

Дніпровський державний технічний університет
Міністерства освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ІВАНЧЕНКО АННА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 631.812.004.18+631.879.3:628.387:662.767.2

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ПЕРЕРОБКИ
N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ І ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ
ДОБРІВ**

05.17.01 – Технологія неорганічних речовин

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.В. Іванченко

Науковий консультант Волошин Микола Дмитрович, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2020

АНОТАЦІЯ

Іванченко А.В. Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01– «Технологія неорганічних речовин» (161 – Хімічні технології та інженерія). – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої проблеми створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів – CH_4 та CO_2 .

Зроблено системний аналіз якості і кількості рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів природного та техногенного походження, що утворюються на території Дніпровського регіону, який є одним із найбільш економічно розвинених в Україні.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наукові основи комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів, виявлені фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції з одержанням низки поліваріантних біомінеральних добрив. Отримали подальший розвиток наукові передумови способу одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив з відходів шляхом обробки водної фази активного мулу після аноксидної дефосфатизації шламом виробництва кальцієвої селітри, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.) та природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння. Встановлено, що перебування активного мулу у

аноксидному режимі протягом 30 год призводить до збільшення вмісту фосфатів у водній фазі у 2,6–2,8 разів. Виявлено залежності процесу вилучення фосфатів з міських рідких відходів біохімічним методом, який здійснюється за рахунок використання активного мулу після аноксидної дефосфатизації та магнітної активації, що дозволяє забезпечити ефективність очищених рідких відходів за Фосфором 93% (при існуючій технології 40,6%). Встановлено вплив шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та FeCl_3 на процес ущільнення активного мулу – сировинного компонента біомінеральних добрив.

Розвинені уявлення про механізм біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у складній гетерогенній системі «субстрат-рідина-газова суміш-біомінеральне добриво». На основі математичної моделі обґрунтовано метод розрахунку основних параметрів реактора одержання біомінерального добрива, що враховує режим подачі сировини, визначено коефіцієнти масовіддачі для фази «твердий субстрат-рідина» ($199,28 \cdot 10^{-6}$ м/с) та «газова суміш-біомінеральне добриво» ($142,72 \cdot 10^{-5}$ м/с). Виявлено закономірності впливу переднього диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів на розмір часток сировини. Встановлено, що зі збільшенням інтенсивності гідродинамічної обробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з $16,6 \text{ с}^{-1}$ ($\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$) до 50 с^{-1} ($\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$) кратністю 30, зменшується розмір часток сировини з 50,7 мкм до 16,04 мкм; при підвищенні кратності гідродинамічної обробки відходів до 54 на частоті обертання ротора центробіжного апарату 50 с^{-1} досягнуто розміру часток сировини ≈ 12 мкм.

Встановлено термодинамічні залежності процесу одержання біогазу та метану при переробці $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів, ущільненого активного мулу в інтервалі температур 326–223 К (уявна $E_a = 24,8$ кДж/моль). Встановлено кінетичні залежності процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біохімічному реакторі та експериментально доведено, що комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів (при $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$) та мікробіологічної активації (при співвідношенні

мікробіологічно активна добавка : сировина 1:30) дозволяє скоротити час перебування сировини у біохімічному реакторі у 3,3–5,1 разів та підвищити вміст поживних елементів у рідкому біомінеральному добриві. Встановлено вплив режимних параметрів роботи центробіжного диспергатора при попередній обробці відходів з додаванням мікробіологічно активної добавки на якість біомінерального добрива та вихід біогазу. Виявлено кінетичні закономірності виходу карбон(IV) оксиду та кальцинованої соди від тривалості процесу біохімічної деструкції відходів. Встановлено вплив NaOH на ефективність поглинання карбон(IV) оксиду зі біогазу як супровідного продукту процесу біохімічної переробки відходів, найвищий ступінь поглинання CO_2 98,53–98,71% досягається за концентрації NaOH 10–20 %. Досліджено процес реагентної обробки Ca-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку з використанням содового методу. Використовуючи содовий метод обробки, знижено постійну жорсткість у рідких відходах до нормативного показника $9 \text{ мг} \cdot \text{екв} / \text{дм}^3$.

Встановлено вплив температури та математично описано кінетику біохімічного окиснення Нітрогену амонійного у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду та виявлено, що оптимальним часом нітрифікації є 13 год при питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3 / \text{м}^3$, процес відбувається у дифузійній області за реакцією першого порядку, величина енергії активації $6,49 \text{ кДж} / \text{моль}$. Експериментально підтверджено позитивний вплив методу вакуумування на кінетику осідання часток активного мулу та ефективність біохімічного окислення Нітрогену амонійного у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду, що дає можливість підвищити ступінь зневоднення осадів стічних вод на 33%, вилучення Нітрогену амонійного – на $1,75 \text{ мг} / \text{дм}^3$. Доведено переваги застосування алюміній гідроксохлориду концентрацією $60 \text{ мг} / \text{дм}^3$, при тривалості коагуляційного процесу 30 хв, для вилучення зважених речовин, при вихідному вмісті $110 \text{ мг} / \text{дм}^3$ з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду, що забезпечує їх видалення на 94,55%.

Встановлено залежності впливу інтенсивності та режиму аерації на процес біохімічного вилучення фенолів з промислових стоків виробництва амоній сульфату та Нітрогену амонійного – з рідких відходів $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Створено технологію адсорбційної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату від смолистих речовин при використанні бентоніту та природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння, що дозволяє довести їх вміст до гранично допустимої концентрації (менше 25 мг/дм^3). Запропоновано комплексний підхід до створення безвідходної технології утилізації осадів після адсорбційної обробки рідких відходів та фосфогіпсу у якості складових бітумомінеральних композицій. Експериментально доведено, що добавка карбаміду у кількості $0,5 \text{ г/дм}^3$ сприяє підвищенню біохімічного видалення фенолів, при вихідному вмісті 537 мг/дм^3 та питомій витраті повітря $5,84 \text{ м}^3/\text{м}^3$, з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату до гранично допустимих значень – $0,98 \text{ мг/дм}^3$.

Створено науково-технологічні засади технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив. Розширено сировинну базу для виробництва та асортимент екологічно чистих біомінеральних добрив з N,P,K,Ca-вмісних відходів. Одержані біомінеральні добрива пройшли успішні виробничі та дослідно-польові випробування в умовах Ерастівської дослідної станції Інституту зернових культур НААН України та фермерського господарства «АгроРос» (с. Щасливе Кіровоградської області).

Розроблено наукові основи технологій переробки N-вмісних рідких відходів виробництва азотних добрив – карбаміду та амоній сульфату, які відповідають європейським стандартам якості за вмістом смолистих речовин ($< 25 \text{ мг/дм}^3$), зважених речовин ($< 8,3 \text{ мг/дм}^3$), фенолів ($< 1 \text{ мг/дм}^3$) та сполук Нітрогену ($< 0,7 \text{ мг/дм}^3$). Впровадження нових технологічних рішень дозволить поліпшити якість поверхневих водойм та атмосферного повітря нашої держави, скоротити витрати енергії на процес переробки відходів на

18–25%. Технології пройшли успішне випробування в умовах ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» та ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське).

Ключові слова: відходи, мікробіологічна активація, переробка, біомінеральні добрива, кальцинована сода, амоній сульфат, карбамід, технології, енергозбереження

SUMMARY

Ivanchenko A.V. Scientific and technological principles of N,P,K,Ca-containing wastes processing and biomineral fertilizers production. – Qualification scientific work as a manuscript.

The dissertation for a scientific degree of doctor of technical sciences on the specialty 05.17.01 – «Technology of inorganic substances» (161 – Chemical technology and engineering). – State Higher Educational Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2020.

The focus of this dissertation is the solution of actual scientific and technical problem of creation of technologies of natural and technogenic N,P,K,Ca-containing wastes complex processing of the industrial region with obtaining biomineral fertilizers, substantiation of optimal technological parameters, kinetic and mathematical models of processes and reactors, that reduce the environmental burden.

A systematic analysis of the quality and quantity of liquid and solid N,P,K, Ca-containing wastes of natural and anthropogenic origin, that are formed in the Dniprovsk region, which is one of the most economically developed in Ukraine.

Theoretically substantiated and experimentally confirmed the scientific bases of complex processing of N,P,K,Ca-containing wastes, identified physicochemical regularities of stages of concentration of solutions, microbiological activation, dispersion and biochemical degradation with several multivariate biomineral fertilizers. A further development of the scientific

background of the method of producing P-containing component biomineral fertilizers from waste by treatment of the aqueous phase of activated sludge after anoxide geospatial sludge production of calcium nitrate, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 wt.) and the natural adsorbent on the basis sunflower husks. It is established that the stay of the activated sludge in an anoxic mode for 30 hours leads to increasing of phosphate in the aqueous phase at 2,6–2,8 times. The revealed dependence of the extraction process of phosphates from urban liquid waste by biochemical method, which is carried out by use of activated sludge after anoxide geospatial and magnetic activation that allows to ensure the effectiveness cleaned waste liquid for Phosphorus of 93% (with existing technology 40,6%). The influence of sludge production of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and FeCl_3 on the compaction process of activated sludge raw component biomineral fertilizers.

Ideas for mechanism of biochemical processing of N,P,K,Ca-containing wastes in the complex heterogeneous system «substrate-liquid-gas mixture-biomineral fertilizer» were developed. On the basis of the mathematical model the method of calculating of the basic parameters of the reactor for the production of biomineral fertilizers, taking into account the mode of feedstock the coefficients of mass transfer for the phase «solid substrate-liquid» ($199,28 \cdot 10^{-6}$ m/s) and «gas mixture of biomineral fertilizer» ($142,72 \cdot 10^{-5}$ m/s) were substantiated. The regularities influence of anterior dispersion N,P,K,Ca-containing wastes on the size of the raw material particles were revealed. It was established that with increasing of intensity of hydrodynamic treatment N,P,K,Ca-containing wastes from $16,6 \text{ s}^{-1}$ ($\text{Re} = 1,53 \cdot 10^4$) to 50 s^{-1} ($\text{Re} = 4,6 \cdot 10^4$) multiplicity of 30, size of the raw material particles decreases from 50,7 micrometer to 16,04 micrometer; with increasing the multiplicity of hydrodynamic waste treatment to 54 at the rotor speed of the centrifugal apparatus 50 s^{-1} it is possible to achieve a particle size of raw material ≈ 12 micrometer.

The thermodynamic dependencies of the process of production of biogas and methane in the processing of $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, plant waste, compacted active sludge in the temperature range 326–223 K (imaginary $E_a = 24,8 \text{ kJ/mol}$)

were established. Also, kinetic dependencies of recycling process of N,P,K,Ca-containing waste in the biochemical reactor were established and it was experimentally proved that the combination of hydrodynamic methods of preliminary waste treatment ($Re = 4,6 \cdot 10^4$) and microbiological activation (ratio of microbiologically active additive : raw materials 1:30) allows to reduce time of stay of raw materials in the biochemical reactor 3,3–5,1 times and to increase content of nutrients in liquid biomineral fertilizers. The influence of regime parameters centrifugal disperser waste processing with the addition of microbiologically active additives on the quality biomineral fertilizers and biogas. The revealed kinetic regularities of release of carbon(IV) oxide and sodium carbonate from the duration process of biological decomposition of waste. Installed the influence NaOH on the efficiency of absorption carbon(IV) oxide from biogas as product of the process biochemical processing of waste, the highest degree CO_2 absorption of 98,53–98,71% is achieved at NaOH concentration of 10–20%. The process of reagent processing of the Ca-containing waste in the water preparation production of ammonia using the soda method was improved. It was experimentally shown that the victorious soda method of processing can be reduced by an indicator of $9 \text{ mg} \cdot \text{eq/dm}^3$.

It was determined the effect of temperature and were mathematically described the kinetics of biochemical oxidation of ammonium nitrogen in liquid N-containing urea wastes and the optimal nitrification time was found to be 13 hours a specific air flow of $4,15 \text{ m}^3/\text{m}^3$, the process occurs in the diffusion region by the first-order reaction, the activation energy is 6,49 kJ/mol. Besides, there were experimentally confirmed the positive effect of evacuation method on the kinetics sedimentation of activated sludge particles and the efficiency of biochemical oxidation of ammonium nitrogen in liquid N-containing wastes of urea production, that makes it possible to increase the degree of dehydration of sewage sludge by 33%, and extraction of nitrogen $1,75 \text{ mg/dm}^3$. There were proved the advantages of using of aluminum hydroxochloride at a concentration of 60 mg/dm^3 , with the duration of the coagulation process of 30 min, for the extraction suspended solids,

at the initial content of 110 mg/dm^3 , from liquids N-containing wastes of urea production, which ensures their disposal by 94,55%. Dependences of influence of intensity and aeration mode on the process of biochemical extraction phenols from industrial runoff of production ammonium sulfate and Nitrogen of ammonium – from liquid wastes of urea production were also established. The technology of adsorption processing of liquid N-containing waste production of ammonium sulfate from resinous substances with the use of bentonite and natural adsorbent based on sunflower husk was created, that allows to bring their content to the maximum permissible concentration (less than 25 mg/dm^3). A comprehensive approach to the creation of non-waste sedimentation technology after adsorption treatment liquid waste and calcium sulfate as constituents of bituminous mineral compositions is proposed. It is experimentally proved that the urea additive in quantity $0,5 \text{ g/dm}^3$ enhances the biochemical removal of phenols, with an initial content of 537 mg/dm^3 and a specific flow rate of air of $5,84 \text{ m}^3/\text{m}^3$, from the liquid N-containing waste of ammonium sulfate production to the maximum permissible values – $0,98 \text{ mg/dm}^3$.

There were created the scientific and technological principles of waste processing technology of N,P,K,Ca-containing wastes to obtain biomineral fertilizers and the raw material base for production and the range of environmentally friendly bio-mineral fertilizers from N,P,K,Ca-containing waste were expanded. The obtained biomineral fertilizers were successfully tested and experimental field under the conditions of the Erastov research station of the Institute grain crops of the National Academy of Sciences of Ukraine and the agricultural holding «AgroRos» (village Schaslyve Kirovograd region). The scientific bases of technologies of processing of N-containing liquid wastes of production of nitrogen fertilizers – urea and ammonium sulfate were developed, that meet the European quality standards for the content of resinous substances ($<25 \text{ mg/dm}^3$), suspended matter ($<8,23 \text{ mg /dm}^3$), phenols ($<1 \text{ mg/dm}^3$) and Nitrogen ($<0,7 \text{ mg/dm}^3$) compounds. The introduction of new technological solutions will improve the quality of surface water bodies and atmospheric air of

our state and reduce energy consumption for the process of waste recycling process by 18–25%. The technologies have been successfully tested in the conditions of PJSC «DNIPROAZOT» and PJSC «Dniprovsky Coke Plant» (Kamianske).

Keywords: waste, microbiological activation, processing, biomineral fertilizers, sodium carbonate, ammonium sulfate, urea, technologies, energy saving

Опубліковані праці, які відображають основні наукові результати дисертації

Монографія у співавторстві

1. Василенко І.А., Чупринов Є.В., **Іванченко А.В.**, Скиба М.І., Воробйова В.І., Галиш В.В. Зелені технології у промисловості: монографія. Дніпро: Акцент ПП, 2019. 366 с.

