

ФОСФОГИПСОВЫЕ ОТХОДЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Л. Д. Пляцук, Е. Ю. Черныш, Е. Н. Яхненко

Сумской государственной университет

ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина. E-mail: HelenaYakhnenko@gmail.com

Рассмотрена проблематика возможной переработки и утилизации фосфогипса, под отвалами которого отчуждаются большие площади. Проанализировано и предложено альтернативное направление использования фосфогипса в биотехнологиях защиты окружающей среды, где фосфогипс выступает как носитель бактериальной культуры и, в тоже время, как источник минерального питания для развития микроорганизмов. При этом фосфогипс может использоваться для очистки нефтесодержащих шламов, как компонент компостов для удобрения почвы и снижения содержания подвижных форм тяжелых металлов, как иммобилизационный материал в биофильтрах при газоочистке. Гранулированная загрузка на основе фосфогипса по сравнению с другими известными абсорбентами имеет ряд преимуществ: невысокую стоимость, стимулирует развитие нужных групп микроорганизмов, создает благоприятные условия для формирования биопленки на поверхности носителя, расширяет поверхность контакта с газовой фазой, способна к регенерации, стойка к повышению кислотности среды (до pH=4,5), выполняет протекторную функцию, связывая токсичные компоненты (тяжелые металлы), повышает выход элементарной серы. Учитывая то, что фосфогипс является отходом, то этот способ использования является одной из эффективных технологий защиты окружающей среды.

Ключевые слова: фосфогипсовые отходы, утилизация, биоочистка, защита окружающей среды.

ФОСФОГИПСОВІ ВІДХОДИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Л. Д. Пляцук, Є. Ю. Черниш, О.М. Яхненко

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна. E-mail: HelenaYakhnenko@gmail.com

Розглянуто проблематику можливої переробки й утилізації фосфогіпсу, під відвали якого відчужуються великі площі. Проаналізовано та запропоновано альтернативний напрямок використання фосфогіпсу в біотехнологіях захисту навколишнього середовища, де фосфогіпс виступає як носій бактеріальної культури і, в той же час, як джерело мінерального живлення для розвитку мікроорганізмів. При цьому фосфогіпс може використовуватися для очищення шламів, що містять нафтопродукти, як компонент компостів для удобрення ґрунту й зниження вмісту рухливих форм важких металів, як іммобілізаційний матеріал у біофільтрах при газоочищенні. Гранульоване завантаження на основі фосфогіпсу порівняно з іншими відомими абсорбентами має низку переваг: невисоку вартість, стимулює розвиток потрібних груп мікроорганізмів, створює сприятливі умови для формування біоплівки на поверхні носія, розширює поверхню контакту із газовою фазою, здатне до регенерації, стійке до підвищення кислотності середовища (до pH=4,5), виконує протекторну функцію, зв'язуючи токсичні компоненти (важкі метали), підвищує вихід елементарної сірки. З огляду на те, що фосфогіпс є відходом, то цей спосіб використання є однією з ефективних технологій захисту довкілля.

Ключові слова: фосфогіпсові відходи, утилізація, біоочистка, захист довкілля.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Постоянно пополняющиеся отвалы отходов промышленной переработки природного сырья принимают масштабы, угрожающие устойчивому функционированию биосферозов.

Одним из видов многотоннажных отходов является фосфогипс (ФГ) – побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты, получаемой при разложении фосфатного сырья или апатитового концентрата смесью серной и фосфорной кислот дигидратным способом. Химический состав фосфогипса (содержание в нём P₂O₅ – водорастворимого, влаги и других примесей) в основном определяется качеством используемого фосфатного сырья, а также способом производства продукции.

Фосфогипс, прежде всего, вследствие загрязненности фосфатными, фтористыми и другими соединениями, не находит непосредственной полной утилизации путем переработки в общественно необходимые продукты и накапливается в значительных количествах на специальных полигонах складирования.

Проблема утилизации и хранения фосфогипса актуальна для многих стран мира. Отмечены случаи загрязнения почв, природных вод и растительной

продукции тяжелыми, радиоактивными металлами, фтором при воздействии фосфогипса в Бразилии (Shirakawa et al., 2002; Carvalho, Raij, 1997), Греции (Papastefanoib et al., 2006), Иордании (Al-Hwaiti et al., 2010), Испании (Pe'rez-Lo'pez et al., 2007; Hurtado et al., 2011), Казахстане (Vyshpolsky et al., 2010); США (Free et al., 1998), Турции (Degirmenci et al., 2006); Южной Кореи (Lee et al., 2004), Японии (Toma, Sages, 1997) [1–6].

Наиболее распространено в настоящее время в Украине сухое складирование фосфогипса на полигонах. При этом хранилища фосфогипса могут являться комплексными источниками загрязнения и деформации окружающей среды: они нарушают рельеф местности, прерывают или изменяют естественный поток внутрипочвенной миграции веществ, обогащают ландшафт техногенными веществами, изменяют характер приземных потоков воздуха, влияют на показатель влажности участка.

