу використано прилади АТЕХ газоаналізатор Geotech BIOGAS 5000 та детектор горючих газів Testo 316 Ex, які передані у довгострокове користування чеською партнерською організацією.

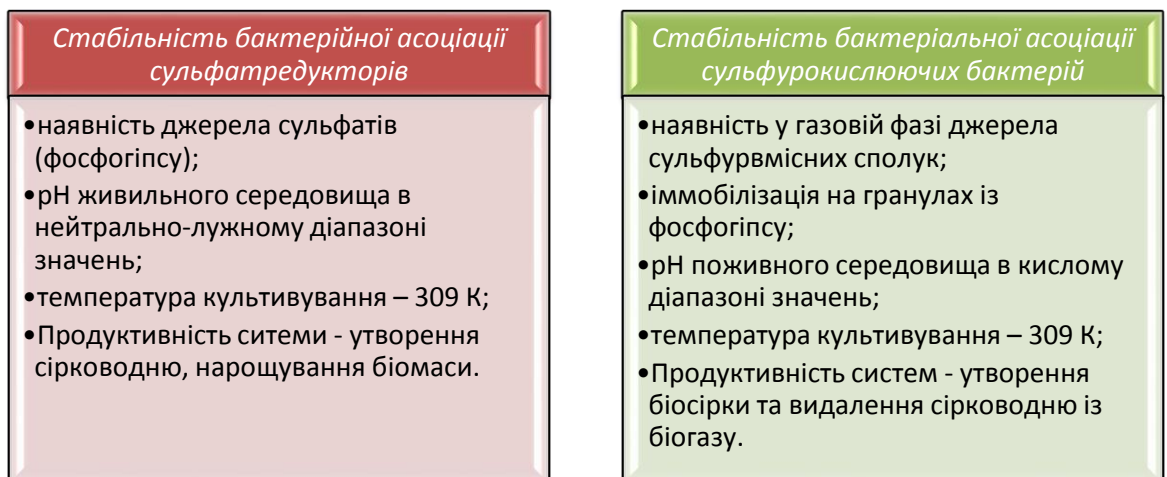


Рисунок 2.6 – Показники експрес ідентифікації стабільності бактеріальних асоціацій

2.2 Модифікація методики оцінювання розвитку біоплівки, що відповідає біохімічній активності фосфогіпсового завантаження та біопрепаратів на його основі

Етапи проведення визначення приросту біоплівки:

1. На поверхню готових середовищ у чашки Петрі додавали 1 г зразка гранул фосфогіпсу чи біопрепарату на його основі.

2. Інкубацію й підрахунок колоній, що утворювалися, проводили, враховуючи, що кожна колонія – результат розмноження однієї життєздатної клітки мікроорганізму.

При цьому з кожного розведення робили посів на набір чашок із щільним поживним середовищем (метод паралельних висівів).

3. При значному збільшенні кількість колоній для зручності використовували сітку, нанесену на задню поверхню чашки, яка складається із квадратів $0,5 \text{ см} \times 0,5 \text{ см}$, і підраховували колонії в одному квадраті й множили їх на 20 або 80, в залежності від кількості квадратів і щільності покриття колоніями поверхні.

При врахуванні результатів визначали середню кількість колоній, що вирости при посіві кожного розведення. Для одержання достовірних результатів відбирали чашки, де число колоній бактерій перебувало в межах від 30 до 300.

Якщо чашки із двох послідовних розведень попадають у цю область, кількість колонієутворюючих одиниць (КУО) в 1 мл розраховують як їхнє середнє значення.

4. Розраховують середню кількість КУО (N) в 1 мл за формулою[34]:

$$N = \frac{c}{(n_1 + 0,1 \cdot n_2) \cdot d} \quad (2.1)$$

де c – сума підрахованих колоній на всіх чашках;

n_1 – кількість чашок першого розведення;

n_2 – кількість чашок другого розведення;

d – коефіцієнт першого розведення;

0,1 – коефіцієнт, що враховує кратність першого й другого розведення.

Одержаний результат відносили до масової ваги гранул фосфогіпсу.

Порівняльна характеристика за іммобілізацією на різних матеріальних носіях, зокрема гранулах фосфогіпсу (ГФ) наведена у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Активність адсорбованих бактеріальних клітин

Домінантні роди та види в формуванні біоплівки	Носій	Вихідна сировина	Насипна щільність, г/дм ³	Активність, %	N
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	БАУ	Березове деревне вугілля	220±20	63	7
<i>Chemotrophic thiobacteria</i>	Войлок	Віскоза-войлок	250±20*	74	5
<i>Thiobacillus sp. (thioparus, thiobacilli, denitricans, thiooxidans, ferrooxidans)</i>	Керамзит, М350	Глина, глинистий сланець	300±50	91	6
	Цеоліти NaX, NaA	Алюмосилікати	650±50	92	6
	Тип «Йорш»	Полімерне волокно	350±20*	89	7
	ГФ	Фосфогіпс	630±35	94	8

100 % – максимальна активність суспензії клітин; N – кількість циклів, в яких зберігається 50 % активності біоплівки

*поверхнева щільність, г/см²

3 НАУКОВО-ПРАКТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ЗАЛУЧЕННЯ ФОСФОГІПСУ В БІОЕНЕРГЕТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

3.1 Потенціал органічних відходів як субстрату для анаеробного збродження в Україні: прогноз використання

На сьогодні досить стрімко відбувається розвиток біогазових проєктів в Україні, все станом на кінець 2020 налічувалося 27 проєктів [36], а станом на кінець 2021 року за актуальною інформацією наявні 24 об'єкта з когенераційними установками на біогазі в агропромисловому комплексі та 26 об'єкти з когенераційними установками на біогазі з полігонів і звалищ твердих побутових відходів [37].

Біогазові технології сприяють тенденціям сталого розвитку, покращення стану ґрунтів та екосистем. Окрім того, в процесі виробництва біогазу утворюється дігестат, який містить багато органічних сполук та органічного вуглецю, що дозволяє використовувати його на заміну мінеральним добривам в якості біодобрива. Дігестат як органічне добриво активує властивість ґрунту поглинання парникових газів і збільшення органічного вуглецю в ньому [38].

Європейський Союз (ЄС) став головною рушійною силою, яка сприяє зменшенню впливу промисловості на природу. На теперішній час Україна робить лише перші кроки до досягнення екологічних цілей, але співпраця з ЄС спонукає Україну застосовувати інструменти, які роблять промисловість чистішою.

Перспективність використання різних видів відходів для енергетичних цілей підтверджується прогнозованими значеннями потенціалів їх утворення.

Потенціально в Україні існують субстрати платної та безкоштовної категорії. Платна сировина включає рослинні відходи, які необхідно попередньо вирощувати, зібрати та заготовити. В Україні такою сировиною є

силосна кукурудза, із середньою врожайністю зеленої маси не більше 25 т/га. Попит на силосну кукурудзу за останні роки значно зріс, але спроби знайти належну альтернативу тривають. До платної сировини належать наступні види субстратів: силосна кукурудза, цукрове сорго, цукрові буряки, солома зернових культур.

Сировина такого типу зазвичай не використовується як моносубстрат, оскільки це є нерентабельним у виробництві біогазу з погляду на економічні витрати, а використовується як добавка до основного субстрату для врівноваження безкоштовної сировини, стабілізації та прискорення виходу продукції.

Безкоштовна або оплачена виробником у вигляді збору за вивезення відходів сировина не вносяться кошти

До безоплатної сировини відноситься сировина, за яку не вносяться кошти або сировина, за яку виробник відходів платить кошти за утилізацію. До такого виду сировини відносять тваринницькі відходи, відходи харчової промисловості, органічна фракція муніципальних побутових відходів, органічний осад очисних споруд стічних вод підприємств та органічна фракція з полігонів твердих побутових відходів (ТПВ).

Отже, перспективними субстратами для анаеробного зброджування в Україні, з огляду на технологічну доцільність, доступність та обсяг, можуть бути курячий послід, гній великої рогатої худоби, свинний гній, м'якоть цукрових буряків, пожнивні рештки.

Відповідна оцінка даних виробництва побічних продуктів та потенціалу виробництва біометану представлена на онлайн-платформі сталого агробізнесу SAF України за даними Державної служби статистики України. Розраховано, що частка біомаси рослинних решток соломи, кукурудзи та стебла соняшника, яка може бути вилучена для виробництва біогазу, становить 30-40% від технічно доступної маси. Разом з тим, зброджена маса решток повертається на поля, що компенсує потребу в поживних речовинах. Загальний прогнозований потенціал виробництва метану з розглянутих

побічних продуктів та кукурудзяного силосу становить 7800 млн nm^3 CH_4 на рік, при чому рослинні рештки можуть забезпечити майже половину потенціалу виробництва біогазу, а гній та послід разом покривають лише 11% потенціалу.