Статті у наукових фахових виданнях України

2. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Макарченко Н.П. Енерготехнологія одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод, курячого посліду та шламу хімводопідготовки. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць.* 2011. № 31. С. 141–148.
3. **Іванченко А.В.**, Фішбейн О.О., Волошин М.Д. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ «ДніпроАзот». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки).* – 2012. № 1 (18). С. 195–197.
4. Власян С.В., Волошин М.Д., Шестозуб А.Б., **Іванченко А.В.** Дослідження можливості застосування шламу кальцієвої селітри для очищення міської стічної води від фосфатів. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету.* 2012. № 39. С. 174–179.
5. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Криворот М.А., Волошин М.Д. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ

«Дніпродзержинський КХЗ». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 1 (18). С. 195–197.

6. **Іванченко А.В.** Утилізація рідких відходів виробництва аміаку. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 2 (18). С. 188–192.

7. **Іванченко А.В.** Шляхи утилізації осадів стічних вод виробництва карбаміду. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2015. № 1 (26). С. 273–276.

8. **Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О., Волошин М.Д., Дупенко О.О.** Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2015. №1(45). С. 158–163. **DOI 10.15276/opu.1.45.2015.26 PИНЦ, Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

9. **Іванченко А.В., Дупенко О.А., Жарова О.В., Пиданова С.С.** Усовершенствование технологии биологической очистки сточных вод коксохимического предприятия с использованием химических добавок. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2015. № 2 (27). С. 178–182.

10. **Іванченко А.В., Дупенко О.А., Волошин Н.Д.** Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод коксохимического предприятия. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 1 (16). С. 50–58.

11. **Белянська О.Р., Іванченко А.В., Волошин М.Д.** Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2015. № 3/6 (75) 2015.С. 43–47. **DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42137 Scopus**

12. **Іванченко А.В., Белянська О.Р.** Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний*

інститут». *Збірник наукових праць*. 2015. № 30 (1139). С. 39–45. **Ulrich's periodicals directory**

13. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження технології вилучення зважених речовин з міських та промислових стічних вод методом коагуляції. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2016. № 1(28). С. 169–173.

14. **Ivanchenko A.V.** Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products. *Pratsi Odes'kyi Politechnichnyi Universytet*. 2015. № 3(47). P. 126–132. DOI 10.15276/opu.3.47.2015.18 **PIHЦ, Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

15. Klymenko I.V., Yelatontsev D.A., **Ivanchenko A.V.**, Dypenko O.A., Voloshin N.D. Developing of effective technology of the phenolic wastewater. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3, No 10 (81). P. 29–34. DOI 10.15587/1729-4061.2016.72410 **Scopus**

16. **Ivanchenko A.V.**, Yelatontsev D.O. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production. *Pratsi Odes'kyi Politechnichnyi Universytet*. 2016. №3 (50). P. 62–68. DOI 10.15276/opu.3.50.2016.11 **PIHЦ, Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

17. Клименко І.В., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Нове конструкційне рішення проблеми удосконалення апаратів біологічного очищення стічних вод *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2016. № 1(8). С. 66–72.

18. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Крюковська О.А. Дослідження та математичний опис впливу температури на кінетику вилучення фосфатів і зважених речовин зі стічних вод. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*). 2016. № 2/(97). С. 70–75. **Ulrich's Web Global Serials Directory, Index Copernicus, Polish Scholarly Bibliography, Infobase Index, Inspec, Open Academic Journals Index**

19. **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження та розробка ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з добавкою опалого листя. *Збірник наукових праць*

Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). 2016. № 2(28). С. 131–136.

20. **Іванченко А.В.** Інтенсифікація технології одержання біомінерального добрива з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки).* 2017. № 1(30). С. 169–173.

21. **Іванченко А.В.,** Пінчук Д.В., Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту.* 2017. № 6. С. 15–20. **Index Copernicus**

22. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.,** Зінченко І.В. Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* 2018. № 1(22) С. 37–48. DOI: <https://doi.org/10.20535/2218-93002322018144958> **Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, РИНЦ**

23. **Іванченко А.В.,** Гром А.А., Судакова Д.О. Використання молочної сироватки в технології одержання біомінеральних добрив з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки).* 2018. № 1(32). С. 119–127. DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.178 **Academic Resource Index (Researchbib)**

24. **Іванченко А.В.,** Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Гарнага Є.В. Дослідження технології адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки).* 2018. Том 29 (68), Ч. 2, № 5. С. 151–155.

25. Єлатонцев Д.О., Супрунчук В.І., **Іванченко А.В.** Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва. *Питання хімії і хімічної технології.* 2018. № 6. С. 113–119. DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-113-119 **Scopus**

26. **Іванченко А.В.,** Судакова Д.О., Гром А.А., Крюковська О.А. Дослідження процесу одержання біогазу з рослинної сировини та його вплив на організм людини. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки).* 2019. Том 30 (69), Ч. 2, № 1. С. 36–40. **Index Copernicus**

27. **Іванченко А.В.,** Хавікова К.Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини.

Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2019. №2. С. 27–34. **Index Copernicus, РИНЦ**

28. **Іванченко А.В.** Дослідження процесу одержання кальцинованої соди з відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. 2019. Т. 30 (69) Ч. 2 № 4. С. 55–60. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.4-2/09> **Index Copernicus**

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав

29. **Іванченко А.В.**, Волошин Н.Д., Гуляев В.М. Разработка эффективных методов улучшения качества биологической очистки сточных вод химических предприятий г. Днепропетровска. *Экология ЦЧО РФ*. 2013. № 1–2 (30–31). С. 66–71. **Закордонне видання**

Статті у інших наукових виданнях України

30. **Іванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів та смолистих речовин з промислових рідких відходів коксохімічного підприємства методом адсорбції. *Екологічна безпека. Науковий журнал*. 2018. № 2/(26). С. 32–38. DOI: 10.30929/2073-5057.2018.2.32-38 **Ulrich's Web Global Serials Directory, Index Copernicus, Infobase Index, Open Academic Journals Index, Google Scholar, CiteFactor**

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

31. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Чіркова Г.П. Визначення умов зневоднення надлишкового активного мулу при використанні диспергатора. *Хімічна технологія: наука та виробництво: 2011 рік*: матеріали I Всеукр. наук.-техн. конф., 7–9 лист. 2011 рік. Шостка, 2011. С. 42.

32. **Іванченко А.В.**, Очеретнюк О. Р., Волошин М.Д. Перспективні та екологічно орієнтовані технології очистки стічних вод. *Стратегия качества в*

промисленості и образования: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф.: Варна, 2012. Т. 2. С. 69–71.

33. **Іванченко А.В.**, Богданова Н.М. Дослідження процесу видалення фосфатів з міської стічної води із використанням шламу виробництва кальцієвої селітри. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 256.

34. **Іванченко А.В.**, Клименко І.В. Перспективні методи вилучення фосфатів з міських стічних вод при підвищеному їх вмісті. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 230.

35. **Іванченко А.В.**, Хабера К.В. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 230.

36. **Іванченко А.В.**, Макарова Т.М., Очеретнюк О.Р. Дослідження процесу анаеробного зброджування осадів стічних вод та опалого листя з одержанням органо-мінерального добрива та біогазу. *Хімія та хімічні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 227.

37. **Іванченко А.В.**, Клименко І.В., Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива із осадів стічних вод та верхнього шару лісового ґрунту. *Хімічні проблеми сьогодення : 2013 рік*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 118.

38. Хабера К.В., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення : 2013 рік*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 130.

39. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Спосіб біологічного очищення міських стічних вод. *Актуальні питання сучасної хімії: 2013 рік*: матеріали XI Всеукр. наук.-практ. конф., 3–5 черв. 2013 р. Дніпропетровськ, 2013. С. 25.

40. **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Клименко І.В., Левченко М.О. Удосконалення технології біологічної очистки міських стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 98–103.

41. Дупенко О.А., Волошин Н.Д., **Іванченко А.В.** Анализ состояния использования биохимически очищенных сточных вод в оборотном водоснабжении. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 91–93.

42. Хабера К.В., Клименко І.В., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива та біогазу на основі осадів стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 214–216.

43. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Хабера К.В. Дослідження ефективності циклічного процесу біологічної очистки стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 1. С. 110–213.

44. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження технології очистки стічних вод виробництва карбаміду (на прикладі ПАТ «ДніпроАзот», м. Дніпродзержинськ). *Хімічні технології*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 20–21 берез. 2014 р., Дніпропетровськ. С. 21.

45. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Волошин М.Д. Оптимізація біохімічної установки очистки води на ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Проблеми гідрології, гідрохімії, гідро екології: 2014 рік*: матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф., 20–22 трав. 2014 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2014. С. 92–93.

46. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесу реагентної очистки стічних вод від фосфатів. *Неділя еколога-2015* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 92–93.

47. **Іванченко А.В.**, Белянська О.Р. Розробка енергозберігаючої технології отримання комплексного добрива та біогазу з осадів міських стічних вод. *Неділя еколога-2015* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 102–103.

48. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Випробування суміщеного аеротенка-відстійника в технології біологічного очищення стічних вод. *Неділя еколога-2015*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 136.

49. Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Нельга А.В. Регенерація ґрунтів та утилізація осадів на міських очисних спорудах. *Неділя еколога-2015*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 171–172.

50. **Іванченко А.В.** Аналіз якості органо-мінерального добрива на основі осадів міських стічних вод. *Актуальні питання сучасної хімії: 2015 рік*: матеріали XIII Всеукр. наук.-практ. конф., 19–21 трав. 2015 р. Дніпропетровськ: Середняк Т. К., 2015. С. 65.

51. **Іванченко А.В.**, Даєва К.М. Дослідження процесу підготовки води для технологічних процесів. *Наукова Україна: 2015 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП., 2015. С. 263.

52. Дика Н.Ю., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з органічних відходів. *Наукова Україна: 2015 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 262.

53. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Белянська О.Р., Зінченко І.В. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва при використанні диспергованого активного мулу. *Екологія. Людина. Суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2015. С. 94.

54. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення зважених речовин зі стічних вод методом коагуляції. *Сучасні проблеми*

неорганічних речовин та ресурсозбереження: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 145.

55. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Біологічне очищення стічних вод з підвищеною дозою активного мулу. *Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 147.*

56. **Іванченко А.В.** Ресурсозберігаючі технології отримання органо-мінеральних добрив з відходів. *Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: РВВ ДДАЕУ, 2015. С. 249–250.*

57. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва. *Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг: зб. матеріалів доп. учасн. I Міжнар. наук.-практ. конф. Львів: ЗУКЦ, 2015. С. 85–87.*

58. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Іващенко К.В. Кінетичні закономірності процесу осадження зважених речовин з міських стічних вод із використанням хлоридів Fe та Al. *Science and Scientists: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: GlobalNauka, 2015. С. 200–202.*

59. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Зінченко І.В. Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації. *Наукова Україна: 2016 рік: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 трав. 2016 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. С. 296–300.*

60. Єлатонцев Д. О., **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О. Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел. *Хімія та хімічна технологія: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2016. С. 193.*

61. Дупенко О. О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження впливу хімічних реагентів на біологічну очистку стічних вод коксохімічного виробництва. *Хімія та хімічна технологія: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2016. С. 197.*

62. **Іванченко А.В.**, Зубань Ю.О., Єлатонцев Д.О. Застосування коагулянтів в технології біомінеральних добрив. *Наукова Україна: 2016 рік: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 травня 2016 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. С. 300–302.*

63. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ, 2016. С. 97–100.*

64. Дупенко О.А., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу очистки стічних вод коксохімічного виробництва від смол та масел методом коагуляції. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ, 2016. С. 84–86.*

65. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.** Шляхи утилізації шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 200.*

66. **Іванченко А.В.**, Пінчук Д.В. Застосування сорбентів в технологіях отримання біомінеральних добрив та водопідготовки. *Хімічні проблеми сьогодення: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 216.*

67. Зінченко І.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації. *Хімічні проблеми сьогодення: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 83.*

68. Пінчук Д.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях водопідготовки. *Хімія та сучасні технології: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 45.*

69. Зінченко І.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Застосування оксихлориду алюмінію в поєднанні з флокулянтом для вилучення смолистих речовин з фенольних стічних вод методом реагентної флотації. *Хімія та сучасні*

технології: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 118–119.

70. **Іванченко А.В.**, Гошовська Л.В., Назаренко О.В., Данельська А.С. Застосування природних адсорбентів в технології вилучення фосфатів з міських стічних вод. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2017. С. 117–119.

71. Гром А.А., Судакова Д.О., **Іванченко А.В.** Перспективи одержання біомінерального добрива з відходів цукрового виробництва. *Майбутній науковець-2017*: матеріали VIII Всеукр. наук.-практ. конф., 1 груд. 2017 р. Северодонецьк: Східноукр. нац.ун-т ім. В. Даля, 2017. С. 90–91.

72. Судакова Д.О., Гром А.А., **Іванченко А.В.** Одержання біомінерального з відходів цукрового виробництва з додаванням ферментативної добавки. *Технологія – 2018*: зб. матеріалів доп. учасн. XXI Міжнар. наук.-практ. конф. Северодонецьк: Східноукр. нац.ун-т ім. В. Даля, 2018. С. 82–83.

73. **Іванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів із промислових рідких середовищ. *Наукова думка сучасності і майбутнього*: зб. матеріалів доп. учасн. XXII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2018. С. 16–17.

74. **Іванченко А.В.**, Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Хавікова К.Є., Шутовська К.О. Дослідження процесу вилучення фенолів, фосфатів та нітратів зі стічних вод. *Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Влоцлавек: Польща, 2018 р. С. 121–125.

75. **Іванченко А.В.**, Гром А.А., Судакова Д.О. Дослідження процесу одержання модифікованого добрива із золи соняшникового лушпиння та розчину амоній сульфату. *Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку: 2018 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 2018 р. Переяслав-Хмельницький, 2018. С. 487–489.

76. Хавікова К.Є., **Іванченко А.В.** Обґрунтування екологічно безпечного методу переробки фенольних стічних вод. *Актуальні проблеми сучасної хімії: 2019 рік*: матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф., 24 травн. 2019 р. Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2019. С. 218–222.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

Патенти України

77. Спосіб біохімічної очистки стічних вод : пат. 55649 Україна : МПК C02F3/02 / **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2010 05380; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

78. Спосіб біологічної очистки міських та промислових стічних вод : пат. 55648 Україна : МПК C02F3/02 / Багно О.О., Пікінер А.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** № у 20105372; Заявл. 05.05.2010; Опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

79. Пристрій для біологічної очистки стічних вод : пат. 54128 Україна : МПК C02F3/12 / Пікінер А.В., Багно О.О., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** № у 20105493; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

80. Спосіб доочистки стічних вод від сполук фосфору : пат. 60792 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2010 15403; заявл. 20.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

81. Спосіб одержання органо-мінеральних добрив та біогазу з органічних відходів : пат. 66960 Україна : МПК C02F11/04 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2011 08350; заявл. 04.07.2011; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2

82. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів : пат. 74350 Україна : МПК C02F1/00 / **Іванченко А.В.**, Шестозуб А.Б., Волошин М.Д., Очеретнюк О.Р. № у 2012 04284; Заявл. 06.04.2012; Опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20.

83. Спосіб очистки стічних вод від сполук фосфору : пат. 75630 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Корогодін С.Ю. № у 2012 0931; заявл. 15.05.2012; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 23.

84. Спосіб енергозберігаючої біологічної очистки міських та промислових стічних вод : пат. 88869 Україна : МПК C02F3/02 / **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2013 09202; заявл. 22.07.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

85. Аеротенк глибокої очистки стічних вод : пат. 90313 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Клименко І.В. / № у 2013 12865; заявл. 04.11.2013; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10.