Под полигоны складирования фосфогипса отчуждаются достаточно большие площади, что нарушает как функционирование эдафотопы, так и эстетический вид окружающего ландшафта. Все перечисленные факторы могут отрицательно сказываться на

функціонуванні оточуючих природних екосистем, приводить до формування осередку складної екологічної обстановки.

Найбільшу небезпеку для ОС представляють хімічні домішки, що містяться в фосфогіпсі в формі водорозчинних і летючих сполук.

Вплив сухих відвалів фосфогіпсу обумовлено, в першу чергу, газопиловими емісіями і стоками з поверхні сховища. Найбільш летючим компонентом складу вважається фтороводород. Так, при суходо складуванні (без попередньої нейтралізації) в газову фазу виділяється в середньому 0,1 % фтора на перерахунок на сухе речовина, що міститься в фосфогіпсі. В пилі, піднімається над відвалами, міститься в середньому до 10 г фтора на 1 т фосфогіпсу (радіус поширення пилі до 1,5 км). Приблизно 10 % фтора вимивається опадками.

Вплив відвалів на забруднення водної середовища обумовлено вищелачиванням компонентів фосфогіпсу в процесі зберігання на відкритих площадках. Формування стоків на сухих відвалах пов'язано як з випадінням атмосферних опадів, так і з втратою води під дією гідролітичних сил. Сточні води, що утворюються на схилах відвалів, при випадінні атмосферних опадів, містять до 3,4 г/л P_2O_5 , що в сотні разів вище природного вмісту фосфорного аніона в поверхневих водах гумидної зони [1].

Мета статті – обґрунтувати можливість використання відходів виробництва фосфорних добрив – фосфогіпсу в біотехнологіях захисту оточуючої середовища.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. *Фізико-хімічні властивості фосфогіпсу.* В складі фосфогіпсу переважає фізичний пісок, міститься велика кількість кальцію (до 30 % в розрахунок на елемент), сірки (до 24,3 %), нерозкладливих фосфатів (до 4 %), а також кремній (приблизно 0,3 %) і небагато мікроелементів.

Хімічний склад середніх проб фосфогіпсу (табл. 1) показує, що в основному він представляє собою двохводний гідрат сульфату кальцію [2].

Таблиця 1 – Хімічний склад фосфогіпсу в перерахунок на дигідрат (%)

Образец фосфогіпсу	Актуїнський	Апатитово-фосфоритовий	Апатитовий	Карагауский
CaO	24,4	30,0	32,4	31,2
SO ₃	34,8	39,8	46,2	40,2
P ₂ O ₅ общ.	1,9	6,2	1,3	1,6
P ₂ O ₅ р-р	1,1	3,3	0,7	0,8
Fe ₂ O ₃	0,9	0,7	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	0,8	0,8	0,3	0,4
F	0,1	0,3	0,3	0,3
Нерозтвор. залишок	21,7	4,3	0,7	8,1
Вода кристал.	15,6	17,4	18,6	18,0

Окрім цінних речовин, фосфогіпс містить токсичні елементи: стронцій, фтор, кадмій, свинець, хлор [5]. Фосфогіпс містить домішки неорганічних і органічних сполук, водорозчинних і водонерозчинних, адсорбованих на поверхні кристалів і включених в кристалічну решітку. Крім того, в фосфогіпсі можуть міститися радіоактивні речовини і рідкоземельні елементи. Так, наприклад, в фосфогіпсі з Хібінських апатитів містяться: CaO – 39–40 %; SO₃ – 56–57 %; P₂O₅ общ. – 1,0–1,2 %; P₂O₅ вод. – 0,5–0,6 %; R₂O₃ – 0,5–0,6 %; F – 0,3–0,4 %; нерозчинний осадок – 0,7–0,8 % [1]. В інших дослідах в фосфогіпсі з того ж сировини виявлено: CaO – 36,52 %; MgO – 0,26 %; Al₂O₃ – 0,56 %; Fe₂O₃ – 1,24 %; F – 0,08 %; TiO – 0,18 %; P₂O₅ – 2,58 %; SO₄²⁻ – 62,78 %; K₂O – 0,57 % при вологості 41,31 % [3].

Вміст радіоактивних, рідкоземельних елементів, а також кадмію і інших важких металів знаходиться в прямій залежності від їх вмісту в фосфатній сировині. Так, фосфати магматичного походження (Кольський і Южноафриканський апатити) містять рідкоземельних елементів більше (табл. 2), ніж фосфати осадового походження (Марокко, Флориди, Сенегал і т.д.), а кадмію – менше.

Таблиця 2 – Хімічний склад фосфатної сировини в залежності від походження

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

Кольський апатитовий концентрат містить радіоактивних елементів майже в десять разів менше, ніж згадані фосфати осадового походження.

ния [4, 5]. Таким образом, учитывая данные выше характеристики, можно сделать вывод, что более приемлемым для использования, особенно в системах, где происходит контакт продуктов переработки фосфогипса с живыми объектами, является отход из апатитового концентрата в силу его большей экологической безопасности.