Серед рослинних решток основний потенціал виробництва біогазу забезпечують солома пшениці (36,4%) та стебла кукурудзи (34,6%). Загалом, в Україні спостерігається тенденція до збільшення загального потенціалу рослинних решток, за рахунок підвищення урожайності сільськогосподарських культур.

На рис. 3.1 складена блок-схема класифікації різних видів відходів, що містять органічні компоненти до даних [39, 40] для утилізації в енергетичних цілях.

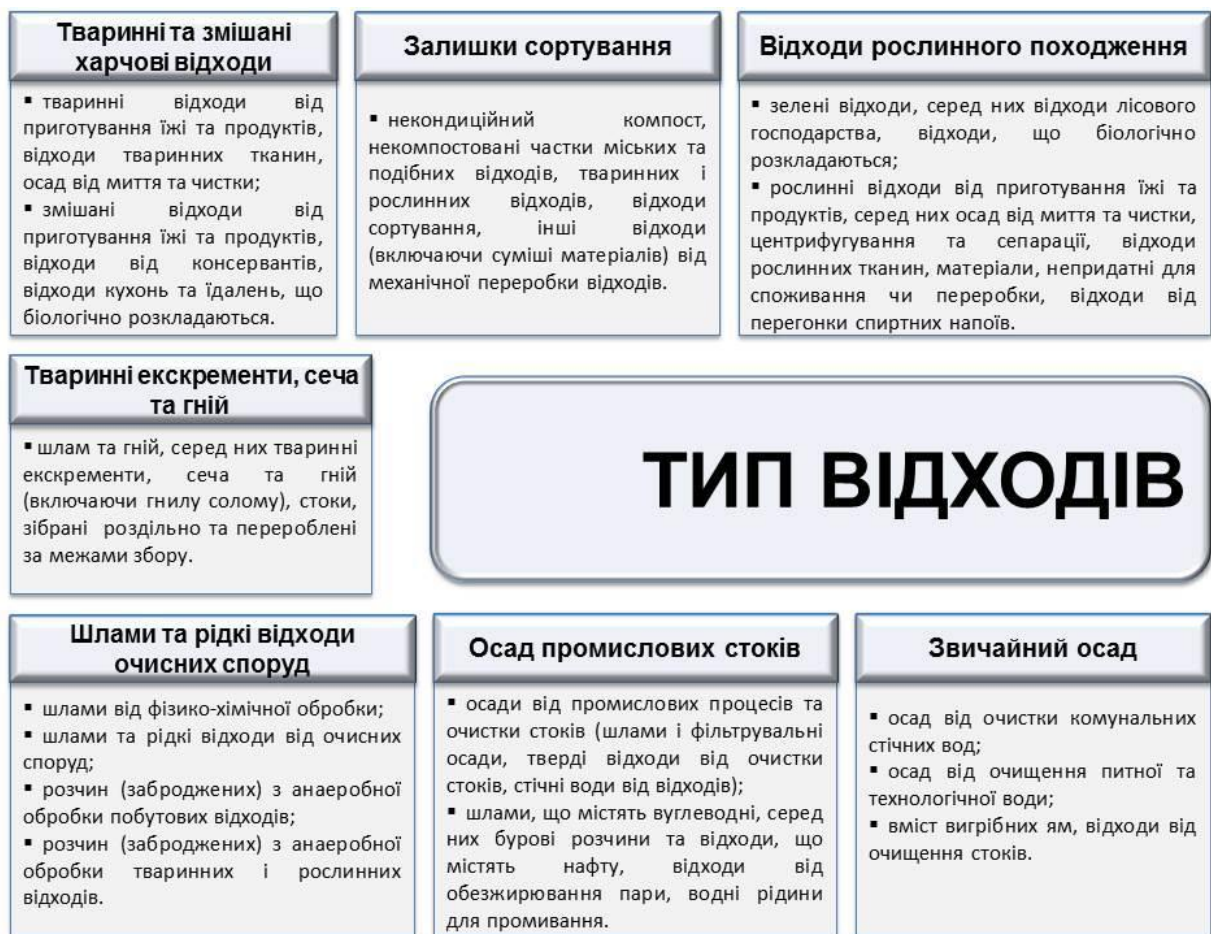


Рисунок 3.1 – Модель класифікації органічних відходів

Разом з тим, при раціональному підході до утилізації таких відходів можна отримати багато корисних продуктів, серед яких особливої уваги заслуговує дігестат, у формі, придатній після певної обробки для використання в якості добрива та дієтичної добавки.

Відповідно до аналізу [41] потенціалу виробництва біогазу сільським господарством в Україні, постачальниками сировини для біогазових установок можна вважати приблизно 1,14 млн голів великої рогатої худоби, 3,4 млн свиней та 118,9 млн свійської птиці. Можна отримати до 2,9 млрд м³ біогазу з гною тварин. Однак фрагментація українського аграрного сектору в основному на малі фермерські господарства та підприємства означає, що значна частина наявного потенціалу практично не використовується. У невеликих фермерських господарств виникають проблеми з рентабельністю та відсутністю субстрату навіть для невеликих біогазових заводів. У дослідженнях також зазначається, що понад 50% загального біогазового потенціалу (підприємств) розташовано в п'яти областях: Черкаській, Київській, Вінницькій, Дніпропетровській, Полтавській, що зумовлено рівнем розвитку сільського господарства (тваринництва). Розрахунковий потенціал виробництва біогазу з гною може забезпечити 3,17% загальної потреби України в електроенергії або 2,28% потреби в природному газі.

Середньорічна частка відходів, що містять органічний компонент, становить близько 3,13 % від загальної кількості відходів, що утворюються в Україні [42]. Проте, враховуючи багатотонність цього виду відходів (близько 15 млн тонн), слід відзначити високий потенціал використання в енергетичних цілях. Крім того, найбільш перспективними є рослинні відходи, екскременти тварин, сеча та гній, а також осад промислових стоків, на які припадає відповідно 1,32, 0,72 та 0,75% від загальної середньорічної кількості відходів, що утворюються в Україні, рис. 3.2.



Рисунок 3.2 – Відсоток відходів, що містять органічні компоненти, від загальної кількості відходів, що утворюються в Україні станом на 2020 р.

Тож, за допомогою вбудованої функції «TREND» в MS Excel, побудовано прогноз враховуючи змінні рік (x), обсяг курячого посліду у тисячах тонн на рік (y), з урахуванням статистичних даних обраний інтервал часу. Початкова точка прогнозу 2020 рік, останні дані за 5 років, що передували 2020 р., використовувались для «ретроспективного прогнозу» на 2020 - 2026 рр. [43].

При побудові прогнозів була обрана шкала часу з рівними інтервалами між точками даних - один рік. Річні інтервали вибираються відповідно до стану статистичних даних у перший день кожного року. Початковим роком, з якого склали прогноз, був обраний 2021 рік. У цьому випадку для побудови прогнозу на 2021 - 2025 роки використовувались дані за 6 років, що передували 2021 - це дозволило нам побудувати «ретроспективний прогноз».

Довірчий інтервал був обраний 95%. Це дозволило встановити діапазон навколо кожного передбачуваного значення відповідно з прогнозом на

наступні 5 років. Довірчий інтервал визначав діапазон навколо кожного передбачуваного значення, в який відповідно до прогнозу (при нормальному розподілі) імовірно повинні попасти дані, що відносяться до прогнозу на наступні 5 років. Вибір довірчого інтервалу для побудови точного прогнозу проводився окремо для кожного виду відходів. Водночас було враховано відносне лінійне відхилення з урахуванням величини середньолінійного відхилення річних обсягів відходів від середньорічного рівня утворення відходів за останні 5 років, таблиця 3.1.