86. Керований сифон : пат. 102294 Україна : МПК F04F 10/00 / Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2015 03661; Заявл. 17.04.2015; Опубл. 26.10.2015, Бюл. № 20.

87. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли : пат. 111944 Україна : МПК C02F 1/24 / Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2016 05987; Заявл. 02.06.2016; Опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22.

88. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод : пат. 113790 Україна : МПК C02F 3/12 / Єлатонцев Д.О., Дупенко О.О., Піданова С.С., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2016 09179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3.

89. Спосіб глибокої доочистки стічних вод від фосфатів та завислих речовин: пат. 116645 Україна : МПК C02F 1/52; C02F 1/58 / **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О., Артеменко Л.О. № у 2016 13373; Заявл. 26.12.2016; Опубл. 25.05.2017, бюл. № 10.

90. Спосіб одержання рідкого біомінерального добрива з відходів : пат. 129380 Україна : МПК C02/F 3/02/ **Іванченко А.В.** № у 201805304; заявл. 14.05.2018; опубл. 25.10.2018, бюл. № 20.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	27
ВСТУП	28
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	43
1.1 Характеристика N,P,K,Ca-вмісних відходів у Дніпровському регіоні та перспективи їх використання	43
1.2 Технології біомінеральних добрив на основі твердих та рідких відходів	60
1.3 Фізико-хімічні основи концентрування рідких відходів для одержання добрив	69
1.4 Переробка твердих відходів. Аналіз сольових систем N,P,K,Ca-систем	73
1.5 Біохімічна переробка відходів. Ферментативний каталіз. Виробництво біогазу	77
1.6 Технологія переробки рідких відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату	86
1.7 Висновки за розділом. Постановка мети та завдань дисертаційного дослідження	96
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	99
2.1 Експериментальні дослідження та аналіз N,P,K,Ca-вмісних відходів для одержання біомінеральних добрив	99
2.2 Реагентно-адсорбційна переробка рідких відходів	106
2.3 Лабораторні установки реагентної флотації та дегазації рідких відходів вакуумуванням	114
2.4 Біохімічна переробка промислових рідких N-вмісних відходів та ущільнення активного мулу	117
2.5 Агрохімічні дослідження та аналіз рідких і твердих середовищ	119
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ З ОДЕРЖАННЯМ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	124
3.1 Одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив з міських рідких відходів та ущільнення активного мулу	124

3.2 Дослідження та інтенсифікація процесу одержання біомінерального добрива із використанням диспергування	142
3.3 Дослідження впливу технологічних параметрів на процес біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів	148
3.4 Математичне моделювання кінетики процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів	166
3.5 Дослідження процесу отримання кальцинованої соди з відходів	178
3.6 Переробка рідких відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку із використанням кальцинованої соди	183
Висновки за розділом	187
РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ N-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ ТА АМОНІЙ СУЛЬФАТУ	190
4.1 Переробка рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду	190
4.2 Математичне описання процесу окислення Нітрогену амонійного з рідких відходів	194
4.3 Дослідження процесу коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду	198
4.4 Вплив вакуумування на процес зневоднення активного мулу та біохімічну переробку рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду	201
4.5 Кінетичні дослідження процесу переробки N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату	204
4.6 Утилізація осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу у дорожні покриття	231
Висновки за розділом	234
РОЗДІЛ 5. ПІЛОТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ І ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ТА ЇХ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ	237
5.1 Розробка технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у рідкі біомінеральні добрива	237

5.2 Розробка технології переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду	240
5.3 Технологія переробки N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату	244 248
5.4 Енергозберігаючі реактори біохімічної переробки відходів	
5.5 Якість одержаних біомінеральних добрив, порівняння з відомими аналогами та економічна ефективність розроблених технологій	256 266
Висновки за розділом	
РОЗДІЛ 6. ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ, ОДЕРЖАНИХ З N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ	268
6.1 Умови виробничо-польових випробувань біомінеральних добрив	268
6.2 Дослідження впливу біомінеральних добрив на поліпшення показників індивідуальної продуктивності, врожайності та якості зерна ярого ячменю	269
6.3 Поліпшення показників індивідуальної продуктивності, врожайності та якості зерна гороху при застосуванні біомінеральних добрив	271
Висновки за розділом	273
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	275
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	279
Додаток А Оцінка економічної ефективності технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В, Г	317
Додаток Б Оцінка економічної ефективності технологій переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату	332
Додаток В Розрахунок смолівідстійника для проведення адсорбції смолистих речовин бентонітом. Конструкція керованого сифону для збору смолистих речовин	338
Додаток Д Розрахунок реактору одержання біомінерального добрива для максимального завантаження сировини	341
Додаток Е Акт про випробування установки біологічної очистки	

промислових та побутових стічних вод	345
Додаток Ж Акт про випробування технології біологічного очищення промислових стічних вод виробництва карбаміду	346
Додаток З Акт про випробування технології коагуляційного вилучення зважених речовин з промислових стічних вод виробництва карбаміду	348
Додаток К Акт про проведення випробування очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини та флокулянту на установці БХО ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»	349
Додаток Л Акт про проведення випробування комплексної очистки стічних вод ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» від смолистих речовин та фенолів	351
Додаток М Акт дослідно-виробничих вегетаційних досліджень біомінеральних добрив марок А, Б, В, Г на Єрастівській дослідній станції ІЗК НАНУ	353
Додаток Н Світлини з виробничо-польових випробувань біомінеральних добрив на зернових і зерновобобових культурах	356
Додаток П Акт про проведення випробування біомінеральних добрив для вирощування картоплі раннього сорту «Рів'єра»	358
Додаток Р Акти використання результатів досліджень та розробок у навчальному процесі (Дніпровський державний технічний університет)	359
Додаток С Сертифікат про успішне виконання у 2016 році науково-дослідного проекту за Грантом Президента України	361
Додаток Т Список публікацій здобувача за темою дисертації	362

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АМ – активний мул
БСК – біологічне споживання кисню
ВТК – відходи тваринницького комплексу
ГДК – гранично допустима концентрація
ГДС – гранично допустимий скид
КВ – кукурудзяні відходи
МАД – мікробіологічно активна добавка
МРВ – міські рідкі відходи
НДФ – нітри-денітрифікація
ОМД – органо-мінеральне добриво
ОСВ – осади стічних вод
ПА – природний адсорбент
ПХВ – побутові харчові відходи
РВ – рідкі відходи
РКД – рідкі комплексні добрива
СЛ – соняшникове лушпиння
СР – смолисті речовини
ТПВ – тверді побутові відходи
ХСК – хімічне споживання кисню

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасний стан хімічної промисловості та інтенсивне впровадження світових стандартів якості навколишнього середовища та неорганічної продукції потребує розширення сировинної бази для одержання нових видів біомінеральних добрив, а також ефективної переробки рідких відходів, що утворюються у технологічних процесах виробництва класичних мінеральних речовин – карбаміду та амоній сульфату. Водночас, у нашій державі щорічно накопичується велика кількість N,P,K,Ca-вмісних відходів, зокрема, осадів стічних вод, відходів рослинного походження, побутових харчових, тваринницького комплексу, які є цінною сировиною для одержання нових видів біомінеральних добрив. У технологічному процесі одержання біомінеральних добрив, мінеральні елементи живлення утворюють з гуміновими сполуками комплекси, що дозволяють закріпити Нітроген і Калій в обмінному стані та зменшити їхню рухливість, а Фосфор перевести у форму, що легко засвоюється рослинами. За рахунок цього коефіцієнт використання поживних елементів сягає вище 90%, що дозволяє знизити дози внесення цих добрив порівняно з мінеральними.

Системний аналіз якості і кількості рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів природного і техногенного походження, що утворюються на території Дніпровського регіону, який є одним із найбільш економічно розвинених в Україні, дає підстави оцінювати їх як нову сировину для одержання біомінеральних добрив. На підставі даних, отриманих зі світової практики виробництва біомінеральних добрив зроблено висновок, що відомі технології енергоємні, не дозволяють отримати економічну переробку відходів, а одержані добрива мають вузьку область застосування через неоднорідність якісного складу. Відсутні фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів. Світовий досвід

використання технології біохімічної переробки відходів для одержання біомінеральних добрив і біогазу свідчить про рентабельність та перспективність її реалізації у промислових умовах. Такі роботи входять до національних енергетичних програм більшості країн Європейського Союзу. Середня тривалість перебування сировини у біохімічних реакторах коливається на рівні 30–55 діб, що ускладнює можливість їх масового застосування в Україні. Потребує наукового вирішення питання раціональної утилізації «парникових» газів – CH_4 та CO_2 , які є супровідними продуктами біохімічної деструкції відходів і виділення яких є однією з причин глобального потепління. Для успішного розвитку хімічної технології важливим є пошук екологічно орієнтованих процесів в науково-хімічних дослідженнях промислового напрямлення за правилами «зеленої» хімії.

Таким чином, дослідження спрямовані на знаходження методів інтенсифікації процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання добрив у біохімічних реакторах з одночасною утилізацією «парникових» газів є актуальними та своєчасними.

Водночас, посилені вимоги із захисту повітряного та водного басейнів від забруднень, відповідно до стандартів Європейського Союзу, підвищують й нормативи до якості знешкодження рідких промислових N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату, зокрема, від фенолів, смолистих і зважених речовин, сполук Нітрогену. Очисні споруди промислових хімічних підприємств виробництва азотних добрив не доводять вміст забруднюючих речовин до нормативних вимог, що спричиняє забруднення природних водойм та атмосферного повітря продуктами хімічних перетворень. Крім того, експлуатація очисних споруд за традиційною технологією потребує надмірних затрат енергії, що є економічно невигідним. Необхідний добір оптимального режиму біохімічного знешкодження даних відходів.

У виробництві амоній сульфату, рідкі N-вмісні відходи перед біохімічною очисткою піддають безреагентній флотації, внаслідок

недосконалості і застарілості якої вміст смолистих речовин залишається на високому рівні. У результаті цього води, які подаються на мокре гасіння коксу, містять надмірну кількість токсичних сполук, що зумовлює значне забруднення повітряного басейну. Вміст смолистих речовин (СР) у водах перед біохімічною не повинен перевищувати показника 25 мг/дм^3 , а у сучасних умовах він коливається на рівні 138 мг/дм^3 , тобто відбувається перевищення допустимих норм у 5,5 разів. Поллютантами рідких відходів виробництва амоній сульфату є також феноли (переважно леткі), але наразі спостерігається перевищення їх допустимого вмісту (4 мг/дм^3 в очищеному стоці, при нормі 1 мг/дм^3). Екологічні проблеми, зумовлені забрудненням навколишнього середовища фенолами, кам'яновугільними смолами та маслами, що скидаються з промисловими рідкими відходами амоній сульфату, привертають до себе широку увагу вчених через їх високотоксичну дію на живі і рослинні організми.

Виходячи із вищезазначеного, дисертаційне дослідження спрямоване на вирішення актуальної проблеми створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів – CH_4 та CO_2 .

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у розробці науково-технологічних засад переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив при зниженні техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Реалізація поставленої мети передбачає вирішення наступних задач:

- розробити ресурсоощадні способи реагентного та адсорбційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів для одержання компонентів

біомінеральних добрив; визначити оптимальні технологічні параметри процесу;

- дослідити процес аноксидної дефосфатизації та магнітної активації рециркуляційного активного мулу та його ефективність по відношенню до біохімічного вилучення фосфатів з міських рідких відходів;

- встановити закономірності впливу $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, FeCl_3 , шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на параметри зміни залишкової вологості активного мулу як компоненту біомінеральних добрив;

- дослідити стадію диспергування і її вплив на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів;

- визначити вплив технологічних параметрів на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів; розробити математичну модель реактору одержання біомінеральних добрив;

- дослідити кінетику, особливості утворення біогазу та кальцинованої соди як супровідних продуктів процесу анаеробної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів; виявити особливості застосування кальцинованої соди для переробки Ca-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку;

- визначити закономірності окислення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду; встановити кінетичні параметри даного процесу та оптимальний режим аеробної біохімічної переробки;

- одержати кінетичні залежності коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду; визначити вплив вакуумування на ефективність зневоднення активного мулу та біохімічну переробку промислових N-вмісних стоків;

- провести кінетичні дослідження та обґрунтувати технологічно доцільний режим процесу переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату;

- на основі експериментальних досліджень розробити принципові технологічні схеми переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив, провести їх випробування у виробничих умовах;

- здійснити виробничі та дослідно промислові випробування одержаних біомінеральних добрив для вирощування зернових і зерновобобових культур.

Об'єкт дослідження – процеси переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив.

Предмет дослідження – закономірності і технологічні параметри процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів; концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісної сировини; кінетичні залежності процесів вилучення Нітрогену амонійного, смолистих та зважених речовин, фенолів з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату.

Методи дослідження. Розроблені наукові положення і одержані результати про закономірності процесів переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив базуються на аналізі теоретичних та експериментальних даних, одержаних із застосуванням методів спектрофотометрії, фотоколориметрії, оптичної мікроскопії, титриметрії, хімічного аналізу газів, гравіметрії, а також кінетичних, хімічних, реологічних, біохімічних, агрохімічних досліджень. У роботі використано сучасні прилади аналізу рідких, твердих та газових середовищ. Визначення амоній-іонів, фосфатів та фенолів у рідких відходах здійснювали фотоколориметричним методом. Концентрацію розчиненого кисню та температуру водних середовищ вимірювали за допомогою оксиметра «Sension™6» (стандартне відхилення 0,03 мг/дм³). Вміст загального Нітрогену у біомінеральних добривах визначали за методом Кьельдаля. Склад мінеральної частини біомінеральних добрив встановлювали спектрометром рентгенівського випромінювання «ElvaX», що широко використовується у хімічній та металургійній промисловості для експресного якісного та кількісного аналізу вмісту металів у твердих та рідких середовищах (похибка визначення масової долі хімічних елементів не більше 0,1%). Розмір часток сировини після диспергування визначали аналізатором «Zetasizer Nano ZS» з оптикою неінвазивного зворотного

розсіювання. Вміст нітратів та кислотність у відходах та продуктах переробки оцінювали нітрат-аналізатором «pX-150 МИ». Якість біогазу по закінченню процесу анаеробної переробки відходів відслідковували портативним аналізатором «Біогаз-5000» (похибка вимірювання за CH_4 і CO_2 не перевищує 0,5%). Видовий склад мікроорганізмів активного мулу після вакуумування оцінювали за допомогою світлового мікроскопу «ЛОМО Мікмед-1». Гравіметричним методом визначали: вміст смолистих та зважених речовин у рідких промислових відходах; зольність сировини; масову частку Карбону та вологи у біомінеральному добриві.

Розроблені технології переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів перевірено експериментально в промислових умовах на удосконалених лабораторних установках з використанням фізичних моделей основних апаратів.

Закладку польового досліду, проведення експериментальних досліджень, обліків і спостережень, а також відбір зразків виконували у чіткій відповідності з методикою дослідної справи Б. О. Доспехова (1983), методичними рекомендаціями по проведенню польових дослідів з зерновими, зернобобовими та кормовими культурами, а також науково-практичними рекомендаціями з особливостей сівби, догляду за посівами та збирання врожаю сільськогосподарських культур ДУ ІЗК НААН (2018).