Анализ методов переработки и утилизации фосфогипсовых отходов. В мировой практике разработаны разнообразные пути утилизации гипсосодержащих отходов и основного из них – фосфогипса. Как правило, этот крупнотоннажный отход сразу удаляется с территорий предприятий в шламохранилище, что также связано со значительными затратами труда и средств.

В настоящее время разработан и опробован в производственных условиях ряд технологий получения гипсовых вяжущих из фосфогипса.

Гипсосодержащие отходы могут использоваться [1–9]:

- для производства гипсовых вяжущих и изделий в цементной промышленности в качестве минерализатора – добавки к сырьевой смеси и как регулятор скорости схватывания – вместо природного гипса;
- наполнителя в производстве пластмасс, стекла;
- в строительстве автомобильных дорог;
- для производства серной кислоты;
- в сельском хозяйстве для химической мелиорации кислых и солонцовых почв;
- для компостирования с органическими удобрениями и др.

При этом наиболее распространенными являются технологические процессы получения гипсовых вяжущих, основным компонентом которых служит полугидрат сульфата кальция или ангидрит, включают подготовку исходного продукта к обжигу и обжиг. Основные методы подготовки фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих можно разделить на четыре группы:

1. Промывка фосфогипса водой.
2. Промывка в сочетании с нейтрализацией и осаждением примесей в водной суспензии.
3. Метод термического разложения примесей.
4. Введение нейтрализующих, минерализующих и регулирующих кристаллизацию добавок перед обжигом и после него.

Методы первой и второй групп связаны с образованием значительного количества загрязненной воды (2–5 м³ на 1 т фосфогипса), большими затратами на их удаление и очистку. Большинство методов термического распада примесей (третья группа) основано на обжиге фосфогипса до образования растворимого ангидрита с дальнейшей его гидратацией и повторным обжигом до полугидрата. Широкого применения они пока не имеют так же, как и методы четвертой группы.

Для реализации последних необходимы дефицитные добавки, и они не обеспечивают постоянные свойства вяжущего [6].

Ведущее место в разработке и практическом применении технологии гипсовых вяжущих из фосфогипса принадлежит Японии, Франции, ФРГ.

При отсутствии месторождений природного карбонатного сырья возможна переработка фосфогипса в серную кислоту и известь (Австрия, ЮАР, Польша). Однако проведение этого процесса требует высоких энергозатрат, а использование ванадиевых катализаторов сопровождается выделением газообразного фтора в окружающую среду.

Применение фосфогипса в промышленности строительных материалов сдерживается из-за высокой себестоимости получаемого продукта и необходимости применения сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того, предложенные методы, процессы и технологии требуют больших затрат энергии и тепла по сравнению с переработкой природного гипсового сырья.

Фосфополугидрат без дополнительной обработки может быть использован для сооружения оснований дорожных одежд, но только в тех случаях, когда к ним не предъявляются повышенные требования по морозостойкости [6].

Влияние внесения фосфогипса на растительные сообщества и почвенную микрофлору. Известно, что в целом фосфогипс не препятствует развитию растений. В процессе хранения в отвале влажный фосфогипс может покрываться водорослями, а сухой зарастает высшими покрытосеменными растениями. В США проведены исследования уровня радиации растений, выросших в условиях интенсивной обработки почвы фосфогипсом. Установлено, что в почве и растениях уровень радиации намного ниже допустимого.

Наличие в фосфогипсе таких важных элементов питания растений, как кальций, фосфор, сера, делают это вещество привлекательным в качестве добавки для удобрения при использовании в сельском хозяйстве.

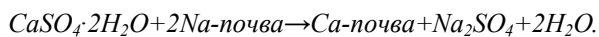
Совершенно очевидно, что вымываемый из почвы кальций необходимо пополнять путём известкования и гипсования. Однако фосфогипс, в том виде, в котором идет в отвал, для этих целей не используется по причине высокой кислотности и крайне неудовлетворительных физико-химических и товарных свойств.

Согласно исследованиям Мельникова Л.Ф. (2007) фосфогипс может быть использован в сельском хозяйстве для получения медленно растворяющихся веществ пролонгированного действия. Так, в работе [7] предлагается конверсия фосфогипса, перевод его в растворимое состояние и получение нового органоминерального удобрения – фосгумела с различным содержанием в нём азота, фосфора, серы, кальция, физиологически активных, а также других веществ в растворимой и усвояемой растениями форме – заявляемая общая растворимость минеральных и органических веществ в фосгумеле 90–95 %.

Фосфогипс используют для мелиорации кислых почв (но при совместном применении с известью); для мелиорации солонцов (при рассоленности почвы); в качестве удобрительных мелиорантов (в 1 т фосфогипса содержится около 10 кг фосфорита); для компостирования с биопрепаратами и органическими удобрениями.