Таблиця 3.1 – Прогноз утворення відходів у період 2021-2026 рр. в Україні

Вид відходів	Роки (n)					Середн є значен- ня	Середнє лінійне відхилен- ня	Відносне лінійне відхилення (довірчий інтервал прогнозу),%
	2015	2016	2017	2018	2019	$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	$\bar{l} = \frac{\sum x - \bar{x} }{n}$	$v = \frac{\bar{l}}{\bar{x}} \cdot 100$
Осад промислових стоків	3209.90	3919.80	3648.70	3630.30	3346.10	3550.96	218.368	± 6
Шлами та рідкі відходи очисних споруд	249.80	838.30	971.70	793.90	792.20	729.18	191.752	± 26
Відходи тваринного походження та змішані харчові відходи	897.00	990.60	587.60	607.50	441.00	704.74	191.248	± 27
Відходи рослинного походження	7742.30	8606.00	8782.30	7829.30	8068.60	8205.7	390.760	± 5
Тваринні екскременти, сеча та гній	4938.00	4288.70	3653.40	3233.80	3612.90	3945.36	534.392	± 14
Звичайний осад	397.60	693.60	515.10	643.50	563.30	562.62	85.016	± 15
Залишки сортування	35.60	81.90	63.2	63.60	69.20	62.7	10.840	± 17

Враховуючи розмір довірчого інтервалу, нижня та верхня межі були обрані та прийняті як можливі сценарії прогнозу. Водночас нижню межу довірчого інтервалу використовували як негативну проєкцію – зменшення швидкості утворення курячого посліду. Верхня ж межа довірчого інтервалу приймається як позитивний прогноз – збільшення швидкості утворення курячого посліду.

Результати побудованого прогнозу графічно представлено на рис. 3.3, де лініями зображено центральний тренд між нижньою та верхньою межами довірчого інтервалу.

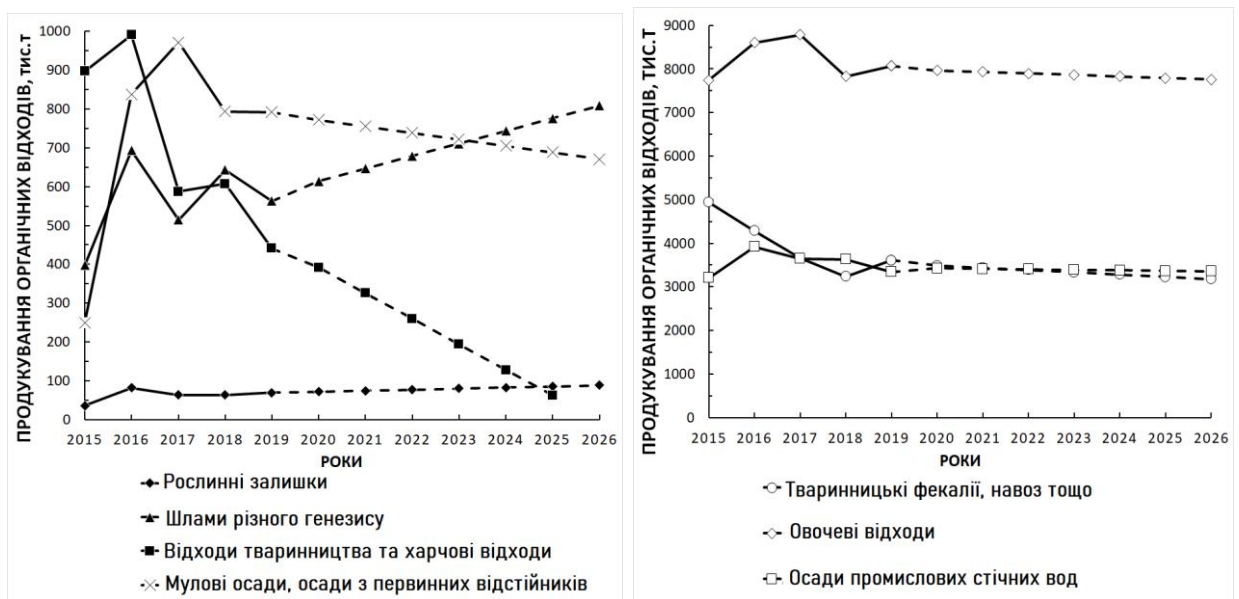


Рисунок 3.3 – Прогнози потенціалу утворення різних видів відходів, що містять органічні компоненти [30]

Незважаючи на значні коливання фактичних показників утворення відходів, прогнози, які будуються до 2026 року, свідчать про відносно стабільний річний рівень утворення відходів рослинного походження, екскрементів тварин, сечі, гною, а також шлам промислових стічних вод. Детальніше зосередившись на кожному з аналізованих показників, зазначимо, що відходи тваринного походження та змішані харчові відходи з 2019 року мають стрімку тенденцію до зменшення за рахунок нових технологій

переробки харчових продуктів тваринного походження, їх фізичного скорочення та переробки тваринних відходів. Зосереджуючись на аналізі осадів та рідких відходів від переробки відходів, динаміка скорочення цих видів відходів значно повільніша, що адекватно відображає критичну ситуацію в Україні з переробкою та захороненням побутових відходів, осадів та рідких відходів з очисних споруд. Екскременти тварин, сеча та гній демонструють незначне скорочення абсолютного обсягу протягом наступних п'яти років (2021-2026), але це пов'язано не стільки зі скороченням відходів, скільки зі скороченням поголів'я худоби в аграрному секторі України. Обсяг рослинних відходів та осадів промислових стоків у прогнозованому періоді майже не змінюється у прогнозований період, що цілком зрозуміло, оскільки лісогосподарські та промислові підприємства України недостатньо уваги приділяють екологічній складовій своєї діяльності.

Особливий інтерес представляє тип відходів звичайного осаду, що має високу тенденцію до збільшення швидкості утворення. Ця проблема є актуальною для всіх регіонів України, оскільки модернізація комунального господарства не проводиться, а з кожним роком збільшується знос комунальних водоочисних споруд, що відображає прогнозні величини відходів. Зростання спостерігається також при сортуванні залишків, але це не так критично, як попередній показник, але також потребує уваги з боку держави, бізнесу та громадськості.

Зауважимо, що враховуючи причини скорочення вищезазначених видів відходів до 2026 року, одним із факторів їх скорочення є активний розвиток екологічно чистих технологій, у тому числі із застосуванням процесів анаеробних процесів бродіння. Саме інноваційні розробки повинні стати поштовхом до скорочення усіх видів відходів у найближчі п'ять років (2021-2026).

Згідно з аналізом даних статистичної звітності підприємств, розвиток птахівництва за період з 1990 р. по сьогоднішній день можна розділити на два

етапи – спад виробництва птиці з 1990-1997 рр. та пожвавлення виробництва з 1998 р. року по сьогоднішній день [44].

3.2 Біохімічні і фізико-хімічні наукові засади інтенсифікації анаеробного зброджування за допомогою фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях

З огляду на наукові засади залучення фосфогіпсу в біопроекти в довкіллі можна сформулювати положення щодо механізмів видалення фосфору з мулових осадів в період стабілізації анаеробних процесів в умовах сульфатредукції разом з фосфогіпсом. За умови не тільки виділення фосфат-іонів з клітин мікроорганізмів активного мулу в процесі анаеробного зброджування, а й також руйнування металфосфатних комплексів мулових осадів.

Переважає більшість гетеротрофних мікроорганізмів активного мулу та в стічних водах мають здатність до акумуляції фосфору, а саме у процесі анаеробної стабілізації відбувається дифузія фосфат-іонів з мікробної клітини внаслідок активного виділення летких жирних кислот. Допускаючи, можливий лізинг цих клітин мікроорганізмів з виділенням поліфосфатів у процесі анаеробної деструкції, що досліджено в [45].

Чітке дотримання термодинамічної послідовності окисно-відновних потенціалів як бажаних акцепторів характерне для неорганічних сполук. З огляду на послідовність використання в процесі біохімічних реакцій акцепторів електронів, що представлена на рисунку 3.4, для якіснішого проходження процесу сульфатредукції, потрібно проводити попередню денітрифікацію стоків та осадів в окремому біоочисному блоці.