Математичну обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали із застосуванням програмних продуктів MS Excel, MathCad 14.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наукові основи комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів, виявлені фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції з одержанням низки поліваріантних біомінеральних добрив;

- розвинені закономірності одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив із активного мулу міських рідких відходів

аноксидною дефосфатизацією, обробкою отриманого розчину шламом кальцієвої селітри, сумішшю $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і FeCl_3 (1:1 мас.) та природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння з одержанням сполук $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , AlPO_4 ; встановлено механізм біохімічного вилучення фосфатів із міських рідких відходів дефосфатизованим та магнітно активованим активним мулом;

- виявлено закономірності гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів рослинного походження, побутових харчових, тваринницького комплексу, ущільненого $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та FeCl_3 активного мулу, фосфоровмісних сполук в суміші з мікробіологічно активною добавкою; визначено залежності розміру часток сировини від інтенсивності, кратності обробки та частоти обертання; показано вплив часток сировини на швидкість біохімічної деструкції відходів і утворення CH_4 та CO_2 ;

- визначено механізм біохімічної переробки гетерогенних систем «субстрат-рідина», «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки», запропоновано залежності біохімічної деструкції; встановлено вплив температури в інтервалі 293–326 K, часу переробки 4–16 діб; отримано константи швидкості, порядок реакції мікробіологічного окиснення, коефіцієнти масовіддачі; створено математичну модель процесу та обґрунтовано метод розрахунку реактору біомінерального добрива;

- виявлено кінетичні закономірності отримання кальцинованої соди взаємодією натрій гідроксиду з карбон(IV) оксидом як супровідним продуктом біохімічної деструкції відходів; встановлено технологічні параметри, визначено якісні характеристики отриманої соди, яка відповідає діючим нормам і виявлено її вплив на ступінь переробки рідких відходів виробництва амоніаку;

- запропоновано механізм біохімічного окислення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів карбаміду; визначено область протікання реакції, уявну енергію активації, технологічні параметри, ступінь нітрифікації; обґрунтовано застосування вакуумування на швидкість

нітрифікації N-вмісних відходів та механізм зневоднення осадів біохімічного окислення; створено математичну модель кінетики окислення та метод розрахунку реактора;

- виявлено особливості реагентного осадження зважених речовин з рідких N-вмісних відходів карбаміду $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 ; визначено оптимальний час коагуляції, витрату неорганічного коагулянту та ефективність обробки;

- встановлено кінетичні закономірності реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату; виявлено вплив тривалості обробки, температури, діаметру фільтросної трубки на ефективність вилучення кам'яновугільних смол і масел; визначено питомі поверхні адсорбентів, ємність адсорбційного моношару, ступінь адсорбційної переробки смолистих N-вмісних відходів з подальшим перетворенням осаду у бітумомінеральні композиції в поєднанні з CaSO_4 та встановлено їх фізико-механічні властивості;

- запропоновано механізм біохімічної переробки рідких N-вмісних відходів амоній сульфату; виявлено вплив $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, кислотності середовища, тривалості обробки на ступінь вилучення фенолів та амоніаку; встановлено оптимальні технологічні параметри та умови процесу;

- визначено механізм впливу кисню повітря на біохімічну переробку рідких відходів карбаміду та амоній сульфату; встановлено технологічні параметри процесів; запропоновано енергозберігаючі реактори біохімічної переробки відходів;

- запропоновано нові види рідких комплексних N,P,K,Ca-біомінеральних добрив з мікроелементами із відходів промислового регіону; встановлено їх вплив на біометричні показники, елементи структури та урожайність зернових і зерновобобових культур.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Розширено сировинну базу для виробництва та види екологічно чистих біомінеральних добрив з N,P,K,Ca-вмісних відходів.

2. Розроблено технології та оптимізовано технологічні параметри переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням поліваріантних біомінеральних добрив марок А (N – 7,2; P₂O₅ – 8,27; K₂O – 19,02; CaO – 18,76); Б (N – 6,7; P₂O₅ – 9,36; K₂O – 14,27; CaO – 13,34); В (N – 3,8; P₂O₅ – 4,27; K₂O – 4,11; CaO – 14,53) та Г (N – 3,0; P₂O₅ – 4,09; K₂O – 11,31; CaO – 12,82) з мікроелементами.

3. Створено методики та експериментальні установки дослідження процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біомінеральні добрива, коагуляції та адсорбції міських та виробничих рідких відходів, біохімічного знешкодження промислових стоків та вакуумування осадів стічних вод виробництва карбаміду.

4. Експериментально доведено, що комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів (при $Re=4,6 \cdot 10^4$) та мікробіологічної активації (при співвідношенні мікробіологічно активна добавка : сировина 1:30) дозволяє скоротити час перебування сировини у біохімічному реакторі у 3,3–5,1 рази та підвищити вміст поживних елементів у рідкому біомінеральному добриві; при застосуванні алюміній гідроксохлориду концентрацією 60 мг/дм³ тривалістю обробки 30 хв, відбувається вилучення зважених речовин, при вихідному вмісті 110 мг/дм³, з рідких N-вмісних відходів карбаміду на 94,55%; добавка карбаміду у кількості 0,5 г/дм³ сприяє підвищенню біохімічного видалення фенолів, при вихідному вмісті 537 мг/дм³ та питомій витраті повітря 5,84 м³/м³ з рідких N-вмісних відходів амоній сульфату до гранично допустимих значень – 0,98 мг/дм³.

5. В умовах Ерастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН проведено успішні дослідні випробування одержаних біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г для вирощування зернових і зерновобобових культур. Врожайність ячменю ярого сорту Сталкер при внесенні добрив підвищено на

0,15–0,41 т/га; гороху сорту Церевич – на 0,05–0,29 т/га. Виявлено позитивний вплив біомінеральних добрив для вирощування картоплі раннього сорту Рів'єра на базі фермерського господарства «АгроРос» (с. Щасливе Кіровоградської області). Напрацьовано дослідні партії рідких біомінеральних добрив.

6. Створено технології переробки N-вмісних рідких відходів, які пройшли випробування в умовах хімічних підприємств ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» та ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське). При їх промисловій реалізації відбувається зниження затрат енергії на процес очищення відходів на 18–25%.

7. Розроблено бітумомінеральні композиції на основі осадів після адсорбційної переробки відходів амоній сульфату такого складу: щебню – 50%; піску – 10%; фосфогіпсу – 20%; осадів – 12%; показник зносостійкості – 0,32 г/см².

8. Результати дисертаційного дослідження використано у навчальному процесі кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету при підготовці бакалаврів та магістрів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», а також при виконанні науково-дослідних робіт здобувачів вищої освіти.

9. Виконано узагальнені техніко-економічні розрахунки, що свідчать про економічну доцільність розроблених технологій для використання у промисловості. Економічний ефект від промислової реалізації технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В і Г та кальцинованої соди становить 1,5–7,3 млн. грн/рік в залежності від початкової сировини. Економічна ефективність енергозберігаючих технологій переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду складає 0,54 млн. грн/рік, амоній сульфату – 0,45 млн.грн/рік. Відвернутий екологічний збиток від попадання у навколишнє середовище: осадів стічних вод – 1,57 млн. грн/рік; зважених речовин – 837 тис. грн/рік; смолистих речовин – 786 тис.грн/рік; фосфатів –

58,1 тис. грн/рік; фенолів – 12,2 тис. грн/рік з урахуванням платежів підприємства в перерахунку на 1 комплекс очисних споруд. Технічна новизна експериментальних досліджень підтверджена 14 патентами України.

10. Дослідження наведені у дисертаційній роботі дозволяють вирішити важливу науково-технічну проблему створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів – CH_4 та CO_2 .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота підготовлена на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету, відповідає науковому напрямку кафедри. Наукові дослідження виконувалися в рамках держбюджетних робіт за Грантами Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених 2013 та 2016 років, де здобувач виступала керівником, а саме «Проект ефективної технології очистки міських стічних вод з високим вмістом фосфатів до європейських норм з одержанням органо-мінеральних фосфорних добрив» (№ ДР 0113u005981), «Розробка наукових основ ефективної енергозберігаючої технології очистки стічних вод коксохімічної та азотної промисловості» (№ ДР 0116u 007284).

В основу дисертації покладені науково-технологічні дослідження відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету Міністерства освіти і науки України «Ресурсозберігаюча технологія реагентної доочистки міських стічних вод» (№ ДР 0110u002308), «Енерготехнологічні аспекти у виробництвах добрив» (№ ДР 0114u006553),

«Удосконалення технологій одержання неорганічних речовин, добрив і очистки стічних вод» (№ ДР 0116u005937).

Дисертаційна робота виконувалася за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень та Дніпропетровської обласної державної адміністрації у рамках перемоги здобувача в обласному конкурсі «Молоді вчені – Дніпропетровщині» з проектами: «Дослідження та розробка ефективних заходів очистки стічних вод хімічних підприємств м. Дніпродзержинська» (2013 р.); «Розробка наукових основ енергозберігаючої технології отримання біогазу та органо-мінеральних добрив з осадів міських стічних вод» (2014 р.) та «Інтенсифікація технології переробки відходів у рідкі біомінеральні добрива» (2018 р.).

Особистий внесок здобувача. Наукові результати, викладені у дисертаційній роботі, одержані особисто Іванченко А.В., яка брала участь у всіх етапах роботи, а саме: критичному аналізі науково-технічної літератури, плануванні експериментальних досліджень; обробці та узагальненню наукових результатів; проведенні виробничих випробувань; формулюванні та обґрунтуванні висновків та положень наукової новизни. Автором виконаний комплекс експериментальних досліджень з визначення наукових основ переробки твердих та рідких N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив. Нові закономірності, що винесені на захист, їх аналіз та математична обробка, здійснено безпосередньо здобувачем. Здобувачеві належать основні ідеї опублікованих робіт та патентів. У колективних працях внесок співавторів полягає у науковому консультуванні, участі у проведенні дослідів та їх обговоренні, підготовці статей, заявок на одержання патенту та тез доповідей на конференціях.

Основні результати експериментальних досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій [1–90]. Наукові роботи [6,7,14,20,28,50,56,90] опубліковані одноосібно.

Особистий внесок здобувача:

- проведення досліджень процесу одержання біомінеральних добрив із використанням мікробіологічно активної добавки; встановлення залежностей виходу карбон(IV) оксиду та кальцинованої соди від тривалості процесу біохімічної переробки відходів; одержання кінетичних закономірностей утворення кальцинованої соди, процесів вилучення фосфатів, смолистих речовин та фенолів з рідких відходів адсорбентами із природної сировини; результати визначення фізико-механічних властивостей бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки рідких відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу [1];
- аналіз теоретичного матеріалу, узагальнення та проведення експериментальних досліджень [3–5,8–12,14,18,19,23,24,26,29,31–39,41,42,44–47,49,51–55,58,61,62,64,66,70–72,75];
- розробка: лабораторної установки біохімічної переробки відходів [2]; нових пристроїв та способів біохімічної переробки рідких відходів [17,40,43,48,77–79,84,85]; технологічної схеми одержання біомінеральних добрив з відходів [11]; формули та опису до патенту [80–83;89].

Експериментальні дослідження процесів переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату проводилися спільно з аспірантами Єлатонцевим Д.О. [8,13,15,16,21,22,25,57,59,60,63,65,67–69,86–88] та Хавіковою К.Є. [27,30,73,74,76], у яких здобувач є науковим керівником.

Визначення завдань та обговорення результатів досліджень виконано спільно з науковим консультантом, д.т.н., професором Волошиним М.Д.

Апробація матеріалів дисертації. Результати експериментальних досліджень доповідались на наступних конференціях: I Всеукраїнській науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво» (м. Шостка, 7–9 листопада 2011 р.); VIII Міжнародній конференції «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Болгарія, м. Варна,

8–15 липня 2012 р.); IV конференції з хімії та хімічної технології (м. Київ, НТУУ «КПІ», 4–16 квітня 2012 р.); VII Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 11–14 березня 2013 р.); XI Всеукраїнській конференції з актуальних питань сучасної хімії (м. Дніпропетровськ, 3–5 червня 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (м. Одеса, 9–13 вересня 2013 р.); VI Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології» (м. Дніпропетровськ, 20–22 травня 2014 р.). А також Міжнародному науковому симпозіумі «Неділя еколога – 2015» (м. Дніпродзержинськ, 13–16 квітня 2015 р.); XIII Всеукраїнській конференції з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (м. Дніпропетровськ, 19–21 травня 2015 р.); Всеукраїнській науковій конференції «Наукова Україна» (25 травня 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2015 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 30 вересня–2 жовтня 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку», (м. Дніпропетровськ, 22–23 жовтня 2015 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (м. Львів, 4–6 листопада 2015 р.); Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції «Science and Scientists» (м. Дніпропетровськ, 21–22 грудня 2015 р.); VI Міжнародній конференції з хімії та хімічної технології, (м. Київ, 20–22 квітня 2016 р.); II Всеукраїнській науковій конференції (з міжнародною участю) «Наукова Україна» (м. Дніпропетровськ, 23–24 травня 2016 р.); IV і V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 26–28 жовтня 2016 р., 26–27 жовтня 2017 р.);

Десятій Українській науковій конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець-2017» (м. Сєвєродонецьк, 1 грудня 2017 р.); XXI Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія – 2018» (м. Сєвєродонецьк: 20–21 квітня 2018 р.); Всеукраїнській практично-пізнавальній конференції «Наукова думка сучасності і майбутнього» (м. Дніпро, 26 вересня–6 жовтня 2018 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку» (м. Переяслав-Хмельницький, 14 грудня 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні» (Республіка Польща, м. Влоцлавек, 21–22 грудня 2018 р.); III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв 24 травня 2019 р.).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, списку використаної літератури (347 найменувань) та додатків. Повний обсяг дисертації 374 сторінки друкованого тексту, основного тексту – 278, містить 102 рисунки, 73 таблиці і 16 додатків.

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 90 наукових праць, у тому числі: 1 монографія у співавторстві; 27 статей у наукових фахових виданнях (з яких 14 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 5 статей опубліковано одноосібно); 1 – у науковому періодичному виданні іноземної держави; 14 патентів України на корисну модель; 46 тез і текстів доповіді на міжнародних та вітчизняних конференціях; 1 стаття в інших наукових виданнях.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Характеристика N,P,K,Ca-вмісних відходів у Дніпровському регіоні та перспективи їх використання

Дніпровський регіон відноситься до одного з найбільш економічно розвинених регіонів України, де зосереджений потенціал металургійного, гірничо-збагачувального, хімічного та сільськогосподарського комплексів. На Дніпропетровщині виробляється 18,4% усієї реалізованої промислової продукції України. За цим показником область посідає перше місце в Україні.

У Дніпровському регіоні набула широкого розвитку металургійна, коксохімічна та азотна промисловість.

Хімічній галузі Дніпропетровської області належить 4,9% загального обсягу виробництва. В її структуру входить 38 підприємств, у тому числі 14 базових, на яких виробляється майже 12% амоніаку синтетичного, 16% сульфатної кислоти, 32% соди каустичної, 16% мінеральних добрив, 9% синтетичних смол і пластичних мас, 38% шин від обсягів їх виробництва в Україні [1].

Найбільшим промисловим підприємством державного значення з виробництва неорганічної продукції є ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (місто Кам'янське), що виробляє амоніак, карбамід, їдкий натр, рідкий хлор та соляну кислоту.

На підприємствах Дніпропетровської області за даними Головного управління статистики утворилося 205,9 млн. т відходів. Із загального обсягу утворених відходів 51,8 тис. т становили відходи I–III класів небезпеки. У табл. 1.1 надано кількісний аналіз відходів Дніпропетровської області за категоріями у 2016 році [1].