Засоленные почвы вследствие большого содержания водорастворимых солей, высокой концентрации почвенного раствора, щелочной реакции обладают низким плодородием. Для устранения избытка солей их можно промывать водой при обильном орошении. В этой сфере является целесообразным применение фосфогипса вследствие его дешевизны и технической простоты в реализации. Он применяется в виде порошка или гранул, обладает высокой влагопоглощательной способностью, может удерживать на своей поверхности до 30 % влаги. При этом он не слеживается и не теряет рассыпчатости, ему не свойственно комкование, следовательно, он будет препятствовать набуханию почвы при увлажнении и растрескиванию после высыхания.

Внесение кальцийсодержащих соединений в солонцовую почву преследует основную цель – вытеснение из поглощающего комплекса почвы ионов натрия и замену их ионами кальция. Такая замена приводит к улучшению агропроизводственных свойств почв, повышению их плодородия. В результате устраняется вредное для растений действие подвижного натрия, усиливаются жизнедеятельность полезных микроорганизмов и мобилизация питательных элементов для растений. При внесении в солонцовый слой гипса или фосфогипса реакция может идти по следующей схеме:



Обязательным агрохимическим мероприятием после внесения фосфогипса является весенний полив участка, который обеспечивает вымывание продуктов обмена (катионов натрия, магния) и улучшение физико-химических свойств почвы [8].

Многолетними исследованиями и практикой сельского хозяйства установлено, что мелиорирующее действие гипса и фосфогипса равноценно. Экономическая эффективность указанных мелиорантов определяется содержанием в них действующего вещества ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), стоимостью мелиоранта, его технологическими свойствами, т.е. себестоимостью применения.

Химическую мелиорацию следует сочетать с комплексом других мероприятий: системой обработки почвы, применением глубокой вспашки, внесением навоза и минеральных удобрений, проведением снегозадержания. Внесение органических удобрений или компостов на фоне гипсования обеспечивает увеличение числа грунтовых микроорганизмов, повышение плодородия почв, способствует улучшению физико-химических свойств, водного и питательного режимов солонцовых комплексов. Положительное действие мелиоранта с навозом проявляется особенно интенсивно во влажные годы и даже на 10-й, 11-й года мелиоративного периода.

В результате мелиорации солонцов фосфогипсом находят решение такие глобальные экологические проблемы, как утилизация отходов промышленности; уменьшение темпа деградации земель, освоение «бросовых» земель.

На почвах, в которых содержание подвижного алюминия минимальное, но имеются токсичные количества Mn и Cu, целесообразно применять фос-

фогипс для улучшения соотношений Ca:Al, Ca:Cu и Ca:Mn. В этом случае фосфогипс может оказаться более пригодным и для культур, нуждающихся в улучшении алюможелезосерного питания, но плохо реагирующих на смещение почвенной реакции в щелочную сторону.

С внесением мелиоранта, как в отдельности, так и в сочетании с органическими удобрениями, улучшается, прежде всего, водно-воздушный режим, уменьшается плотность почвы, увеличивается количество доступных питательных веществ. Отмечено, что повышаются аэрация, порозность, инфильтрация почв, возрастают доля кислорода и масса кремнийсодержащих веществ, обладающих мощной потенциальной способностью коагулировать с минеральными и органическими соединениями почвы. При внесении фосфогипса в почву усиливается её поглотительная способность, улучшается пористость.

Также показателем плодородия почвы является то, что за три года проведения опытов в условиях внесения фосфогипса, в грунтах

увеличилась численность микроорганизмов, использующих органические формы азота – на 9,7 %, количество микроорганизмов, ассимилирующих минеральный азот – на 7,8 %, актиномицетов – на 10,7 %, целлюлозоразрушающих микроорганизмов – на 16,3 % (в основном, за счет рода *Pseudomonas*), число колоний азотобактера – на 8,4 %.

Отмечено повышение ферментативной активности почвы, что благоприятно сказывается на интенсификации разложения свежего органического вещества. Этот процесс предположительно можно связать с увеличением численности микроскопических грибов, чему способствовало повышение концентрации P_2O_5 в верхнем слое почвы, что подтверждено в работах [9–11]. На протяжении всего периода исследований было выявлено существенное положительное влияние фосфогипса на формирование не только продуктивности, но и качества зерна озимой пшеницы: увеличилось содержание белков, углеводов, провитамина А, витаминов группы В, аминокислот, растворимых полисахаридов, а также ряда микроэлементов.

Увеличение биологической активности почвы в условиях применения фосфогипса благоприятствует развитию популяций энхитреид, являющихся незаменимыми переработчиками органического вещества [12]. Однако использование фосфогипса в сельском хозяйстве в последние годы снизилось из-за сокращения государственных программ рекультивации земель, а также из-за изменения состава сырья для производства фосфорных удобрений, что вызвало ухудшение и качества фосфогипса [13].

Обоснование возможности использования фосфогипса в биотехнологиях защиты окружающей среды.