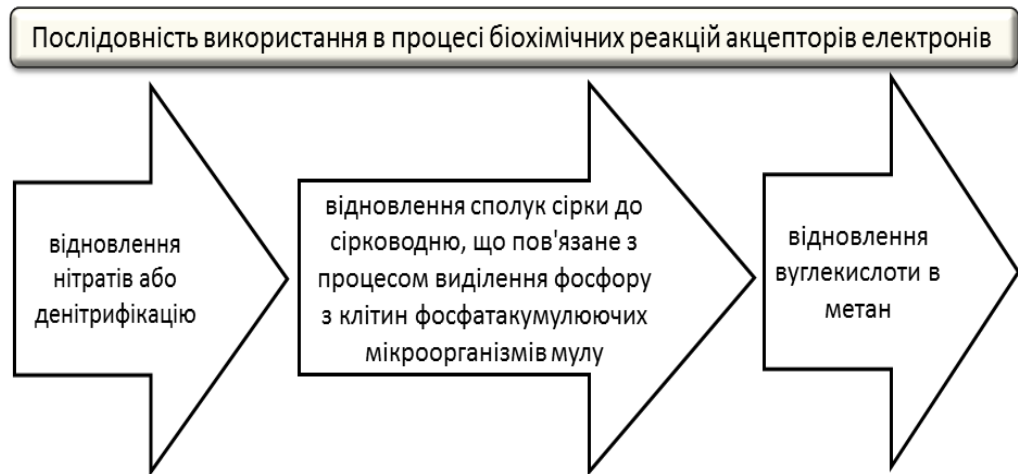
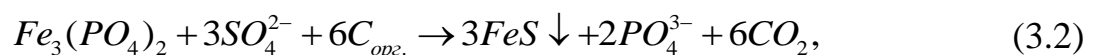


Рисунок 3.4 –Послідовність використання в процесі біохімічних реакцій акцепторів електронів

В цілому закономірності біохімічних трансформацій фосфору в процесі анаеробної переробки мулових осадів та фосфогіпсу наступні [25, 46]:

- мобілізація фосфору із сполук гідроксиду заліза (III), що зв'язує фосфор, проявляється в позбавленому кисню просторі біореактора, і трьохвалентне залізо відновлюється органічною речовиною, присутньою в мулових осадах в процесі мікробної редукції. Оскільки солі заліза, в тому числі $Fe_3(PO_4)_2$, розчинні іони Fe^{2+} і P починають дифундувати;
- з процесом ферментації органічних речовин в анаеробних умовах відбувається утворення виділення поліфосфатів $(HPO_3)_n$ та летких жирних кислот з клітин мулу в рідку фазу.

Фосфат-іони вступають в реакцію з іонами кальцію з утворенням малорозчинних сполук перейшовши у розчин. В умовах сульфатредукції з відновленням фосфору механізми протікання анаеробної стабілізації можна описати наступними біохімічними реакціями дефосфатації:



де $C_{орг.}$ – органічний субстрат; a_{PO} , a_H – стехіометричні коефіцієнти.

Термінальна стадія процесу конверсії органічної речовини мулових осадів відображена у біохімічних рівняннях.

Процес сульфатредукції інтенсифікується при внесенні джерела макро- і мікроелементів у вигляд фосфогіпсу і, відповідно, розвиток екологіо-трофічних груп бактерій, які його здійснюють, що відповідає принципу автоселекції. В процесі сульфатредукції відбувається виділення поліфосфатів $(\text{HPO}_3)_n$, що представлено в рівнянні (3.1), з клітин мулу в рідку фазу, де присутня $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ є резервна органічна речовина в рідкій фазі мулових осадів.

Реакція відновлення фосфату заліза (III) в анаеробних умовах до Fe^{2+} з подальшим зв'язуванням іонів у формі сульфідів описана у рівнянні (3.2). Слід враховувати, що іони металів активно вступають у взаємодію з гідросульфід і сульфід-іонами, а фосфат-іони виділяються в рідку фазу, з якої фосфор можна виділяти у вигляді солей з використанням в якості добрива.

На рис. 3.5 наведено мікроскопіювання фосфогіпсу під час його сполучення із рідкою фазою. Початковий стан активного мулу (інокулят) перед анаеробним збродженням наведено на рис. 3.6. Моніторинг стану анаеробного мулу показав, включення напівпрозорих частинок кристалічної структури в пластівцях мулу (рис. 3.7), а отже наявність твердої мінеральної фази у вигляді кальциту [47].



Рисунок 3.5 – Світлова мікроскопія фосфогіпсу в рідкій фазі за концентрації 5 грам на 200 мл трубопроводної води, збільшення 40х

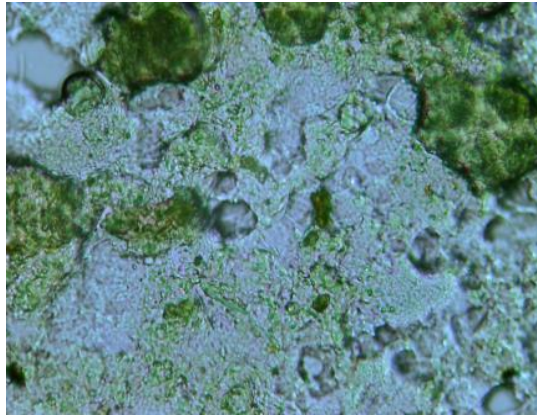


Рисунок 3.6 – Світлова мікроскопія мулових осадів, збільшення 40х

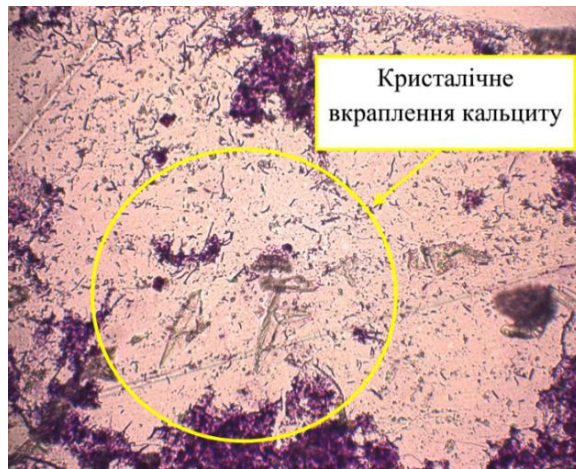


Рисунок 3.7 – Світлова мікроскопія кристалічних структур в бактеріальній масі анаеробного мулу, збільшення 100х.

Асоціація значної кількості сульфатредукторів, кількість яких досягає $1,0 \cdot 10^{10}$ КУО/см³ формується у процесі спільної анаеробної стабілізації фосфогіпсу та мулових осадів. Знімки світлової мікроскопії зброджених мулових осадів дають можливість спостерігати різні форми клітинних агрегатів зі зміною швидкості росту мікроорганізмів. В період неповного окислення органічної речовини до ацетатів домінують ацетатотрофні мікроорганізми асоціації, тому першочергове значення для стабільної роботи системи має видалення летких жирних кислот (ацетатів), або відбувається закисання середовища (зниження рН до 5,0).

В умовах сульфатредукції внаслідок активного виділення летких жирних кислот відбувається дифузія фосфат-іонів з мікробної клітини у

процесі анаеробної стабілізації. За допомогою специфічних білків-переносників в клітинах може поглинається фосфор проти градієнта концентрації шляхом енергозалежного процесу. Система здійснює поглинання і викид P разом з катіоном двовалентного металу, переноситься іон MeHPO_4^+ , де Me – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} . Додатково, можливий лізинг клітин цих мікроорганізмів з виділенням поліфосфатів [47].

За умови відсутності конкуруючих денітрифікаторів в анаеробних умовах фосфоракумулюючі бактерії мулових осадів здатні до вилучення органіки, з затратами енергії в результаті розпаду внутрішньоклітинних поліфосфатів та виділенням в зовнішнє середовище ортофосфатів.

У процесі життєдіяльності сульфатредукторів відбувається виділення сірководню, який впливає на активність ферментних систем клітин активного мулу, а саме виділення металфосфатних комплексів та осадження разом з іонами металів сульфідів та гідросульфідів в твердій фракції. Фосфати заліза руйнуються з утворенням сульфиду заліза, а фосфат-іони переходять в рідку фазу.

3.3 Комплексний біопрепарат на основі дігестату (органічного добрива) із фосфогіпсом та продукування біогазу за варіації дозування фосфогіпсу

Багаторічні трави вважаються перспективними енергетичними культурами завдяки ряду характеристик, які роблять їх привабливими для інтенсивного виробництва біомаси порівняно з однорічними культурами, а саме: високий потенціал врожайності, високий вміст лігніну та целюлози в їх біомасі, висока теплотворність, низький вміст води, низька складність обробки полів, тощо. Окрім того, енергетичні трав'янисті культури можуть покращувати умови біорізноманіття та надавати можливості для одночасної фіторе mediaції, контролю за ерозіями, підвищення органічного вуглецю в ґрунті, mediaцію водних потоків та утримання поживних речовин [48].

Серед таких багаторічних трав великий енергетичний потенціал у Європі демонструє канаркова трава очеретяна як для прямого спалювання, так і як сировина для пелет та іншого твердого біопалива [49]; у біотехнологіях, виробництва біогазу [50].

Канаркова трава очеретяна характеризується високою природною концентрацією та різноманітністю алкалоїдів, містить деякі антоціани, вміст лігніну, целюлози, золи становить відповідно 23,2%, 37,1%, 2,3% у сухій речовині. Важливими перевагами цієї рослини є висока врожайність, низькі витрати на вирощування та здатність рости в різних умовах. Крім використання біоенергії, його можна використовувати для фітореMediaції та видалення сполук азоту.