Таблиця 1.1 – Кількісний аналіз відходів Дніпропетровської області за категоріями матеріалів у 2016 році

Відходи	Кількість, тис. т/рік
Осад промислових стоків	964,3
Шлами та рідкі відходи очисних споруд	560,0
Відходи чорних металів	2488,4
Відходи тваринницького комплексу	484,9
Відходи рослинного походження	103,5
Побутові відходи	718,9
Змішані та недиференційовані матеріали	3967,6
Мінеральні відходи будівництва	250,4
Інші мінеральні відходи	184035,5

Одночасно з цим чимало з перелічених відходів містять у своєму складі Нітроген, Фосфор, Калій та Кальцій, які є цінними поживними компонентами.

Основна маса відходів металургійних процесів утворюється у вигляді шлаків. Шлаки – це продукти високотемпературної взаємодії компонентів вихідних матеріалів (палива, руди, плавів і газового середовища). Їх хімічний склад і структура змінюються в залежності від складу породи, виду виплавленого металу, особливостей металургійного процесу, умов охолодження та ін. Хімічний склад шлаків металургійних підприємств Дніпропетровської області наведено у табл. 1.2 [2].

Загальна кількість заскладованого конвертерного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат (місто Кам'янське) становить 2,5 млн. т.

Шлаки металургійних комбінатів використовуються в якості сорбційних матеріалів. Сорбційні властивості шлаків досліджувалися на прикладі очищення води, забрудненої двовалентним Плюмбумом [3]. Відзначається [4] висока розвиненість поверхні частинок фракцій шлаку і, як наслідок, прояв сорбційної активності за окремими хімічними елементами.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад шлаків металургійних підприємств Дніпропетровської області

Підприємство	Вміст, % мас.					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO
ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат», м. Кам'янське (доменний шлак)	38,1	6,12	-	0,151	48,7	6,3
ПАТ «Криворіжсталь» (конвертерний шлак)	17,6	5,0	14,3	5,3	30,4	5,2
ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат», м. Кам'янське (конвертерний шлак)	16,76	0,97	18,76	3,17	45,14	5,96
ПАТ «Дніпровський металургійний завод», м. Дніпро (доменний шлак)	36,0	15,1	4,02	1,55	37,62	3,3

Доменні шлаки застосовуються також при отриманні в'язучих матеріалів за двома основними напрямками: як сировинного компонента виробництва портландцементного клінкеру і шлакопортландцементу шляхом спільного помелу цементного клінкеру і шлаку[4].

Зокрема, використання доменних гранульованих шлаків як сировинної складової при виробництві цементного клінкера дозволяє: повністю замінити глину, на видобуток якої витрачаються значні кошти; знизити питому витрату вапняку на 1 т клінкера в 1,2–1,6 рази, що призводить (крім зменшення витрат на видобуток і дроблення вапняку) до зниження витрати тепла на випал клінкера [5].

Перспективним напрямом використання шлаків є виробництво добрив на їх основі. Авторами [6] одержано добриво на основ шлаків металургійного виробництва, що містить поживні речовини MgO+CaO, масовою долею 39–46%, домішки SiO₂ – не більше 37 %, CaC – 5%, реакція середовища лужна, рН не менше 9,0, сумарний вміст вуглекислого Кальцію та вуглекислого Магнію (в перерахунку на MgCO₃ з CaCO₃) – не менше 90%.

У промисловому виробництві чорних металів утворюється колошниковий доменний пил такого усередненого складу мас. % [7]: Fe – 43,6; SiO₂ – 10,0; Al₂O₃ – 1,2 %; CaO – 15,5 %; MgO – 1,6; S – 0,4; K₂O – 0,3; Na₂O – 0,3; C – 8,5. Колошниковий пил є сировиною для цементних заводів. Як ферумвмісний компонент він додається при виготовленні цементу. Такий цемент відзначається швидким набиранням міцності й великими параметрами довговічності.

Існують пропозиції використовувати колошниковий пил як добриво у сільському господарстві. Дози внесення у ґрунт колошникового пилу (і ферошлаку) 1–2 ц на 1 га. Перевірка ефективності колошникового пилу показала, що добриво підвищувало врожай коренів цукрових буряків на 12,9% [8].

Цементні заводи Дніпропетровської області сконцентровані у містах Дніпро, Кривий Ріг та Кам'янське. Звичайний, або так званий силікатний, цемент містить: CaO (60–67%); SiO₂ (17–25%); Al₂O₃ (3–8%); Fe₂O₃ (0,3–6%). У виробництві цементу утворюється відхід – цементний пил, хімічний склад якого наведено у табл. 1.3 [9].

Таблиця 1.3 – Хімічний склад цементного пилу

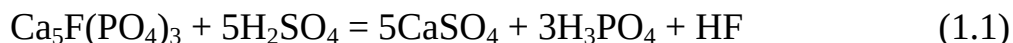
Основні компоненти	Речовини	Вміст, мас. %
Вапняк	CaCO ₃	49,3
Кремнезем	SiO ₂	15,2
Оксиди металів	SO ₃	9,4
	Al ₂ O ₃	9,2
	MgO	2,5
	Fe ₂ O ₃	1,4
	Na ₂ O	1,5
	K ₂ O	2,1

Запропоновано використовувати цементний пил разом з полімінеральною рудою та фосфогіпсом у технології одержання фосфорних добрив пролонгованої дії – кальцієвмісних термофосфатів [10].

Перспективним вважається [11] виготовлення в'язучого на основі пилу-виносу печей випалу цементного клінкеру та доменного

гранульованого шлаку. Із вапняку, що міститься у цементному пилю і 40–48% нітратної кислоти одержано кальцій нітрат [12].

У Дніпропетровській області фосфатну кислоту виробляють на ПАТ «Дніпровський завод мінеральних добрив» (м. Кам'янське), основним відходом якого є фосфогіпс – кальцій сульфат з домішками фосфатів за реакцією[13]:



На 1 т P_2O_5 у фосфатній кислоті в залежності від сировини, що використовується, одержують від 3,6 до 6,2 т фосфогіпсу в перерахунку на суху речовину; 7,5–8,4 т в перерахунку на дигідрат). У залежності від умов одержання фосфатної кислоти в осаді утворюється дигідрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ці відходи являють собою сірий дрібнокристалічним порошок, який збивається в кульки вологістю до 25–40% (у залежно, і від умов утворення фосфатної кислоти) [7]. Запаси фосфогіпсу у місті Кам'янському оцінюються у 1 млн. т.

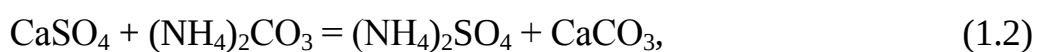
Характеристика фосфогіпсу марок ФГМ-1 та ФГМ-2 ПАТ «Завод мінеральних добрив» (м. Кам'янське) наведено у табл. 1.4. [14].

Таблиця 1.4 – Характеристика фосфогіпсу марок ФГМ-1 та ФГМ-2 ПАТ «Завод мінеральних добрив» (м. Кам'янське)

Найменування показників	Норма для марок	
	ФГМ-1	ФГМ-2
Вміст основної речовини $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	90	90
Віст гігроскопічної вологи, %	23	23
Вміст загального Фосфору, %	1,2	1,0
Вміст водорозчинних фосфатів в сухому продукті, %	0,2	0,1
Вміст P_2O_5 , %, не більше	1,2	1,0
Вміст іонів F^-	0,2	не норм.
Вміст іонів Cl^-	0,2	не норм.
Вміст магній оксиду MgO , %, не більше	1,5	не норм.
Вміст суми оксидів ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) у сухому продукті, %	1,2	не норм.

У Дніпропетровській області фосфогіпс використовується як хімічний меліорант для зрошування солонцюватих чорноземів [15].

Крім меліорації відомими напрямками використання фосфогіпсу є [7,13,14,16]: компостування з органічними та орґано-мінеральними добривами; у цементній промисловості – як мінералізатора і регулятора; у виробництві будівельних виробів – блоків, панелей, цегли; термохімічний розклад фосфогіпсу з отриманням сульфатної кислоти, цементу, вапна. В хімічній технології шляхом конверсії фосфогіпсу амоній карбонатом можна одержати $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і CaCO_3 . В основу цього способу покладено реакцію:



тобто, амоній сульфат може бути отриманий без застосування сульфатної кислоти.

Відомий спосіб переробки фосфогіпсу шляхом амонізації та карбонізації з одержанням амоній сульфату та кальцій карбонату, переробкою амоній сульфату на калій сульфат та амоній хлорид з використанням останнього для термообробки кальцій карбонату при температурі 340–380°C з отриманням кальцій хлориду та амоніаку і вуглекислого газу для процесу карбонізації [17].

Запропоновано спосіб двостадійної переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням амоній карбонату та екстракційної фосфатної кислоти у дві стадії, що включає обробку фосфогіпсу розчином амоній карбонату на першій стадії та обробку отриманої суспензії некондиційною екстракційною фосфатною кислотою на другій стадії, сушіння готового продукту при температурі 120°C [18].

Одним з багатотоннажних кальцієвмісних відходів Дніпровського регіону є шлам, що утворюється на ПАТ «Хімдивізіон» (м. Кам'янське) при фільтрації розчинів кальцієвої селітри після нейтралізації вапняного молока нітратною кислотою, який заборонений для складування на відкритих сховищах, але містить цінні хімічні сполуки і елементи. Його кількість за регламентом виробництва 144,2 кг/т 100-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Потужність виробництва складає 50 тис. т/рік $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, на яку утворюється

7,21 тис. т/рік шламу. Хімічний склад шламу виробництва кальцієвої селітри ПАТ «Хімдивізіон» показано у табл. 1.5 [19,20].

Таблиця 1.5 – Хімічний склад шламу з виробництва кальцієвої селітри ПАТ «Хімдивізіон»

Показники	№ зразка шламу				
	1	2	3	4	5
1. Вологість %	40,0	40,8	41,5	39,6	39,6
2. рН водної витяжки	8,5	8,7	9,3	9,5	9,0
3. Насипна щільність, г/см ³	1,254	1,474	1,735	1,453	1,553
4. Активність за СаО і MgO, %	0,19	0,20	0,22	0,21	0,18
5. Вміст кальцій нітрату, %	63,5	65,9	83,5	75,4	81,7
6 Вміст зв'язаного Нітрогену, %	10,8	11,3	14,3	12,9	14,0
7. Вміст водонерозчинного залишку, %	35,0/20,0	21,2/7,5	27,4/12,5	32,5/17,6	33,0/18,1
8. Вміст (у перерахунку на оксиди), %					
Al ₂ O ₃	1,36	-	-	2,59	5,4
Fe ₂ O ₃	0,94	-	-	2,39	-
P ₂ O ₅	0,063	0,07	0,065	-	-
CaO	21,60	22,5	28,5	25,75	27,9
MgO	11,00	5,0	6,5	3,66	
K ₂ O	0,10	0,17	0,15	сліди	0,55
Na ₂ O	0,05	0,06	0,07	0,05	
SiO ₂	-	-	-	8,44	31,7
Зовнішній вигляд	Безформна в'язка маса від сірого до світло-коричневого кольору				

Запропонована технологія отримання азотного добрива на основі відходу виробництва кальцієвої селітри, що включає екструзію вихідного шламу та двоступеневу сушку з використанням як сушильного агенту вихлопних газів агрегату виробництва нітратної кислоти після рекупераційної турбіни [20]. Хімічний склад готового добрива, % на суху речовину: кальцій нітрат – не менше 61,5; зв'язаний Нітроген – не менше 10,5; водонерозчинний залишок – 10,0 – 20,0 [20].

При змішуванні розчину кальцій нітрату з карбамідом і наступною грануляцією при температурі 95–115°C одержано азотне добриво $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з підвищеним вмістом Нітрогену – 18,2–33,5% [21].

Аналіз літератури показує, що основним способом утилізації шламу виробництва кальцієвої селітри є переробка у азотні добрива. Проте дані рішення поки що носять декларативний характер, підприємство потребує розробки ефективної та екологічно безпечної технології переробки шламу.

Хімічна промисловість споживає значну кількість води (набагато більше, ніж будь-яка інша галузь промисловості). Вода входить до складу хімічних речовин, використовується для промивки тих продуктів, що виготовляються для охолодження агрегатів, а також для розбавлення стічних вод хімічних підприємств тощо [22].

Лише у 2016 році об'єм забруднених промислових рідких відходів становив 243,8 млн. м³, з них стічних вод без очистки – 101,8 млн. м³, недостатньо-очищених – 142,0 млн. м³.

У виробництві амоніаку вода використовується для охолодження газу в закритих теплообмінних апаратах і для очистки газів від вуглекислоти. Задля отримання пом'якшеної води для таких технологічних цілей використовують метод фільтрування через катіонообмінні матеріали, які мають назву катіоніти. Для одержання пом'якшеної води з оптимальною лужністю використовують змішане $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ катіонування, при якому видаляються іони Ca^{2+} та Mg^{2+} . Регенерація катіонітів після того, як в результаті обміну, вони перейдуть в Ca^{2+} і Mg^{2+} форму, здійснюється розчинами сульфатної кислоти. В результаті даних процесів при регенерації катіонітів у стічних водах, які являються високомінералізованими рідкими відходами, накопичуються солі Кальцію та Магнію (в основному сульфати), що зумовлюють постійну жорсткість зливної води.

У виробництві карбаміду, за випуском якого Україна посідає одне з ключових місць, утворюються рідкі N-вмісні відходи, що очищаються біохімічним методом [23–26] на установках нітри-денітрифікації. Середньорічна кількість стічних вод виробництва карбаміду у Дніпропетровській області становить 3,65 млн. м³. Основні забруднювачі – сполуки Нітрогену та зважені речовини (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Якість рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду

Найменування показників	Концентрація, мг/дм ³
Нітроген амонійний	18,00
Амоніак	100,00
Карбамід	100,00
Нітрити	1,64
Нітрати	63,77
Зважені речовини	180,00

Очищені промислові стічні води виробництва азотних добрив здебільшого скидаються у міську каналізацію або застосовуються при підживленні оборотних систем для повної заміни свіжої води і скорочення потреби в ній.

При біохімічному очищенні стоків виробництва карбаміду утворюються осади стічних вод, об'єм яких складає 117 165 м³/рік. Хімічний склад золи активного мулу очисних споруд виробництва карбаміду показано у табл. 1.7 [26].

Таблиця 1.7 – Хімічний склад золи активного мулу очисних споруд виробництва карбаміду

Активний мул			
нітрифікатора		денітрифікатора	
Сполука	Вміст, % мас.	Сполука	Вміст, % мас.
P ₂ O ₅	0,309	P ₂ O ₅	0,291
K ₂ O	2,182	K ₂ O	2,151
CaO	34,475	CaO	28,036

Основну частину осадів стічних вод (активного мулу), що утворюються у виробництві карбаміду повертають у біохімічний процес, а решту – скидають у міську каналізацію і їх переробку розглядають у комплексі з осадами міських очисних споруд.

Найбільші центри коксохімії Дніпропетровської області – Кам'янське, Дніпро, Кривий Ріг. На коксохімічних заводах, зокрема ПАТ ЄВРАЗ «Дніпровський коксохімічний завод», ПАТ «ЮЖКОКС», крім основної продукції – коксу, виготовляють бензол та азотне добриво – амоній сульфат.