Внесение сложного компоста на основе смешивания фосфогипса, простого суперфосфата, полупрепревшего навоза и растительных остатков в рекультивируемую почву также позволяет снизить содержание подвижных форм тяжелых металлов

(Co, Mn, Si, Ni, P_б и др.) на 60–70 % и больше за год из-за перевода тяжелых металлов в труднодоступные для растений формы в виде органоминеральных комплексов и солей металлов [14, 15].

По химическим и физическим свойствам сложные компосты представляют собой гетерогенные и многодисперсные временные системы, а также богатый комплексный субстрат, на котором хорошо развивается значительное число организмов, в том числе и бактерий. Живые организмы сложных компостов и почвы являются основной причиной трансформации органического вещества. Они способны разлагать и усваивать из сложных комплексов многие органические вещества, ускоряя при этом нейтрализацию органических токсикантов, тяжелых металлов, создавая запас азотных и фосфорных удобрений.

В бактериальной клетке 10 % приходится на долю сухого вещества, из них 52 % – белки, 17 % – углеводы, 9 % – липиды, 16 % – РНК, 3 % – ДНК, 3 % – минеральные вещества. Минеральные вещества, обнаруживаемые в золе, в основном представлены N, S, P, Ca, K, Mg, Fe, а также микроэлементами Zn, Mn, Cu, Co, Ba. Соотношение отдельных химических элементов в микробной клетке может колебаться в зависимости от вида микроорганизма, состава питательной среды, характера обмена и условий существования во внешней среде.

Химический состав средних проб фосфогипса (табл. 1) и перечень элементов, необходимых бактериальной клетке для жизнедеятельности, указывает, что фосфогипс, попадая в среду жизнедеятельности микроорганизмов, становится хорошим дополнительным источником питания, стимулирующим метаболические процессы бактериальной клетки (табл. 3).

Использование различных отходов путем разумного сочетания минеральных и органических веществ, кислотных и щелочных свойств способствует распаду токсичных соединений, что усиливает самоочищающую способность почвы [16–18].

Таким образом, компостирование также является одним из методов биологической утилизации отходов. Биотехнологические методы используют и для очистки нефтесодержащих вод, оказываясь не менее эффективными наряду с физическими и физико-химическими.

Эффективность биотехнологических процессов в значительной степени зависит как от активности микроорганизмов-деструкторов, так и от наличия в среде макро- и микроэлементов. Часто недостаток таких элементов-биогенов как фосфор, кальций является лимитирующим фактором процесса биочистки нефтяных сточных вод. Кальций (CaO – 39–40 %) и фосфор (P₂O₅ – 1–1,5 %) входят в состав фосфогипса, что дает возможность вторичного использования этого отхода в качестве дешевой, доступной и эффективной минеральной добавки, стимулирующей рост микроорганизмов-деструкторов при очистке нефтесодержащих вод и буровых шламов [19].

Таблица 3 – Роль основных компонентов фосфогипса в жизнедеятельности микроорганизмов

Основные компоненты фосфогипса	Возможное использование химических элементов фосфогипса в клетках бактерий различных трофических групп
P ₂ O ₅	Фосфор входит в состав нуклеиновых кислот, фосфолипидов, многих ферментов, АТФ. Фосфаты играют особую роль в энергетическом обмене, расщеплении углеводов и в мембранном транспорте. Ферментативный синтез ряда биополимеров может начаться только после образования фосфорных эфиров исходных соединений (после их фосфорилирования)
SO ₃	Сера входит в состав некоторых аминокислот (цистеин, метионин), витаминов (биотин, тиамин), пептидов (глутатион); участвует в синтетических процессах в восстановленном состоянии – в виде R-SH-групп, обладающих высокой реакционной способностью и легко дегидрирующихся в R-S-S-R'-группы. Подобные реакции имеют важное значение для регуляции окислительно-восстановительного потенциала в цитоплазме бактерий.
CaO	Кальций является составной частью клеточной стенки грамположительных бактерий, берет участие в работе миофибрилл цитоскелета бактерий.
F	Фториды ингибируют ферменты: энлазу, фосфоглюкомутазу, фосфотазу и могут оказать заметное влияние на почвенные микроорганизмы. Фтористые соединения замедляют рост систематических групп почвенных микроорганизмов.
Fe ₂ O ₃	Железо содержится в дыхательных ферментах. В качестве активаторов ферментов используются ионы Mg, Fe, Mn. Магний входит в состав рибонуклеата магния, который локализован на поверхности грамположительных бактерий. Ионы Mg и K активируют рибосомы при синтезе белка.
MgO	
Na ₂ O	Натрий участвует в поддержании осмотического давления в клетке.
Zn	Микроэлементы - цинк, медь, молибден, кобальт, марганец, хром участвуют в синтезе некоторых ферментов и активируют их.
Cu	

По результатам исследования фосфогипс в количестве 1 % масс. интенсифицирует процессы биочистки почвы, осолонцованной в результате загрязнения нефтяными сточными водами, выступая в

качестве мелиоранта – источника микроэлементов для роста микроорганизмов деструкторов, и поэтому может быть заменителем более дорогих биодобавок (гипса, диаммофоса) [20].