Перспективним способом покращення внесення корисних елементів в ґрунт є використання дігестатів в якості біодобрив. Канаркова трава очеретяна може дати можливість збагачення корисними елементами ґрунту. Ця багаторічна трав'яниста і швидкозростаюча рослина демонструє високу врожайність біомаси у діапазоні 5–10 т сухої маси/га/рік в поєднанні з помірно високим потенціалом накопичення цільових елементів [51].

Метою нашого дослідження було оцінити процес виробництва біогазу з *Phalaris arundinacea* з акцентом на відновлення та збагачення дігестатату за рахунок фосфогіпсу як мінеральної добавки для збагачення корисними макро- та мікроелементами.

У лабораторному експерименті рослинній субстрат канаркової трави було використано для виробництва біогазу в процесі анаеробного зброджування у безперервному реакторі при рН 7,0 і температури 39 °С. Досліджено вплив різних швидкостей мінерального навантаження в відношеннях 5% та 15% добавки фосфогіпсу до маси сухої речовини рослинного субстрату на виробництво біогазу, вихід метану, якість і концентрацію елементів в дігестаті до та після процесу анаеробного зброджування.

Використаний біодігестат отримували після анаеробного зброджування та аналізували концентрації мікроелементів методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

У реакторі безперервної дії різна швидкістю органічного навантаження впливала на процес анаеробного зброджування та на виробництво біогазу, що представлено на графіках динаміки процесу зброджування протягом 20 днів (рис. 3.8–3.9).

Під час порівняння варіантів зброджування з мінеральною добавкою, то кращу якість та більшу кількість біогазу прослідковано у варіанті 5% добавки фосфогіпсу до маси сухої речовини рослинного субстрату. Збільшення коефіцієнта мінерального навантаження фосфогіпсу призводить до зменшення виробництва біогазу, через переважання в асоціації мікроорганізмів сульфатредукторів. Виникає потреба додаткового осадження сульфідної фракції, що утворюється в біореакторі. Це в перспективі дає можливість використання такого типу добавки для анаеробного зброджування сировини забрудненої важкими металами з можливістю їх осадження надлишковою сульфідною фракцією. Збродження лише інокуляту не мало стабільного виходу біогазу та відзначалась довготривала лаг-фаза процесу ферментації.

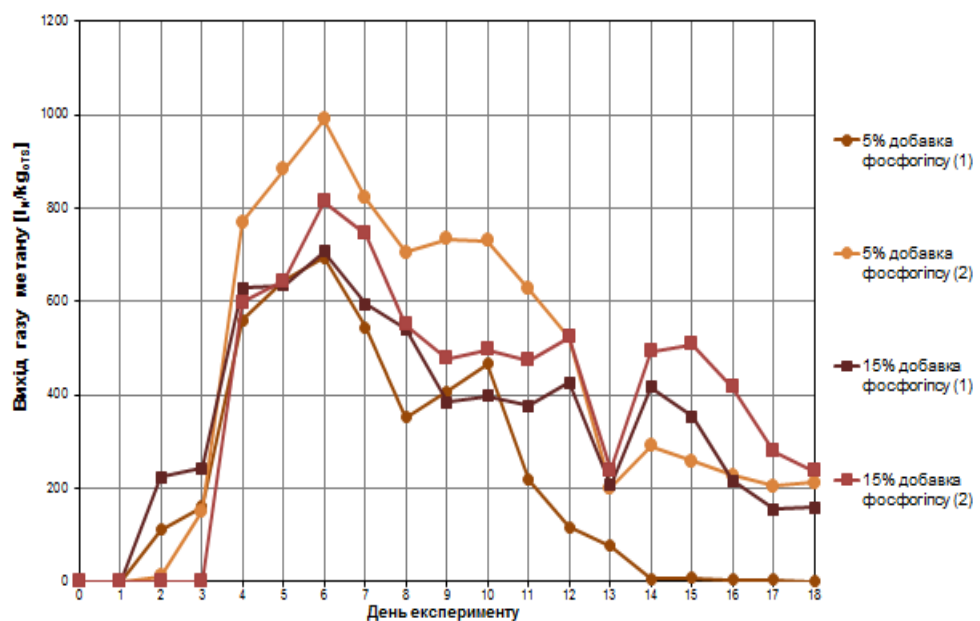


Рисунок 3.8 – Динаміка виходу метану

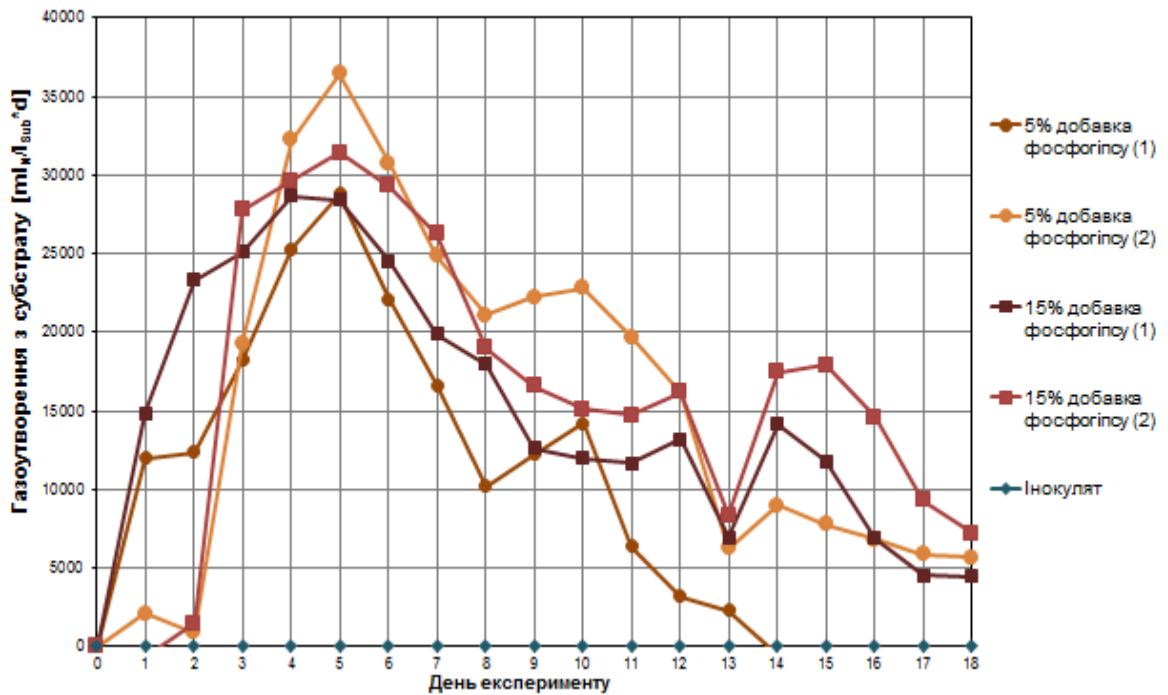


Рисунок 3.9 – Динаміка газоутворення біогазу з субстрату

Загальний вигляд дигестату рідкої та твердої фаз наведено на рис. 3.10.

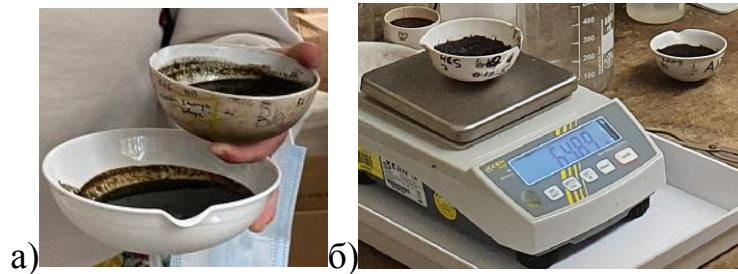


Рисунок 3.10 – Знімок вигляду дигестату, що отримано після

анаеробного зброджування рослинного субстрату та фосфогіпсу: а) рідка фаза; б) тверда фаза.

Концентрації калію, кальцію, кремнію, сірки та алюмінію були значно збільшені в дигестаті, що представлено на рис. 3.11. Ріст Ca, Sa, S, Al та мікродоз групи рідкісноземельних елементів явно пов'язаний з додатковим внесенням багатого на ці компоненти фосфогіпсу. Крім того, чим вище рівень

мінерального навантаження (відсотковий вміст фосфогіпсу), тим вищим було збагачення елементами в дигестаті, можливо, через відмінності в доступності субстратів для мікроорганізмів і зміни хімічних зв'язуючих форм елементів у складі.