Амоній сульфат виробляють із коксового газу у відділеннях вловлювання летких продуктів коксування [27]. За проектних об'ємів у області утворюється 3,285 млн. м³ на рік виробничих фенольних рідких N-вмісних відходів, які переробляються на установках біохімічного очищення, що входять в склад коксохімічного заводу [28]. Якість вихідних фенольних рідких N-вмісних відходів, мг/дм³: феноли – 415; роданіди – 400; амоніак леткий – 250; амоніак загальний – 960; смоли і масла (смолисті речовини) – 265; гідроген сульфід – 100; ціаніди – 30. СР у рідких відходах виробництва амоній сульфату представлені в основному компонентами поглинального ряду (конденсованими двоядерними ароматичними вуглеводнями з $T_{\text{кип.}}$ від 200 до 300°C) та антраценового масла (поліциклічними, в переважній більшості трьохкільчастими, конденсованими вуглеводнями з $T_{\text{кип.}}$ вище 300°C) [29,30]. Очищені рідкі відходи коксохімічних заводів, в тому числі і виробництва амоній сульфату, використовують для гасіння коксу [31–33].

Очисні споруди на всіх підприємствах працюють неефективно або мало ефективно. Щороку скидається 188 млн. м³ забруднених стоків. У м. Дніпро розташовано понад 400 підприємств металургійної, коксохімічної, металообробної та інших галузей промисловості. Проектна потужність очисних споруд міста складає 162,3 млн. м³ на рік, що дозволяє забезпечити нормативну очистку лише 17% обсягу стічних вод [34].

Осади стічних вод (ОСВ) являють собою N,P,K,Ca-вмісні суспензії, які виділяються з рідких відходів у процесі їх очищення на міських очисних спорудах [35]. Основні види осадів, що виділяються зі стічних вод на міських очисних спорудах: сирий осад з первинних відстійників; активний мул з вторинних відстійників; жири і механічні домішки з первинних відстійників; ущільнений активний мул з мулоущільнювачів; підсушений осад з мулових

майданчиків[36]. Вологість активного мулу, що виводиться з вторинних відстійників, складає 99,2–99,7%, що ускладнює його подальшу переробку.

Щорічно у Дніпропетровській області утворюється 2,27 млн. м³ ОСВ вологістю близько 98 %, які містять (тис. т): Нітрогену – 2,16, Фосфору – 1,85, Калію – 0,16 [37]. Переважна частина ОСВ зневоднюється в природних умовах на мулових майданчиках, які не мають гідроізоляції та є джерелом забруднення ґрунтових вод та повітря [38]. Вміст поживних речовин у осадах стічних вод переробки побутових стоків залежно від терміну зберігання наведено у табл. 1.8 [39].

Таблиця 1.8 – Вміст поживних речовин у осадах стічних вод переробки побутових стоків залежно від терміну зберігання

Компонент	Термін зберігання осадів стічних вод			
	Свіжий АМ	0,5 рік	1 рік	1,5 роки
N _{амон.}	2,9	2,6	1,43	0,37
N _{заг}	6,2	9,6	4,81	5,78
P _{заг.}	2,05	2,85	3,0	4,88

У роботі [39] зроблено висновок, що найбільш доцільним з точки зору агрохімічних властивостей, є використання осаду стічних вод з мінімальним терміном зберігання (до півроку) і попереднім його зневодненням [39].

Евілєвічем А.З. [40] наведено дані вмісту основних удобрювальних речовин в термічно висушеному осаді очищення побутово-промислових стоків (табл. 1.9).

Таблиця 1.9 – Вміст основних речовин в термічно висушеному осаді, % від сухої речовини

Речовина	Сирий осад	Активний мул	Зброджений осад	Суміш сирого осаду і АМ
Нітроген	1,6–4	2,4–6,5	1,7–6	2–5
Фосфор в перерахунку на P ₂ O ₅	0,6–5,2	2,3–8	0,9–6,6	1–6
Калій в перерахунку на K ₂ O	0,2–0,6	0,3–0,4	0,2–0,5	0,2–0,5

Проведено дослідження з аналізу вмісту Кальцію у осадах стічних вод, зокрема, у відходах після первинних відстійників і мулових площадок він складає 3,48%; активному мулі – 3,29%; у осадах після механічного зневоднення й термічного сушіння – 5,21% [41].

Осади стічних вод міських очисних споруд характеризуються значним вмістом Карбону, макро- і мікроелементів, біохімічно активних речовин. За загальним вмістом поживних речовин (NPK) 1 т сухої речовини осадів стічних вод еквівалентна 100 кг нітрофосу [42].

Наведені вище дані говорять про те, що осади стічних вод можна розглядати як N,P,K,Ca-вмісну сировину для одержання нових видів добрив, за умови, що вони не містять в своєму складі токсичних речовин, а вміст важких металів відповідає діючим нормативам [42–45]. Цінність осаду як добрива забезпечується присутністю в його складі Фосфору, Нітрогену, Калію та Кальцію. При внесенні у ґрунт 1–4 т/га сухої речовини осадів стічних вод, він на 8–10 років забезпечується мікроелементами, необхідними для життєдіяльності рослин [42].

Відомі технології одержання органо-мінеральних та комплексних добрив та основі активного мулу, в яких він використовувався як основна сировина [46] та компонент [47,48]. Виготовлено модифіковані органо-мінеральні добрива з осадів стічних вод, карбаміду, суперфосфату та калімагnezії. Найбільш ефективною для вирощування пшениці виявилася ґрунтова суміш з додаванням 0,055% (мас.) осадів стічних вод, 0,003% (мас.) карбаміду, 0,007% (мас.) суперфосфату та 0,077% (мас.) калімагnezії [41].

Враховуючи високу вологість активного мулу 95,0–99,7%, вихід добрив на його основі невисокий, тому ефективнішим методом його утилізації представляється комбінування з іншими N,P,K,Ca-вмісними відходами для підвищення виходу добрива. Збільшити вміст поживних елементів можна шляхом анаеробної переробки відходів під час якої Карбон трансформуватиметься в метан біогазу.

Крім використання осадів стічних вод у якості добрив та сировини для їх виготовлення, вони можуть використовуватись у виробництві паливних брикетів та пелетів, які характеризуються високою теплоотою та сталою

температурою горіння [49]. Розроблено технології виготовлення пластикових блоків та штучного щебню, де осад стічних вод використовується як заповнювач при формуванні бетонних блоків [50].

У великих містах Дніпровського регіону утворюються господарсько-побутові рідкі відходи, що містять сполуки Фосфору. Фосфор стимулює ріст рослин у водоймах і викликає їх евтрофікацію. Основна частина Фосфору, що міститься в природних водоймах, потрапляє до їх басейнів зі стічними водами [51].

У вихідних стічних водах Фосфор знаходиться в формі поліфосфатів та ортофосфатів. Здебільшого, це поліфосфати у вигляді миючих розчинів, і ортофосфати, які є похідними процесів гідролізу поліфосфатів та складають 20–35% від загального Фосфору [52].

Свідченням того, що традиційні схеми очищення стічних вод, реалізовані на діючих очисних спорудах каналізації не забезпечують виконання встановлених нормативів по сполукам Фосфору є рис. 1.1. На рис. 1.1 наведено динаміку зміни концентрації фосфатів у вихідних та очищених рідких відходах міста Кам'янського у 2018–2019 роках. Прийом стічних вод на очисні споруди проходить з перевищенням норми ГДК фосфатів, що повинна складати 10 мг/дм^3 , однак коливається на рівні 13,48 до $15,46 \text{ мг/дм}^3$.

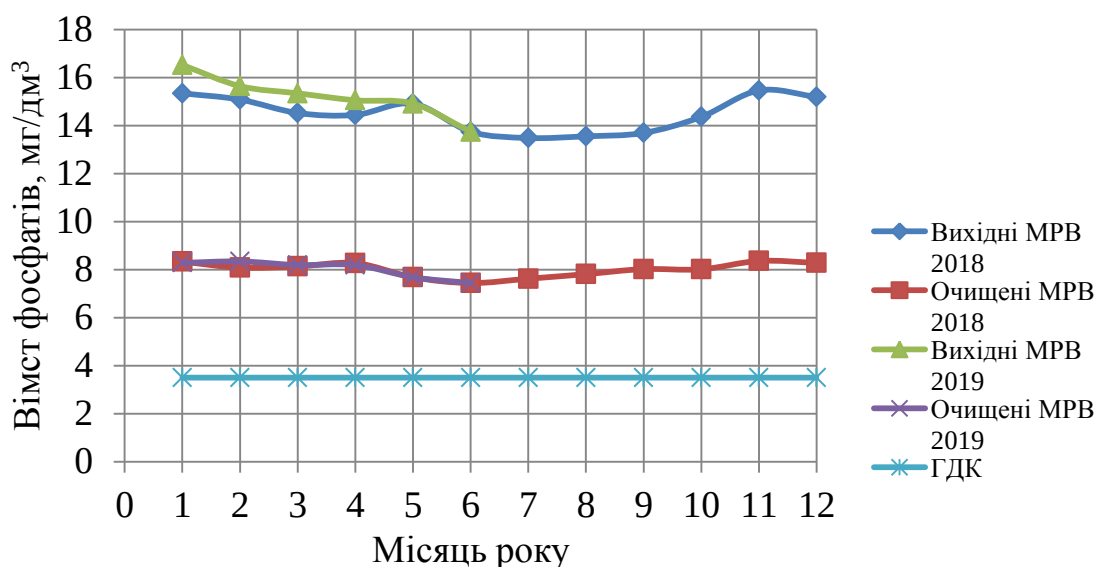


Рисунок 1.1 – Динаміка зміни концентрації фосфатів у вихідних та очищених рідких відходах міста Кам'янського у 2018–2019 роках

Скид рідких відходів у річку Дніпро протікає з перевищенням ГДК України ($3,5 \text{ мг/дм}^3$) і становить $7,44\text{--}8,36 \text{ мг/дм}^3$. Динаміка надходження рідких господарсько-побутових відходів м. Кам'янського представлена на рис. 1.2.

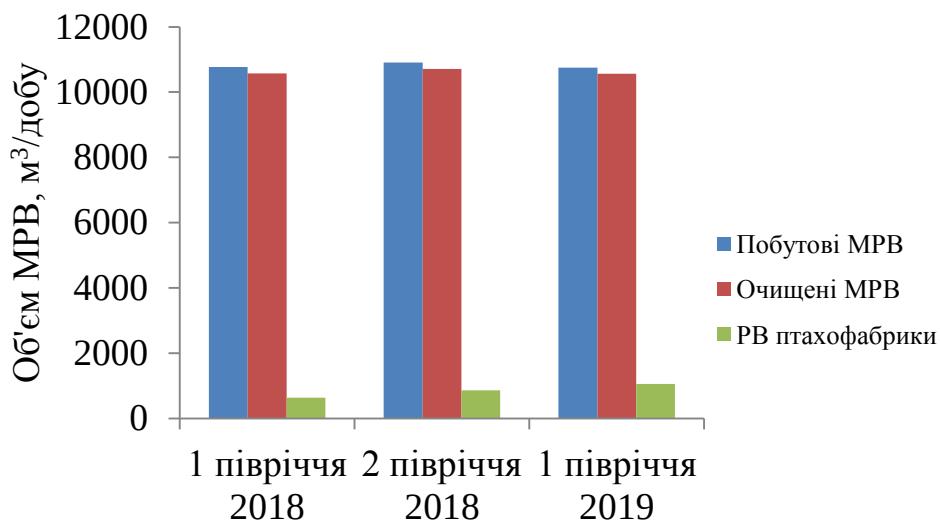


Рисунок 1.2 – Динаміка надходження рідких господарсько-побутових відходів комплексу з експлуатації очисних споруд каналізації (лівий берег) м. Кам'янського

Основними джерелами МРВ м. Кам'янського (лівий берег) є господарсько-побутовий стік, що складає близько 90% від загального об'єму та стічні води птахофабрики «Оріль-Лідер». Середньодобова об'ємна витрата МРВ становить $11\,800 \text{ м}^3/\text{добу}$.

Численні публікації у місцевих засобах масової інформації [53–55] та наукових виданнях [56] свідчать про те, що проблема цвітіння річки Дніпро, що обумовлена масовим розвитком вищих водних рослин, у межах Дніпропетровської області набуває державного значення. І основним чинником, що зумовлює цвітіння водойм є понаднормований скид фосфатів з господарсько-побутовими стоками. У зв'язку з цим виникає необхідність в теоретичних і експериментальних дослідженнях, спрямованих на розробку нових методів, що дозволяють очищати стічні води від фосфатів до значень нормативних показників. Синьо-зелені водорості використано як рослинну сировину для одержання добрив та біогазу [57,58].

Разом з хімічною промисловістю у Дніпровському регіоні розвинений агропромисловий комплекс та сільське господарство. Виробництво насіння соняшнику становить 35% від обсягу в Україні. У виготовленні продукції тваринництва на регіон припадає близько 12% виробництва України [59].

У Дніпропетровській області щорічно утворюється 484,9 тис.т відходів тваринницького комплексу, вміст N,P,K-компонентів у яких наведено на рис. 1.3 [60].

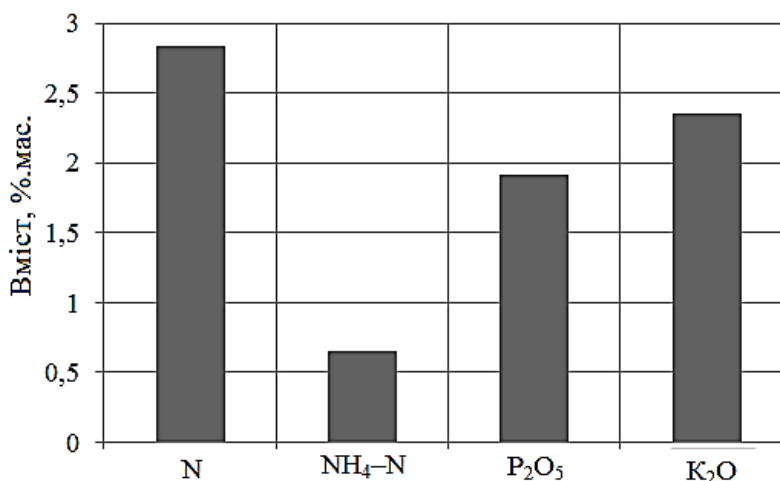


Рисунок 1.3 – Вміст N,P,K-компонентів у відходах тваринницького комплексу, (%) на суху речовину

Розкладання даного типу відходів проходить під дією ферментів, які виділяються бактеріями, в результаті чого утворюється нестійка сполука – вуглекислий амоній. Далі він досить швидко розкладається на амоніак, вуглекислий газ та воду, тобто задля того, щоб не зазнати втрат сполук Нітрогену необхідно переробляти свіжі тваринницькі відходи.

Основними способами утилізації відходів тваринницького комплексу є використання для удобрювання культур та сировини для виробництва біогазу в поєднанні з іншими органо-мінеральними відходами [61].

Об'єм накопичення твердих побутових відходів у Дніпровському регіоні складає близько 718,9 тис. т. Усереднені дані хімічного складу твердих побутових відходів наведено у табл. 1.10 [62]. Основна частка твердих відходів припадає саме на харчові – до 45%, які розглядаються в промисловості як органо-мінеральна сировина.

Таблиця 1.10 – Хімічний склад твердих побутових відходів

Показники	Склад, % мас.
Органічні речовини	56–80
Біогенні елементи:	
Карбон	28–39
загальний Нітроген	0,9–2,7
Фосфор	0,5–0,8
Калій	0,5–1,1
Кальцій	2,0–5,7

Хімічний склад золи харчових побутових відходів наведено у табл. 1.11 [63].

Таблиця 1.11 – Хімічний склад золи харчових побутових відходів, % мас.