Экологически целесообразно использование фосфогипса в качестве носителя бактериальной культуры в биофильтрах, который в то же время

является еще и источником минеральных веществ для культивирования ацидофильных бактерий, используемых в биотехнологиях газоочистки, в частности, для удаления сероводорода из биогаза.

На рис.1 показаны наиболее перспективные направления использования фосфогипсовых отходов в технологиях защиты ОС.

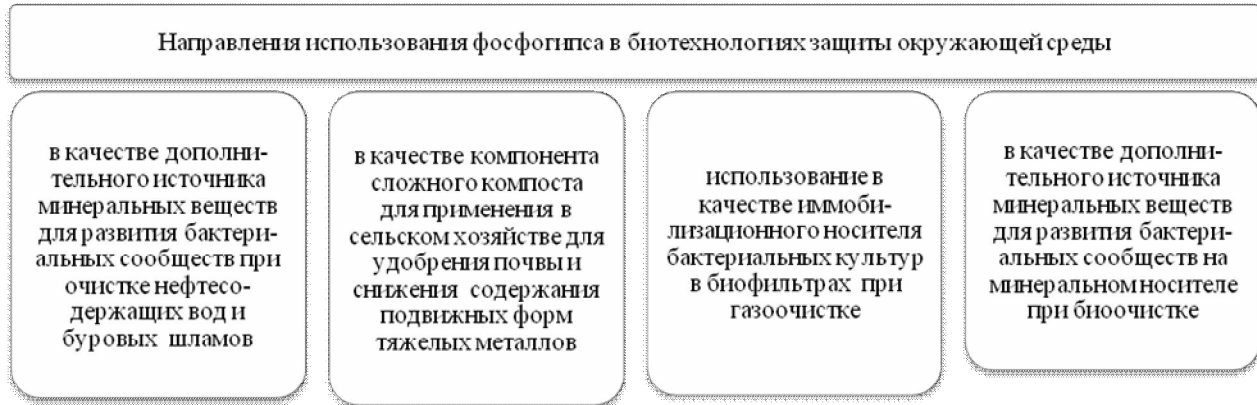


Рисунок 1 – Перспективные направления использования фосфогипса в биотехнологиях защиты ОС

В системах биоочистки газов от сероводорода наиболее активной биомассой в биофильтре являются гетеротрофные и хемолитоавтотрофные группы бактерий, среди которых распространенной разновидностью в использовании является *Thiobacillus sp.*

В качестве носителя бактериальной культуры рассматриваются различные варианты иммобилизационного материала адсорбента, но большинство из них не позволяют проводить очищение газов с повышенным содержанием сероводорода (более чем 2,5–5 % от объема). Отметим, что сероводород при высокой концентрации может угнетать процесс первичного развития необходимых экологотрофических групп микроорганизмов, влиять на степень удаления H_2S из биореактора, влиять на биохимические реакции под воздействием *Thiobacillus sp.* в сторону образования серной кислоты и вызывать ускоренный износ деталей оборудования. Иммобилизация микроорганизмов на минеральном носителе нивелирует подобные процессы, выполняет защитную функцию и оказывает содействие формированию стойкой микробной ассоциации.

Как иммобилизационный носитель фосфогипс с модифицированной поверхностью характеризуется невысокой пористостью, что способствует уменьшению процесса адсорбции внутрь гранул продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (в частности, элементарной серы). При этом на поверхности гранул образуется стойкая биопленка, в которой представлены сульфид-окисляющие микроорганизмы *Thiobacillus sp.*, бактериальный матрикс проникает через тонкие поры вглубь гранул, клетки осуществляют ферментную трансформацию части минеральных компонентов и «срастаются» с ними, образуя внутреннюю «биоактивную прослойку» [21].

Также фосфогипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) характеризуется высокой концентрацией кальция, серы, кремния, фосфора, а в микроколичествах могут присутствовать

железо, фтор, барий, марганец, хром, которые являются элементами минерального питания бактерий.

ВЫВОДЫ. Таким образом, гранулированная загрузка на основе фосфогипса имеет достаточные преимущества:

- невысокую стоимость;
- стимулирует развитие нужных групп микроорганизмов;
- создает благоприятные условия для формирования биопленки на ее поверхности;
- расширяет поверхность контакта с газовой фазой потоком, способна к регенерации, стойка к повышению кислотности среды (до pH = 4,5);
- выполняет протекторную функцию, связывая токсичные компоненты, например, тяжелые металлы, повышает выход элементарной серы.

Все вышеперечисленные особенности показывают перспективность использования фосфогипса в качестве иммобилизационного носителя в биореакторах, а учитывая то, что фосфогипс является отходом, то этот способ использования является также одной из эффективных технологий защиты окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фосфогипс и его использование / В.В. Иванчикий, П.В. Классен, А.А. Новиков и др.; под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Новикова. – М.: Химия, 1990. – 221 с.
2. Вольфович С.И. Гипс и фосфогипс. – М., 1958. – 303 с.
3. Kuberska J. Rozklad fosfogipsu weglnem sodowym // Chemia stosowana. – 1986. – Vol. 30. – № 1. – PP. 113–116.
4. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8. General Product Information on Phosphoric Acid / European Fertilized Manufacturers Association. – Peterborough: Fisherprint Ltd, 2000. – 44 p.