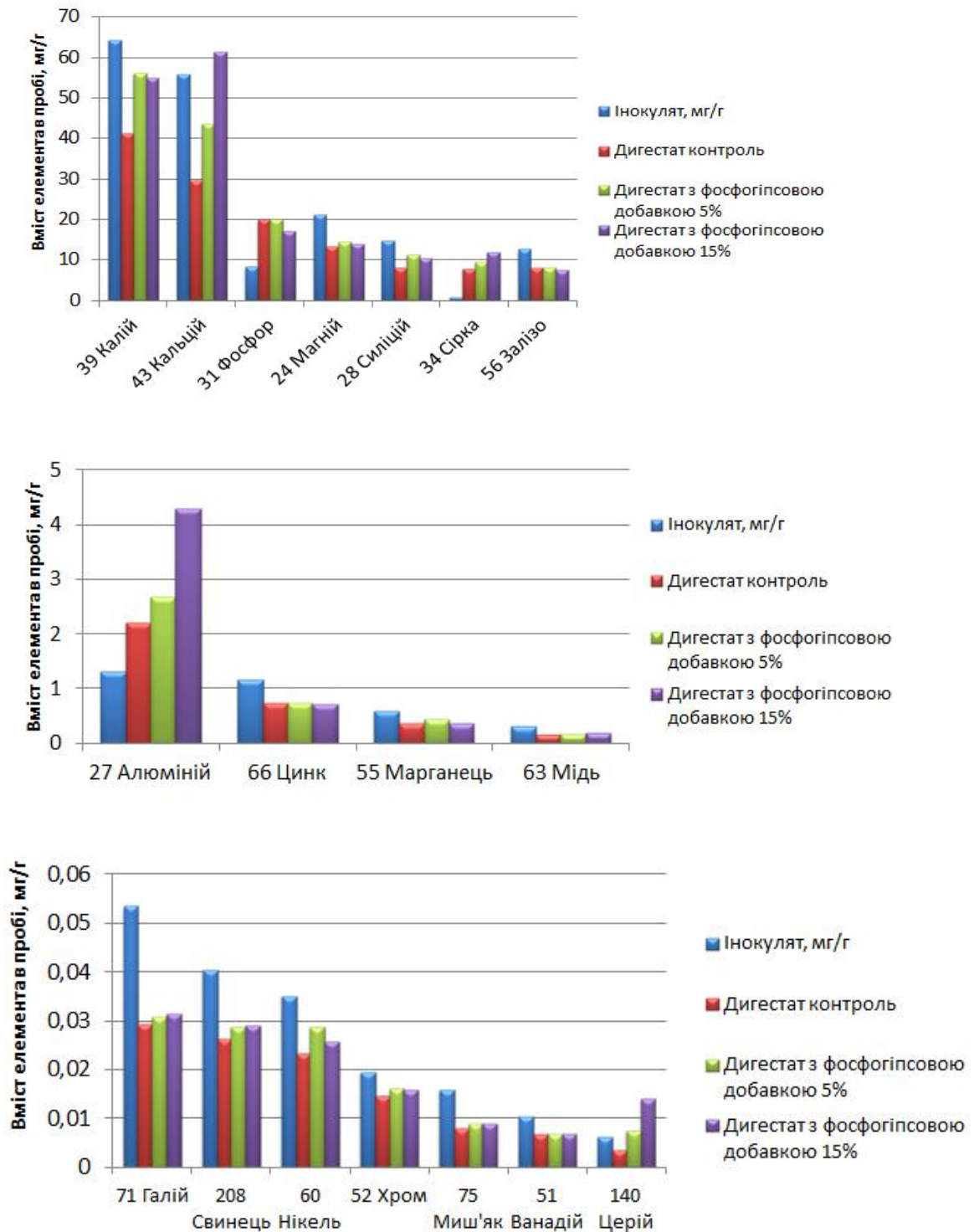


Рисунок 3.11 – Аналіз елементного складу дигестату, що отримано після анаеробного зброджування рослинного субстрату та фосфогіпсу

Через високу концентрацію Ge (0,96 мкг/г) і рідкоземельних елементів (РЗЕ) (12,26 мкг/г) у гною, використаному в досліді, збільшення співвідношення 40/60 сіно/гній призводить до зниження концентрації цих елементів (Ge 0,46). мкг/г і РЗЕ 1,6 мкг/г) у дігестаті.

Виходячи з цього, поточні дослідження спрямовані на оптимізацію процесів елементного відновлення, збагачення, виробництва біогазу та виявлення змін хімічних форм зв'язування цільових елементів у дігестаті.

Помічено зменшення вмісту фосфору в зразках з фосфогіпсовою добавкою на відміну від контрольного зразка. Отже, сполуки фосфору були виділені в рідку фракцію та можуть бути застосовані в комплексі з одержаним органо-мінеральним продуктом. Отримані результати аналізу мінеральної складової кінцевого продукту підтверджують основні положення вищенаведеної біохімічної моделі процесу.

Нами запропоновано модель механізмів сорбції важких металів на органо-мінеральному біопрепараті на основі дігестату із додаванням в процесі анаеробного збродження фосфогіпсу та електрохімічною активацією кінцевого продукту перед внесенням у ґрунт (рис. 3.12), що заснована на процесах комплексоутворення, осадження, окисно-відновних процесах, катіонно обмінних та електростатичного тяжіння.

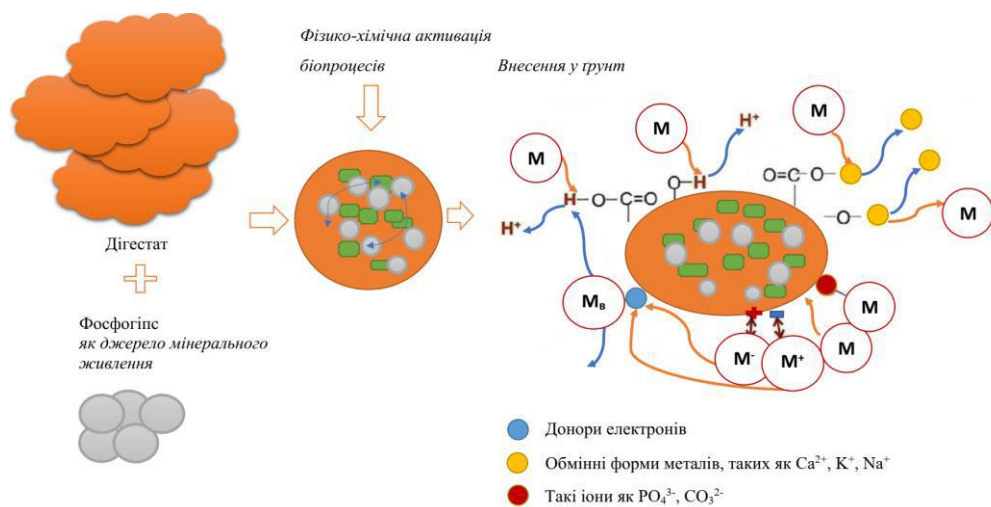


Рисунок 3.12 – Формалізація процесів адсорбції важких металів на поверхні органо-мінерального біопрепарату, де М – умовне позначення металу, M_v – відновлена форма іонів металів

Таким чином, актуальним завданням залишається пошук ефективних місцевих бактеріальних біосорбентів, які можуть вижити навіть у токсичних умовах навколишнього середовища у різних метаболічних станах. Подальші дослідження будуть направлені на вивчення органо-мінеральних біокомпозитів після збродження різних ко-субстратів на основі органічних відходів у мікропольових умовах на забруднених важкими металами ґрунтів.

ВИСНОВКИ

1.1 Проведене моделювання тенденцій поведінки з фосфогіпсом та визначення альтернативних рішень для його використання. Здійснена візуалізація кластерних взаємозв'язків у наукових публікаціях різних галузей використання фосфогіпсу та його застосування в промисловості. Прослідковано, що його компонентний склад та ефективне вилучення корисних та зв'язування токсичних компонентів на при переробці фосфогіпсу має важливий вплив на процеси валоризації фосфогіпсу. Таким чином, на основі аналізу сучасних досліджень фосфогіпсу визначено, що саме характеристики компонентного складу дозволяють використовувати фосфогіпс в різних напрямках утилізації. Тому було визначено концепцію комплексного біохімічного підходу до питань поведінки з фосфогіпсом. У контексті концепції запропонована біохімічна переробка фосфогіпсу з використанням біопроектів та впровадження нових біотехнологічних рішень з переробки фосфорної сировини, що дозволить знизити рівень техногенного тиску на навколишнє середовище.