Сполука	Вміст	Сполука	Вміст
K ₂ O	56	Na ₂ O	3
P ₂ O ₅	15	SO ₂	1,5
CaO	12	SiO ₂	1
MgO	4		

Виходячи із даних, наведених у табл. 1.11, побутові харчові відходи розглянуто як N,P,K,Ca-вмісну сировину, що може бути доцільно використана у технологіях одержання орґано- та біомінеральних добрив.

У Дніпропетровській області основними методами утилізації твердих побутових відходів є спалювання на сміттєпереробних установках, компостування на полігонах, обробка дезінфікуючими розчинами та біохімічна переробка в анаеробних умовах [64–67].

Рослинні відходи накопичуються у Дніпропетровській області у кількості 103,5 тис. т/рік. Кількість соняшникового лушпиння при промисловій переробці становить 17–20% до маси насіння [68]. Хімічний аналіз мінеральної частини лушпиння соняшника наведено у табл. 1.12 [69].

Таблиця 1.12 – Хімічний склад мінеральної частини лушпиння соняшника

Склад золи	Вміст, %
Калій оксид	32,49
Кальцій оксид	24,31
Магній оксид	14,68
Сульфур(IV) оксид	13,86
Фосфор(V) оксид	7,51
Кремній(IV) оксид	1,96
Натрій оксид	1,68

Виходячи з табл. 1.12, можна зробити висновок, що зола лушпиння соняшника має у своєму складі значну кількість Калію та Кальцію порівняно з іншими поживними елементами і може використовуватися як сировина для виробництва нових видів добрив.

Соняшникове лушпиння використовують для виробництва паливних пелетів, в якості кормової добавки в тваринництві і птахівництві та як добриво для покращення властивостей ґрунту[68].

На території великих індустріальних міст Дніпропетровської області в осінній період утворюються рослинні відходи (опале листя) [70], основним способом утилізації яких є спалювання, що завдає значної шкоди довкіллю [71]. З точки зору накопичення важких металів у опалому листі авторами встановлено [70], що деревні і трав'янисті види рослин накопичують важкі метали в неоднакових кількостях: у деревних рослин переважно акумулюється Ферум і Цинк, у трав'янистих – Ферум [70].

У 2016 році у Дніпропетровській області вироблено 54,2 тис.т цукрових буряків [72]. Буряковий жом представляє собою побічний продукт виробництва цукру [73,74]. Його кількість сягає 80% від маси переробленої сировини. У жомі міститься: 7,8 г/кг Са; 0,5 г/кг Р; 5,3 г/кг К в перерахунку на суху речовину. Із 1 т органічної сухої речовини жому можна одержати 250–350 м³ біогазу із вмістом метану 70–75% [75].

Відходи рослинного походження представляють собою N,P,K,Ca-вмісну сировину. У процесі мінерального й азотного живлення рослини здатні формувати свої органи з неорганічних речовин, а тому до складу рослинних клітин можуть входити всі хімічні елементи, які зустрічаються у неживій природі. Макроелементи (Нітроген, Фосфор, Калій, Кальцій, Сульфур, Магній) містяться у рослинах у кількості від 10^{-2} до 10%. Вміст мікроелементів (Манган, Бор, Купрум, Цинк, Барій) становить близько $10^{-5}\%$, а ультрамікроелементів (Молібден, Кобальт, Йод, Германій, Плюмбум) – $10^{-12}\%$ [76]. Фосфор належить до хімічних елементів, які входять до складу протоплазми рослин, до 50% його вмісту знаходиться у вигляді солей Кальцію, Калію та Магнію [77, 78].

Калій локалізується у молодих органах рослин і його частка може сягати 50% від загальної кількості зольних речовин, що беруть участь в обміні речовин. Цей елемент потрібен рослинам у найбільших кількостях [77]. Наявність Калію у рослинних відходах свідчить про можливість їх використання у якості компонента в технології виробництва нових видів добрив. Рослинну сировину, крім спалювання утилізують у біогаз шляхом біохімічної переробки, за рахунок того, що у ній міститься 24,6% вуглеводів [79].

На основі аналізу науково-технічної літератури, в якій наведено дані про кількість та хімічний склад N,P,K,Ca-вмісних відходів, які накопичуються у Дніпровському регіоні, зроблено висновок про доцільність розробки екологічно безпечних технологій їх переробки і використання частини з них у якості сировини для одержання нових видів біомінеральних добрив.

1.2 Технології біомінеральних добрив на основі твердих та рідких відходів

Біомінеральні добрива – це сполуки, що містять два і більше елементів живлення мінерального та органічного походження. Добриво вважають біомінеральним, якщо воно здебільшого є продуктом анаеробної переробки

органомінеральної сировини. Біомінеральні добрива – це гумінові речовини, які складаються із зв'язаних хімічно чи адсорбційно органічних та мінеральних речовин [80].

В даний час спостерігається тенденція зниження доз застосування мінеральних добрив через необхідність підтримки природної родючості ґрунтів. Поряд з мінеральними добривами і хімічними засобами захисту рослин, з економічних і екологічних міркувань широко використовуються можливості мікробіологічних засобів захисту рослин та комплексних біомінеральних добрив, що містять Нітроген і Калій, Фосфор в обмінній формі та гумінові комплекси, що легко засвоюється рослинами [81–83].

Загальний обсяг світового споживання добрив ($N + P_2O_5 + K_2O$) у 2013 році оцінювався у $183,175 \cdot 10^{12}$ т, при зростанні 1,8% на рік і досяг $200,522 \cdot 10^{12}$ т у 2018 році (рис. 1.4) [84].

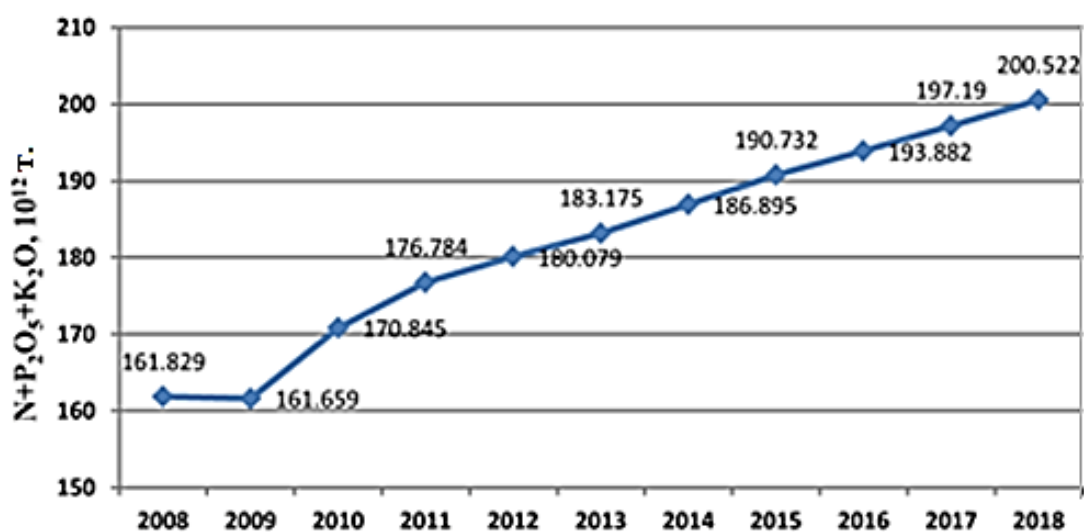


Рисунок 1.4 – Динаміка світового попиту на поживні речовини добрив з 2014 по 2018 рік

Наведені дані свідчать про світовий попит на принципово нові комплексні біомінеральні добрива, які включають основні компоненти живлення у співвідношенні відповідному біологічним особливостям рослин і рівню родючості ґрунту.

Аналіз світової практики виробництва біомінеральних добрив показує, що найпоширенішими методами, що застосовуються у відомих технологіях є подрібнення, гомогенізація, біохімічна переробка, гранулювання, сушіння, компостування [85]. Як сировину використовують мінеральні компоненти в поєднанні з осадами стічних вод [86], рослинними відходами, відходами тваринницького комплексу [87].

У Великобританії [84] розроблено нові органо-мінеральні добрива з ОСВ у двох співвідношеннях N: P: K, а саме: 15:4:4 (ОМД₁₅) і 10:4:4 (ОМД₁₀). Осади стічних вод використовують як основну сировину з додаванням сечовини та поташу для підвищення концентрації N і K. Активний мул висушують і гранулюють до частинок діаметром від 3 до 6 мм, досягнувши 95 % вмісту сухих речовин, а потім просіюють. Далі на гранули розпилюють сечовину (46% N) у присутності пари (95–100°C) для утворення покриття. Процес розпилення проводять у роторному барабанному змішувачі, де одночасно додають молотий поташ (60% K₂O). Хімічний склад одержаних добрив наступний, % мас.: ОМД₁₅: N – 13,0; P₂O₅ – 3,8; K₂O – 3,2; ОМД₁₀: N – 9 %; P₂O₅ – 4,3; K₂O – 3,0.

В основі технології [88] одержання добрив теж закладено термічний метод, коли ОСВ обробляють при температурі 80°C у випарникові, який виробляє гранули діаметром 3–6 мм, потім на них наносять розплавлений карбамід у барабанному змішувачі. Подальше сушіння проводять до 90% сухого продукту. У готовому добриві міститься 14,08% Нітрогену, 3,74% Фосфору, 0,05% Калію, 1,61% Сульфору і 0,5% Магнію.

У Канаді [89] розроблено технологію одержання органо-мінеральних добрив, що включає такі технологічні операції та сировину: подрібнення моноамонійфосфату, калій хлориду та органо-мінеральних відходів у молотковому млині до 10⁻³ м; змішування сировини з біологічними активаторами у вигляді гумінових, фульво- і амінокислот у гомогенізаторі; вилучення залишкової вологості готового добрива у барабанній сушарці.

У роботі [90] запропоновано одержувати органо-мінеральні добрива з соняшникової золи 52,5% мас., амоній сульфату 43% мас., бентоніту 3% мас. та гумінових речовин 1,5% мас. В основі технології – застосування неоднорідного струменево-пульсаційного псевдозрідження у грануляторі (розподілення компонентів по всьому об'єму гранули з $2,0 \leq d_e \leq 4,0$ мм), що за даними автора забезпечує інтенсивність видалення вологи в 1,5 рази порівняно з барботажним режимом. Температуру нагрітого теплоносія на вході до гранулятора підтримують на рівні 205°C, у псевдозрідженому шарі – 95–100°C, за рахунок зміни витрат робочого розчину, який за допомогою конічного диспергатора вприскується всередину псевдозрідженого шару. Одержане гранульоване органо-мінеральне добриво має сфероподібну форму та вміст поживних компонентів: К (21,5%), N (9%), Са (3,2%), S (13,8%), Mg (3,2%) та Р (1,8%) із заданою кількістю гумінових речовин (1,5%).

Недоліком перелічених технологій є їх високе енергоспоживання за рахунок багатостадійності процесу і необхідності підтримки підвищених температур (вище 80°C). У якості сировини використовують мінеральні добрива, світова тенденція виробництва яких постійно скорочується через брак матеріальних та енергетичних ресурсів. Крім того, застосовування термічної обробки може призвести до деструкції біологічно активних речовин, в тому числі і гумінових сполук, що в кінцевому рахунку знизить біодоступність та ефективність добрив.

В способі отримання органо-мінеральних добрив [91] гуматовмісну рослинну сировину попередньо обробляють розчином КОН, після чого суміш піддають кавітаційному диспергуванню впливом ультразвукового випромінювання з розрахунку 1–4 Вт на 1 см³ протягом 5–15 хв в режимі, що забезпечує нагрів суміші до температури 60–70°C, потім додають фосфатну кислоту і диспергують цей розчин. Луг та кислоту вводять задля переведення гуматів у розчинний стан та стабілізації рН. Можна припустити, що одержане добриво матиме наступний склад: С – близько 70%; N,P,K – до 12%.

Така технологія досить енергоємна за рахунок підтримки температури у реакторі вище 60°C і не дозволяє отримати кінцевий продукт зі стабільними якісними властивостями.

Відомий спосіб підготовки сировини для анаеробної переробки відходів [92] у добрива, що включає дозоване змішування сировини з рідиною і підігрів до 37°C , одночасно з яким здійснюють дегазацію суміші шляхом вакуумування тривалістю 15–20 хв і подальшу обробку здійснюють впливом енергії ультразвукового гідродинамічного випромінювача на потік суміші при її циркуляції в замкнутому циклі; в якості рідини для змішування сировини використовують рідку фракцію зливу з біореактора. Попередня гомогенізація сировини за даними авторів забезпечує підвищення швидкості анаеробної переробки відходів в 1,55 [92]. У якості сировини використовували тваринницькі відходи, що дозволяє зробити припущення про хімічний склад готового добрива, % мас.: С – 80; N – 2,9; P_2O_5 – 1,9; K_2O – 2,7. Ультразвуковий метод диспергування дозволяє досягти ступеня подрібнення сировини від 0,2 мм – 2 мкм.

Одержано біодобриво на основі бурого вугілля та глауконіту шляхом подрібнення вихідної сировини до 20–60 нм на приладі ультразвукової обробки з подальшим диспергуванням в деіонізованій воді [93]. Встановлено, що використання добрива в нанорозмірній формі сприяло помітному розвитку культур під час вегетації і приросту врожайності в порівнянні з фоном на 4,1–10,2%. Якісний склад готового добрива наступний % мас.: С – 32; CaO – 32,8%, N – 2,0; P_2O_5 – 9,7%; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 2,0%; SiO_2 – 18,0%; Fe_2O_3 – до 8,0%.

Розроблено та впроваджено принципово новий ферментно-кавітаційний метод обробки активного мулу для одержання комплексних добрив в поєднанні із глауконітом (10% мас.). Генеруюча кавітація низької інтенсивності (з числом кавітації $<0,05$) пригнічує патогенну мікрофлору і

сприяє розвитку ферментів – нанооснов життєдіяльності корисних мікроорганізмів [94]. Якість готового добрива, мас. %.: С – 15; N – 2,54; $P_{\text{заг}}$ – 4,63; K – 1,4; Si – 0,95.

Застосовування ультразвуку при механічній обробці відходів може підвищувати ефективність їх переробки, проте технологія передбачає необхідність у високих інтенсивностях ультразвукового впливу для формування і підтримки кавітаційного процесу, що технологічно складно; недоліком ультразвукових методів є також неоднорідність розподілу енергії кавітації у сировині.

В Україні технології одержання біомінеральних добрив з відходів тільки набувають поширення [95]. Існуючі дослідження пов'язані із одержанням добрив шляхом змішування органо-мінеральних компонентів, зокрема: торфу і відходів тваринницького комплексу [96, 97]; твердих побутових відходів та осадів стічних вод [98]; органічних кислот і карбаміду [99]; відходів птахівництва в поєднанні з мінеральними добривами [100].

В Україні стандарти на біомінеральні добрива, одержані з відходів відсутні. При розробці технологій і аналізу їх якості та можливості використання для вирощування сільсько-господарських культур орієнтуються на ДСТУ 7369-2013 «Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення», що є чинним з 01.01.2014 року [101].

Розроблена технологія одержання органо-мінеральних добрив з осадів стічних вод [46] шляхом їх зневоднення, сушіння, метанування і кондиціонування. Осад стічних вод у даній технології є основною сировиною і для його зневоднення з 98 до 96% використовують метод вакуумування. Якісний склад готового добрива наступний %. мас.: С – 40; N – 1,8; P_2O_5 – 2,0%; K_2O – 0,1.

Наведені дані якості добрива на основі ОСВ свідчать про необхідність в підвищенні вмісту поживних N,P,K-компонентів, вміст яких складає

менше 4%, що йде в розріз зі світовими тенденціями якості біомінеральних добрив. Це дозволяє стверджувати про доцільність комбінування ОСВ з іншою N,P,K-сировиною (рослинними, тваринницькими та побутовими відходами) для збільшення поживних речовин у готових добривах і продуктивності промислових установок їх одержання.