5. К вопросу повышения энергоэффективности комплексных технологий конверсии фосфогипса / Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко, С.И. Бухало и др. // Вестник НТУ «ХПИ». Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2009. – № 1. – С. 3–8.
6. Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.
7. Мельников Л.Ф. Органоминеральные удобрения на основе фосфогипса. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2007. – 306 с.
8. Рекомендации по мелиорации солонцовых земель / Н.П. Панов, И.Г. Цюрупа. – М.: Колос, 1983. – 46 с.
9. Влияние отходов промышленного и сельскохозяйственного производства на физико-химические свойства почв / И.С. Белюченко, Е.И. Муравьев // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5, № 1. – С. 84–86.
10. Влияние фосфогипса на свойства почвы и прорастание семян озимой пшеницы / Ю.В. Пономарева, И.С. Белюченко // Экологические проблемы Кубани. – 2005. – № 27. – С. 184–192.
11. Влияние фосфогипса на состав почвенной мезофауны в посевах озимой пшеницы / Ю.Ю. Петух, В.В. Гукалов // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5, № 2. – С. 66–69.
12. Изучение эффективности фосфогипса в земледелии Краснодарского края / Е.П. Добрыднєв, М.Ю. Локтионов // Плодородие. – 2013. – № 1 (70). – С. 7–9.
13. Касимов А.М., Леонова О.Е., Миняйло В.П. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих // Экология и промышленность. – 2007/1. – № 1. – С. 24–27.
14. Содержание тяжелых металлов в отходах животноводства / И.С. Белюченко, В.Н. Гукалов, М.М. Емченко // Экологические проблемы Кубани. – 2006. – № 32. – С. 47–51.
15. Белюченко И.С. Роль регионального мониторинга в управлении природно-хозяйственными системами края // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2010. – Т. 6, № 4. – С. 3–16.
16. Сидеральные удобрения – регуляторы почвенно-микробиологических процессов в условиях почвоутомления / Ю.М. Возняковская, Ж.П. Попова, Л.Г. Петрова // Докл. ВАСХНИЛ. – 1988. – № 2. – С. 6–9.
17. Волошина Г.В. Влияние фосфогипса на микробоценоз под посевами кукурузы // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2010. – Т. 6, № 2. – С. 83–87.
18. Сохранение почв как незаменимого компонента биосферы / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин – М.: Наука, 2000. – 185 с.
19. Возможности рекультивации буровых шламов и солонцов с использованием фосфогипса / Л.Н. Скипин, Н.В. Храпцов, С.А. Гузеева, В.С. Петухова // Аграрный вестник Урала. – 2013. – № 6 (112). – С. 71–73.
20. Использование фосфогипса при биоочистке нефтепромысловых сточных вод / А.Р. Абдракипов, В.Б. Баракшина, Г.Г. Ягафарова // Актуальные экологические проблемы: сбор. науч. трудов V Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа: Издательство БашГАУ, 2010. – С. 43–44.
21. Розробка біотехнології видалення сірководню із біогазу з використанням іммобілізаційного матеріалу на основі фосфогіпсу / Черниш Є.Ю., Пляцук Л.Д. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 2/6 (74) – С. 49–51.

PHOSPHOGYPSUM WASTES IN TECHNOLOGIES OF ENVIRONMENT PROTECTION

L. Plyatsuk, E. Chernish, E. Yakhnenko

Sumy State University

vul. Rymaskogo-Korsakova 2, Sumy, 40007, Ukraine. E-mail: HelenaYakhnenko@gmail.com

This paper focuses on the study the problems of possible recycling and utilization of phosphogypsum waste. The alternative treatments of phosphogypsum in biotechnology of environmental protection were analyzed and the proposition of phosphogypsum using was developed as a mineral support medium of bacterial culture. Thus phosphogypsum can be used as a component of compost to soil fertilize and reduce the content of mobile forms of heavy metals. In other way phosphogypsum can be modified to bacteria immobilization in the biofilter for the gas treatment and for cleaning oil-containing sludge. The granulated loading was based on dihydrate phosphogypsum and has the following advantages: it has low cost; it stimulates the development of needful ecological-trophic groups of microorganisms; it creates favorable conditions for the formation of biofilm on their surface; the contact surface extends with a gas stream; it is capable for regeneration; it is resistant to higher acidity; it has the protection function blocking toxic components, such as heavy metals; it increases the yield of elemental sulfur. Thus, this method of phosphogypsum waste using is one of effective technologies for environmental protection.

Key words: phosphogypsum wastes, recycling, bioremediation, environmental protection.