1.2 Досліджено екологічні властивості відвального фосфогіпсу і змінюється та трансформується з часом складування відповідно до розміщення терас. На території відвалу прослідковуються варіації значень елементного складу та рН від 3,34 до 7,35. Досліджено, що фосфогіпсу має потенціал використання як мінеральний носій для корисних груп мікроорганізмів у біопроецесах детоксикації компонентів навколишнього середовища

2.1 Розроблена комплексна методика комбінування методів проведення еколого-біохімічних досліджень утилізації фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях переробки органічних відходів, на перетині між блоками досліджень за окремими технологічними рішеннями. Визначено основні чинники, що впливають на ефективність процесів утилізації фосфогіпсу та

біопродуктів на його основі та оптимальні рівні параметрів функціонування запропонованих біохімічних систем утилізації фосфогіпсу.

2.2 Здійснена модифікація методики визначення приросту біоплівки з врахуванням середньої кількості колоній, що відповідає біохімічній активності гранульованого завантаження із фосфогіпсу та біопрепаратів на його основі.

3.1 Для оцінки перспектив використання відходів з органічним компонентом як субстрату для анаеробного бродіння була оброблена статистична інформація щодо утворення відходів в Україні та побудований прогноз на 2021-2026 роки щодо їх подальшого утворення. Дослідження виявило домінуючі типи відходів, які, як правило, збільшуються або майже не змінюються протягом цього періоду, а саме шлами стічних вод, шлами промислових стоків, фекалії тварин, сеча та гній, рослинні відходи.

3.2 Запропоновано науково-методичний підхід інтенсифікації процесів анаеробної трансформації за допомогою фосфогіпсу в біоенергетичних технологіях, що засновано на біохімічних та фізико-хімічних механізмах стимулювання розвитку окремих еколого-трофічних груп мікроорганізмів.

3.3 У комплексному біопрепараті на основі дігестату (органічного добрива) із фосфогіпсом порівняно з дігестатом без добавки значно збільшені концентрації калію, кальцію, кремнію, сірки та алюмінію, що дає можливість використання біопрепаратів на ґрунтах, що потребують відновлення родючості та біостимулювання розвитку корисної ґрунтової біоти.

3.4 У лабораторних умовах визначено, що продуктивність виробництва біогазу з вищим вмістом метану прослідковано за варіації дозування фосфогіпсу 5% до маси сухої речовини рослинного субстрату порівняно з варіантом 15% добавки.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Екологічний паспорт Сумської області. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. URL: https://mepr.gov.ua/files/docs/eco_passport/2021/Сумська%20обл.pdf.
2. The role of trace elements on anaerobic co-digestion in biogas production / A. N. Matheri et al. Proceedings of the World Congress on Engineering: Vol II, London, U.K., 29 June – 1 July 2016. 2016.
3. Comparative analysis of the effect of cell immobilization on the hydrogenotrophic biomethanation of CO₂ / T. Dağlıoğlu et al. Green house gases. 2021. Volume 11, Issue 3. URL: <https://doi.org/10.1002/ghg.2062>.
4. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects / Y. Chernysh et al. Applied Sciences. 2021. Vol. 11, no. 4. P. 1575. URL: <https://doi.org/10.3390/app11041575>.
5. Chernysh Y., Plyatsuk L. Environmentally Friendly concept of phosphogypsum recycling on the basis of the biotechnological approach. World Sustainability Series. Cham, 2019. P. 167–182. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-030-26759-9_10.
6. An efficient methodology to use hydrolysate of phosphogypsum decomposition products for CO₂ mineral sequestration and calcium carbonate production / W. Zhang et al. Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 259. P. 120826. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120826>.
7. Рентгенозахисні властивості фосфогіпсового в'язучого з рідкоземельним наповнювачем / А. Ф. Булат та ін. Науковий вісник НГУ. 2010. № 5. С. 48–51.
8. Белюченко І. С., Добридень Є. П., Муравйов Є. І. Екологічні особливості фосфогіпсу та доцільність його використання у сільському господарстві. м. Краснодар, 18–19 берез. 2010 р. 2010. С. 13–22.

9. Можливості рекультивації бурових шламів та солонців з використанням фосфогіпсу / Л. Н. Скіпін та ін. Аграрний вісник Уралу. 2013. 6 (112). С. 71–73.
10. Рекультивація земель, забруднених мазутом / О. В. Калініна. Екологічний Вісник Північного Кавказу. 2009. Т. 5, № 3. С. 86-87.
11. Metataxonomics of Tunisian phosphogypsum based on five bioinformatics pipelines: Insights for bioremediation / H. Trifi et al. Genomics. 2020. Vol. 112, no. 1. P. 981–989. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ygeno.2019.06.014>.
12. Барахніна В. Б., Хафізова А. А., Кіреєв І. Р. Дослідження можливості використання фосфогіпсу при біоочищенні бурових стічних вод. Башкирський хімічний журнал. 2011. Т. 18, № 2. С. 90–92.
13. Черниш Є. Ю. Утилізація осадів стічних вод сульфідогеною асоціацією мікроорганізмів : дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 21.06.01 / Є. Ю. Черниш. Суми, 2014. 215 с.
14. Plyatsuk L., Chernish E. Intensification of anaerobic microbiological degradation of sewage sludge and gypsum waste under bio-sulfidogenic conditions. The Journal of Solid Waste Technology and Management. 2014. Vol. 40, no. 1. P. 10–23. URL: <https://doi.org/10.5276/jswtm.2014.10>.
15. Microbial diversity in sulfate-reducing marine sediment enrichment cultures associated with anaerobic biotransformation of coastal stockpiled phosphogypsum (Sfax, Tunisia) / H. Zouch et al. Frontiers in Microbiology. 2017. Vol. 8. URL: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01583>.
16. Plyatsuk L. D., Chernysh Y. Y. The Removal of Hydrogen Sulfide in the Biodesulfurization System Using Granulated Phosphogypsum. Eurasian Chemico-Technological Journal. 2016. Vol. 18, no. 1. P. 47. URL: <https://doi.org/10.18321/ectj395>.
17. Дензанов Г. О., Петрук Г. Д. Ресурсозберігальна технологія біоковерсії природних фосфатів. Екологічний вісник. 2006. Бер.-кв. С. 25.
18. Яхненко О. М., Черниш Е. Ю. Моніторингові дослідження процесу накопичення та складування фосфогіпсових відходів у навколишньому

- середовищі. «Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіону» : Зб. тез доп. X Міжнар. науково-практ. конф., м. Харків, 20–21 жовт. 2015 р. 2015. С. 99–101.
19. Системний підхід до екологічного моніторингу в районі розміщення відвалу фосфогіпсових відходів / Л. Д. Пляцук та ін. Екологічний вісник. 2015. 4 (34). С. 77–85.
20. Modelling of the vertical migration process of phosphogypsum components in the soil profile / Y. Y. Chernysh et al. Journal of Engineering Sciences. 2017. Vol. 4, no. 2. P. g6–g11. URL: [https://doi.org/10.21272/jes.2017.4\(2\).g6](https://doi.org/10.21272/jes.2017.4(2).g6).
21. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля / О. М. Яхненко та ін. Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2016. 1 (13). С. 110–119.
- 22.. Черниш Є. Ю. Методологічні основи оцінки техногенного навантаження від місць накопичення та складування фосфогіпсу. Питання наук про Землю в концепції сталого розвитку Білорусі : зб. наук. ст., м. Гомель, 10 листоп. 2017 р. 2017. С. 385–389.
23. Пляцук Л. Д., Черниш Є. Ю. Системно-синергетический подход к исследованию и моделированию состояния окружающей среды. «Проблеми екологічної безпеки» : Зб. тез доп. XIII Міжнар. науково-техн. конф., м. Кременчук, 6–8 жовт. 2015 р. 2015. С. 52.
24. Муравйов Є. І., Добридень Є. П. Фізичні властивості фосфогіпсу та його сумішей. Екологічний вісник Кавказу. 2008. Т. 4, № 2. 18-23.
25. The Influence of Phosphogypsum Addition on Phosphorus Release in Biochemical Treatment of Sewage Sludge / Y. Chernysh et al. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2018. Vol. 15, no. 6. P. 1269. URL: <https://doi.org/10.3390/ijerph15061269>.
26. Івлєва А. В., Черниш Є. Ю. Екологічно безпечні технології комбінацій процесів анаеробного збродження з фізико-хімічною обробкою відходів. «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» : Зб. наук. пр.