REFERENCES

1. Ivanitsky, V.V., Klassen, P.V., Novikov, A.A. et al. (1990), Fosfogips i ego ispolzovanie [*Phosphogypsum and its use*], Himiya, Moscow, Russia.
2. Wol'fkowicz, S. I. (1958), *Gips i fosfogips* [Gypsum and phosphogypsum], Nauka, Moscow, USSR.
3. Kuberska, J. (1986), "Rozklad fosfogipsu weg-laniem sodowym", *Chemia stosowana*, vol. 30, no 1, pp. 113–116.
4. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8 (2000), General Product Information on Phosphoric Acid, European Fertilized Manufacturers Association, Fisherprint Ltd, Peterborough, England.

5. Tovazhnyanskiy, L.L., Kapustenko, P.A., Buhkalo, S.I., Perevertaylenko, A.U., Havin, G.L., Arsenyeva, O.P. (2009), "To the matter of comprehensive energy efficiency technologies conversion of phosphogypsum", *NTU "KHPI" Integrated technologies and energy saving*, no. 1, pp. 3–8.
6. Dvorkin, L.I., Dvorkin, O.L. (2007), *Stroitelnyie materialyi iz othodov promyishlennosti* [Building materials from industrial wastes], Feniks, Rostov-on-don, Russia.
7. Melnikov, L.F. (2007), *Organomineralnyie udobreniya na osnove fosfogipsa* [Organic-mineral fertilizers on the basis of phosphogypsum], Izd-vo Politehnicheskogo universiteta, SPb, Russia.
8. Panov, N.P., Tsyurupa, I.G. (1983), *Rekomendatsii po melioratsii solontsovyih zemel* [Recommendations for reclamation of saline lands], Kolos, Moscow, Russia.
9. Belyuchenko, I.S., Myravjv, E.I. (2009), "The Impact of waste industrial and agricultural sector on the physico-chemical properties of soils", *Ekologicheskii vestnik Severnogo Kavkaza*, vol. 5, no. 1, pp. 84–86.
10. Ponomarev, Y.V., Belyuchenko, I.S. (2005), "Influence of phosphogypsum on the properties of soil and germination of winter wheat seeds", *Ekologicheskie problemy Kubani*, no. 27, pp. 184–192.
11. Petux, Y.Y., Gukalov, V.V. (2009), "Influence of phosphogypsum on the composition of soil mesofauna in crops of winter wheat", *Ekologicheskii vestnik Severnogo Kavkaza*, vol. 5, no. 2, pp. 66–69.
12. Dobrydnev, E.P., Loktionov, M.Y. (2013), "Investigation of the effectiveness of phosphogypsum in agriculture of the Krasnodar region", *Plodorodie*, no. 1, pp. 7–9.
13. Kasimov, A.M., Leonova, O.E., Minyaylo, V.P. (2007), "Disposal of phosphogypsum with obtaining material for the production of gypsum binders", *Ekologiya i promyishlennost*, no 1, pp. 24–27.
14. Belyuchenko, I.S., Gukalov, V.N., Yemchenko, M.M. (2006), "The content of heavy metals in animal waste", *Ekologicheskie problemy Kubani*, no. 32, pp. 47–51.
15. Belyuchenko, I.S. (2010), "The role of regional monitoring in the management of natural and economic systems of the region", *Ekologicheskii vestnik Severnogo Kavkaza*, vol. 6, no 4, pp. 3–16.
16. Wozniakowskaya, Y.M., Popova, J.P., Petrova, L.G. (1988), "Green manure – regulators of soil-mikrobiologicheskikh processes in the conditions of fatigue of soil", *Doklad VASHNIL*, no. 2, pp. 6–9.
17. Voloshina, G.V. (2010), "Influence of phosphogypsum on the the community of microorganisms under maize", *Ekologicheskii vestnik Severnogo Kavkaza*, vol. 6, no. 2, pp. 83–87.
18. Dobrovolsky, G.V., Nikitin, E.D. (2000), *Sokhranenie pochv kak nezamenimogo komponenta biosferyi* [Soil conservation as an essential component of the biosphere], Nauka, Moscow, Russia.
19. Skipin, L.N., Khramtsov, N.V., Guzeeva, S.A., Petukhova, V.S. (2013), "The possibility of reclamation of drill cuttings and solonetzic soils using phosphogypsum", *Agrarnyyi vestnik Urala*, no. 6 (112), pp. 71–73.
20. Abdrakhipov, A.R., Barahnina, V.B., Yagafarova, G.G. (2010), "The Use of phosphogypsum in the bioremediation of oil-field wastewater", *Sbornik nauchnyih trudov V mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsi. "Aktualnyie ekologicheskie problemy"*, pp. 43–44.
21. Chernish, E.Y., Plyatsuk, L.D. (2015), "Development of biotechnology of hydrogen sulfide removal from biogas using immobilization material based on phosphogypsum", *European journal of advanced technologies*, no. 2/6 (74), pp. 49–51.

Стаття надійшла 16.06.2015.