- Міжнар. науково-практ. конф., м. Шостка, 20–22 жовт. 2021 р. Суми, 2021. С. 162–166.
27. Electric vehicle and emission reduction / Y. Chernysh та ін. «Industrial Technologies and Engineering» : Матеріали VIII Міжнар. конф., м. Шимкент, 10–11 лип. 2021 р. С. 275–282.
28. Investigation of the directions of using a hybrid composition bioproduct for detoxification of a soil ecosystem contaminated with heavy metals and oil products. / Chernysh Y. et al. *Biodiversity & Environment*. 2021. 13 (1). P. 80–94.
29. Bioenergy waste recycling: modelling of development trends./ Y. Chernysh et al. *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2020. 34, С. 141–152.
30. The potential of organic waste as a substrate for anaerobic digestion in Ukraine: trend definitions and environmental safety of the practices. / Ye. Chernysh et al. *Journal Environmental Problems*. 2021. V. 6, № 3. P. 135–144.
31. Chernysh Y., Ivlieva A., Balintova M. Anaerobic technologies for wastewater and sewage sludge treatment: development prospects. 6-й Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» : зб. матеріалів, м. Львів. 2021. С. 53.
32. Черниш Є. Ю., Скворцова П.О., Бохман Б. Потенціал органічних відходів у технологіях виробництва біодобрив для ремедіації ґрунтів. 6-й Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» : зб. матеріалів, м. Львів. 2021. С. 189.
33. A Review of the Chemistry of Anaerobic Digestion: Methods of Accelerating and Optimizing Process Efficiency / A. Anukam et al. *Processes*. 2019. Vol. 7, no. 8. P. 504. URL: <https://doi.org/10.3390/pr7080504>.

34. Sato T., Shamoto M. A Simple Rapid Polychrome Stain for Epoxy-Embedded Tissue. *Stain Technology*. 1973. Vol. 48, no. 5. P. 223–227. URL: <https://doi.org/10.3109/10520297309116628>.
35. *Визначник бактерій Берджі: у 2-х Т / 35*. Хоулт Дж та ін. Москва, 2007. 800 с.
36. Біогазові проєкти в Україні 2020. Інфографіка - SAF Україна. SAF Україна. URL: <https://saf.org.ua/news/1042/>
37. Біоенергетичні об'єкти: інфографіка - UABIO. UABIO. URL: <https://uabio.org/materials/11862/>
38. Як сталі біогазові технології сприяють оздоровленню ґрунтів та екосистем? – 3 аргументи до Всесвітнього дня ґрунтів - UABIO. UABIO. URL: <https://uabio.org/news/9351/>
39. Державний класифікатор України. Класифікатор відходів ДК 005-96 (Розділи Б.1 - Б.8, В.1 - В.5). Офіційний вебпортал парламенту України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/vb089217-96#Text>
40. Закон України Про відходи. Офіційний вебпортал парламенту України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/187/98-вр#Text> LAW
41. The Potential of Agricultural Biogas Production in Ukraine—Impact on GHG Emissions and Energy Production / A. Waş et al. *Energies*. 2020. Vol. 13, no. 21. P. 5755. URL: <https://doi.org/10.3390/en13215755>.
42. Статистичний щорічник України 2020 Державна служба статистики України. URL: http://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2021/zb/11/Yearbook_2020.pdf.
43. Статистичний щорічник України 2019. Державна служба статистики України. URL: http://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2020/zb/11/zb_yearbook_2019.pdf.
44. Буряк Р. І. Дослідження та прогнозування кон'юнктури ринку птиці України. *Науковий вісник НУБіП України. Серія: Економіка, аграрний менеджмент, бізнес*. 2017. С. 260.

45. Application of technological solutions for bioremediation of soils contaminated with heavy metals / Y. Chernysh et al. *Journal of Engineering Sciences*. 2021. 8 (2). P. H8-H16. URL: [https://doi.org/10.21272/jes.2021.8\(2\).b1](https://doi.org/10.21272/jes.2021.8(2).b1).
46. Co-digestion of poultry litter with cellulose-containing substrates collected in the urban ecosystem / Y. Chernysh et al. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. URL: <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01582-y>.
47. Chernysh Y. Y. *Environmental biotechnologies for phosphogypsum recycling: protection of the atmosphere, hydrosphere and lithosphere*. Sumy: Sumy State University, 2021. P. 178.
48. Reed Canary Grass for Energy in Sweden: Yields, Land-Use Patterns, and Climatic Profile / B. Mola-Yudego et al. *Forests*. 2021. Vol. 12, no. 7. P. 897. URL: <https://doi.org/10.3390/f12070897>.
49. Energy Evaluation and Greenhouse Gas Emissions of Reed Plant Pelletizing and Utilization as Solid Biofuel / A. Jasinskis et al. *Energies*. 2020. Vol. 13, no. 6. P. 1516. URL: <https://doi.org/10.3390/en13061516>.
50. Anaerobic digestion of wetland biomass from conservation management for biogas production / S. Roj-Rojewski et al. *Biomass and Bioenergy*. 2019. Vol. 122. P. 126–132. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.038>.
51. Ust'ak S., Šinko J., Muñoz J. Reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.) as a promising energy crop. *Journal of Central European Agriculture*. 2019. Vol. 20, no. 4. P. 1143–1168. URL: <https://doi.org/10.5513/jcea01/20.4.2267>.

ДОДАТКИ

Додаток А



Міністерство освіти і науки України

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

НАКАЗ

від 28 серпня 2021 р.

м. Суми

№ 0485-V

Про впровадження програми
академічної мобільності
здобувачів вищої освіти
(аспірантів/докторантів)
за кордоном

З метою участі у програмі академічної мобільності у формі наукового стажування та відповідно до Постанови КМУ №1050 від 28.12.2016 р.

НАКАЗУЮ:

1. Направити на наукове стажування за кордон аспіранта кафедри екології та природоохоронних технологій Чубур Вікторію Сергіївну до Чеського природничого університету (м. Прага, Чехія) терміном на вісім діб (з 30.08.2021 р. по 06.09.2021 р.) без переривання навчання з урахуванням вимог нормативної бази університету і постанови КМУ № 579 від 12.08.2015 р. та на таких умовах: витрати, пов'язані з участю у програмі академічної мобільності – за рахунок зарубіжного ЗВО у повному обсязі на умовах оплати добових, проїзду, проживання.
2. Припинити нарахування та виплату стипендії на період участі у програмі академічної мобільності Чубур Вікторії Сергіївні.
3. Начальнику відділу документно-інформаційних комунікацій та контролю університету направити цей наказ у електронному вигляді до факультету ТеСЕТ, управління міжнародного співробітництва, бухгалтерії, Інституту підготовки кадрів вищої кваліфікації та групи планування та обліку навчального навантаження.

ПІДСТАВА:

Лист-запрошення керівника дослідницької групи з біогазу кафедри сталих технологій факультету тропічних агронаук Чеського природничого університету (м. Прага, Чехія) Хінека Рубіка від 18.08.2021 р.

Ректор

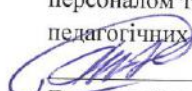
Василь КАРПУША

Проект наказу вносить:
начальник управління міжнародного
співробітництва

 Костянтин КИРИЧЕНКО

ПОГОДЖЕНО


Директор Департаменту по роботі з
персоналом та підготовці науково-
педагогічних кадрів

 Дмитро ЦИГАНЮК

Директор Інституту підготовки кадрів вищої
кваліфікації

 Антон БОЙКО

Головний бухгалтер

 Ніна БАРИКІНА



Міністерство освіти і науки України

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

НАКАЗ

від 27 серпня 20 21р.

м. Суми

№ 1508-П

Про впровадження програми академічної мобільності наукових, науково-педагогічних працівників та інших працівників за кордоном

З метою участі у програмі академічної мобільності у формі наукового стажування,

НАКАЗУЮ:

1. Направити на наукове стажування за кордон зі збереженням середньої заробітної плати за основним місцем роботи доцента кафедри екології та природоохоронних технологій Черниш Єлизавету Юріївну до Чеського природничого університету (м. Прага, Чехія) терміном на вісім діб з 30.08.2021 р. по 06.09.2021 р. з урахуванням вимог нормативної бази університету і постанови КМУ № 579 від 12.08.2015р. та на таких умовах: витрати, пов'язані з участю у програмі академічної мобільності – за рахунок приймаючої сторони у повному обсязі на умовах оплати добових, проїзду, проживання, страхування.
2. Начальнику відділу документно-інформаційних комунікацій та контролю університету направити цей наказ у електронному вигляді до факультету ТеСЕТ, відділу кадрів, управління міжнародного співробітництва та бухгалтерської служби.

ПІДСТАВА:

Лист-запрошення керівника дослідницької групи з біогазу кафедри сталих технологій факультету тропічних агронаук Чеського природничого університету (м. Прага, Чехія) Хінека Рубіка від 18.08.2021 р.

Ректор

Василь КАРПУША

Проект наказу на підставі службової записки, що додається, вносить начальник управління міжнародного

Костянтин КИРИЧЕНКО

ПОГОДЖЕНО:

Проректор з наукової роботи

Анатолій ЧОРНОУС

Головний бухгалтер

Ніна БАРИКІНА