Відомий спосіб одержання біомінеральних добрив шляхом обробки фосфорнокислими розчинами осадів стічних вод, нейтралізації вільної залишкової кислотності пульпи, сушки та грануляції добрива; як фосфорнокислі розчини використовують фосфатну кислоту та/або реакційну масу кислотного розкладання природних збіднених фосфоритів українських родовищ із вмістом P_2O_5 8–22% сульфатною та/або нітратною кислотою, вміст органічної складової у добриві складає 50–70%, мінеральної – 30–50%. Добриво містить 13,4% P_2O_5 , 1,5% Сульфур та 0,3% Нітрогену. Важкі метали, які містяться у осадах стічних вод, за переконанням авторів, зв'язуються у нерозчинні форми фосфатних сполук [102].

Недоліком даної технології є те, що введення фосфатної кислоти призведе до утворення важкорозчинних фосфогуматів, що значно ускладнить засвоювання добрива рослинами.

Розроблено технологію одержання орґано-мінеральних добрив з продуктів очистки міських стічних вод від фосфатів. У якості сировини для одержання добрив застосовувався торф, насичений фосфатами, кальцій фосфат, ферум(III) фосфат, активний мул міських очисних споруд [47]. Вміст поживних речовин у одержаних добривах на суху речовину, мас.% не менше: С – 70–90; $N_{\text{заг.}}$ – 1,6; P_2O_5 – 3,8–20; K_2O – 0,1.

Як видно з наведених даних, у готових добривах вміст Калію, який має важливе значення для багатьох основних функцій рослин, у тому числі для активації ферментів, виробництва білка і фотосинтезу становить всього 0,1%. Тому актуальними представляються дослідження із використанням у технології біомінеральних добрив калієвмісної сировини, зокрема, рослинних відходів.

У роботі для одержання [103] комплексних органо-мінеральних добрив, у якості базової сировини використовували відходи тваринницького комплексу, які піддавали анаеробній переробці у біогазовому реакторі, потім субстрат комбінували з ракушняком, фосфатною рудою та глауконітом, які попередньо тонко подрібнювали у вібраційному млині. Вібраційні млини застосовуються для тонкого і надтонкого подрібнення різних матеріалів крупністю до 0,25 мм, проте у наведеній технології не забезпечується необхідна якість перемішування компонентів в результаті чого отримують добриво неоднорідне за якісними показниками і небалансоване за вмістом основних елементів живлення рослин.

У дисертаційному дослідженні [48] створено технологію одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів, в якій застосовується диспергування, що прискорює процеси відстоювання і наступного метанового бродіння вдвічі. Як джерело Калію у даній технології використано відходи птахівництва, що містять від 0,84 до 2,29% K_2O в сухій речовині. У запропонованій технології як сировина використовується також активний мул та фосфоровмісний компонент після обробки міської стічної води кальцієвмісним шламом або фосфогіпсом. Хімічний склад одержаного добрива наступний, % мас. не менше: C – 26; $N_{\text{заг}}$ – 4,40; P_2O_5 – 7,90; K_2O – 4,80; Ca – 0,7 [48].

У роботі не вказано до якого саме розміру диспергуються відходи, окрім того у технології використовується центрифуга, експлуатація якої несе за собою додаткові енергетичні витрати.

Наряду з відомими методами, важлива роль в розробці нових технологій одержання біомінеральних добрив в процесі переробки відходів належить мікроорганізмам. Одержання якісних біомінеральних добрив можливо шляхом мікробіологічної активації сировини з використанням ферментних добавок.

Відоме біомінеральне добриво, яке одержують шляхом біохімічної переробки вихідної сировини в діапазоні температур від 40 до 56°C.

Мікробіологічна закваска, що містить бактерії типу *Methanobacterium species* вноситься в сировину одноразово на стадії запуску біореактора [104]. Хімічний склад добрив наступний, мас. %: N_{заг.} від 4,0 до 7,0; P₂O₅ від 7,0 до 1,0; K₂O від 1,0 до 3,0.

Запропоновано на поверхню гранул амофосу наносити спеціальний мікробний препарат «БісолбіФіт» на основі штаму бактерії *Bacillus subtilis*. В результаті нанесення бактерій на поверхню гранул мінеральних добрив утворюється «біокапсула», яка одночасно виконує кілька функцій: удобрювальну, захисну і стимулюючу. За попередніми даними застосування такої композиції на ячмені забезпечує отримання додаткового врожаю, в порівнянні з використанням традиційних форм мінеральних добрив [105].

Розроблено комбіноване рідке біомінеральне добриво, що містить карбамід-амоніачну суміш та мікробний препарат Поліміксобактерин із титром бактерій *Paenibacillus polymyxa* KB, а співвідношення карбамід-амоніачної суміші і Поліміксобактерину складає 400:1 [106].

Технології мікробіологічної активації сировини є перспективними, проте істотним їх недоліком є висока собівартість одержаних добрив через значну вартість ферментів та мікробних препаратів, які застосовуються у даних технологіях.

Тому, одним із ключових питань отримання біомінеральних добрив з відходів є дослідження та виявлення найбільш доступних і технологічно прийнятних мікробіологічних активаторів.

Альтернативою дефіцитним мікробіологічним добавкам є молочна сироватка, яка відноситься до побічних продуктів харчової промисловості і містить у своєму складі як поживні N,P,K,Ca-компоненти, так і ферменти – альбумін та глобулін.

Наведені дані свідчать про світовий попит на принципово нові рідкі біомінеральні добрива, які включають основні компоненти живлення у співвідношенні відповідному біологічним особливостям рослин і рівню родючості ґрунту. В цілому, відомі українські та закордонні технології

енергоємні, не дозволяють отримати економічну переробку відходів, а одержані добрива мають вузьку область застосування через неоднорідність якісного складу. Відсутні фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів. Відомі технології базуються на одержанні твердих біодобрих, відомості про рідкі добрива майже відсутні в літературних джерелах.

Поєднання методів диспергування з мікробіологічною активацією сировини дозволить одночасно підвищити ефективність та прискорити процес переробки відходів і одержати високоякісний продукт у вигляді біомінерального добрива.

1.3 Фізико-хімічні основи концентрування рідких відходів для одержання добрив

Через відсутність промислово освоєних родовищ фосфоровмісної сировини [107] в Україні, набули поширення та вбачаються перспективними дослідження процесу її одержання шляхом реагентно-адсорбційної переробки міських рідких відходів, складова Фосфору у яких постійно зростає, а перевищення ГДК скиду фосфатів викликає евтрофікацію водойм [108–110].

Найпоширенішим методом вилучення сполук Фосфору з водних середовищ є застосування коагулянтів та відходів, що містять Алюміній та Ферум [111–124]. Реагентний метод вилучення фосфатів з МРВ передбачає використання коагулянтів на різних стадіях очистки. Як реагенти застосовують традиційні мінеральні коагулянти: солі Алюмінію і Феруму – $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Al_2(OH)_5Cl$. Крім того, можуть використовуватись $MgSO_4$, $MgCl_2$, CaO [125].

Алюміній гідроксохлорид $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, на відміну від більшості коагулянтів, малочутливий до перепадів температур та значень рН [126, 127].

Механізм реагентного видалення Фосфору з рідких середовищ полягає в хімічній взаємодії іонів Алюмінію, Феруму, Кальцію або Магнію з вільними фосфатами-іонами (PO_4^{3-}), присутніми у стічній рідині, з утворенням солей ортофосфатної кислоти: AlPO_4 , FePO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, MgNH_4PO_4 , CaNH_4PO_4 [125].

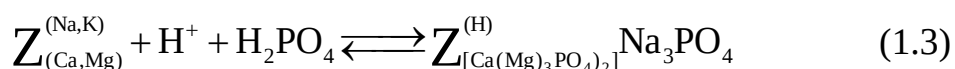
У роботі [47] отримано компоненти орґано-мінеральних добрив у вигляді FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 шляхом переробки міських рідких відходів та показано, що вміст Фосфору в одержаних компонентах орґано-мінеральних добрив та їх вихід збільшується зі зростанням дози реагентів. Виконано математичне описання кінетики реагентного осадження фосфатів ферум(II) сульфатом дозою 60 мг/дм^3 в інтервалі температур $283\text{--}298 \text{ K}$ та показано, що процес осадження фосфатів ферум(II) сульфатом протікає у дифузійній області, енергія активації становить 14 кДж/моль , порядок реакції є близьким до 1. Запропоновано використовувати торф у якості природного адсорбенту для вилучення фосфатів з рідких відходів, а осад після обробки як компонент орґано-мінеральних добрив [47]. Торф є корисною копалиною рослинного походження, що є природним сорбентом [128,129] і містить у своєму складі вуглеводи, гумінові і фульвокислоти, лігнін [130–133].

Враховуючи економічну доцільність, у дисертаційному дослідженні [48] для одержання фосфоровмісного компонента комплексних добрив у стічній воді використано фосфогіпс концентрацією $1,5 \text{ г/дм}^3$, кальцієвмісні шлами хімводопідготовки теплоелектростанцій та синтезу амоніаку при концентраціях 12 і 18 г/дм^3 . Утворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ описується рівнянням першого порядку з енергією активації для шламу синтезу амоніаку $E_a = 11,9 \text{ кДж/моль}$ і хімводопідготовки $E_a = 8,1 \text{ кДж/моль}$, фосфогіпсу $E_a = 11,05 \text{ кДж/моль}$, процес відбувається в дифузійному режимі [48].

Крім коагуляції, ще одним методом концентрування рідких відходів для одержання добрив є адсорбція. Адсорбція представляє собою вибіркове поглинання речовин із газового чи рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла (адсорбенту) чи рідини. Поряд із синтетичними адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах перспективними вважаються дослідження ефективності використання адсорбентів з природних дисперсних мінералів для переробки рідких відходів [134–136].

Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні мінеральні сорбенти, такі як: бентоніт, палигорськіт, глауконіт та цеоліт проявляють високі адсорбційні, властивості й здатні селективно вилучати з водних розчинів речовини різних класів [137–140].

Клиноптилоліт $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ є ефективним сорбентом для вилучення із водних розчинів біогенних елементів, проте сорбція фосфатів на цеоліті спостерігається лише в області низьких концентрацій. В структурі клиноптилоліту містяться два типи каналів, паралельних осям x , z . Вхідні віконця каналів утворені восьмичленними кільцями з діаметром $0,40 \times 0,55$ нм та десятичленним кільцями з діаметром $0,44 \times 0,72$ нм. Опубліковано дані про дослідження механізму сорбції фосфат-іонів клиноптилолітом Сокирницького родовища [141]:



де Z – фіксовані йони, що утворюють каркас адсорбційного зерна. Вони не можуть переходити у розчин, а утворюють кільця каналів, що й призводить до процесу адсорбції. Фосфат-іони утворюють з іонами Ca^{2+} і Mg^{2+} цеоліту нерозчинні сполуки, що осідають у порах адсорбенту [141].

Бентоніти є високопластичними гірськими породами смектинового складу (в основному монтморилоніт та байделіт), яким властиві в'язучі та сорбційні властивості [142,143]. Для бентоніту характерна структура типу «2:1», в якій кристали монтморилоніту складаються з шарів, що, у свою чергу, складені з двох шарів кремнійкисневих тетраедрів, з'єднаних шаром

алюмогідроксилкисневих тетраедрів. Тетраедричні положення заповнені катіонами Кремнію [144].

Вивчено [145] сорбційні властивості бентоніту, опроміненого мікрохвилями, на прикладі вилучення ним фосфат-іонів із концентрованих розчинів. Внаслідок опромінення суспензії мікрохвилями долається активаційний бар'єр та зароджуються мікрокристали нерозчинних фосфатів на поверхні сорбенту. Внаслідок цього різко збільшується сорбційна ємність бентоніту за фосфат-іоном [145].

Ефективність процесу адсорбції [146] залежить від хімічної природи та концентрації адсорбованих речовин. Чим вище концентрація речовини, тим більша його кількість буде адсорбована.

Як дешеві сорбенти використовують продукти рослинного походження, наприклад, дерев'яну тріску, лігнін, кору [147, 148], целюлозу [149], плодові кісточки, соєві шроти [150], лушпиння, хітинвмісні матеріали. У праці [151] отримано адсорбент із кукурудзяних відходів та досліджено його адсорбційні можливості.

Перспективними вбачаються дослідження, що пов'язані із використанням соняшникового лушпиння для вилучення і концентрування Фосфору з міських рідких відходів. Соняшникове лушпиння є пористим, волокнистим матеріалом з розвинутою внутрішньою поверхнею ($110\text{--}145\text{ м}^2/\text{г}$) [152]. Лушпиння соняшнику є сировиною для отримання сорбентів, оскільки основну його частину складають целюлоза, лігнін, що легко піддаються модифікації з метою надання полісахаридній матриці сорбційних властивостей [153].

Автори відзначають [154], що беручи до уваги особливості хімічного складу соняшникового лушпиння, а саме високий вміст целюлози, його сорбційна здатність визначається її просторовою структурою і властивостями. Для структури целюлозного волокна характерна наявність впорядкованих кристалічних областей, де проявляється сильна

міжмолекулярна взаємодія гідроксильних груп целюлозних молекул [154]. Крім того, соняшникове лушпиння використовується як окрема сировина для виробництва біогазу, що свідчить про доцільність його застосування в технологіях переробки відходів та одержання біомінеральних добрив.

1.4 Переробка твердих відходів. Аналіз сольових N,P,K,Ca-систем

Хімічна промисловість є одним з найбільших забруднювачів навколишнього середовища. Водночас, це єдина галузь, що утилізує відходи виробництва. Оновлення та використання прогресивних технологій у хімічній промисловості дає змогу обмежити її негативний вплив на природні умови життєдіяльності населення [155].

Промислові тверді відходи – це залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, що утворилися при виробництві продукції і втратили повністю або частково вихідні споживчі властивості, а також речовини, що не знайшли застосування в даному виробництві: відходи сільського господарства, тверді речовини, рослинні залишки, сполуки, що утворюються при очищенні відведених технологічних газів і стічних вод [156].

Відходи представляють собою складні гомогенні або гетерогенні системи, що потребують оптимального способу їх поділу за фазами і компонентами з подальшим використанням або видаленням кінцевих продуктів [16].

В даний час в світовій практиці вважається, що спалювання та захоронення твердих відходів є екологічно невиправданими технологіями [156]. Незважаючи на це, вони продовжують досить широко розвиватися і використовуватися. Спалювання або піроліз застосовується як для рідких, так і для твердих відходів. Використання піролізу або високотемпературного випалу дає можливість зменшити обсяг відходів на 85% [16].

В результаті піролізу, при розкладанні органічних компонентів, утворюються горючі газоподібні продукти, що містять молекулярний водень, метан і оксиди Карбону. Це дає можливість використовувати піролізний газ в

якості палива для теплоенергетичних установок замість природного газу [157]. Розроблено технологічні схеми переробки твердих побутових відходів, суміщені з рекультивацією об'єктів захоронення [158]. Недоліком методу піролізу є те, що переважна кількість продуктів переробки є екологічно небезпечними речовинами, що забруднюють навколишнє середовище.

За технологічним принципом методи переробки та знешкодження твердих відходів поділяються на біохімічні, термічні, хімічні, механічні та змішані. За кінцевою ціллю на ліквідаційні та утилізаційні. Класифікація методів знешкодження та утилізації твердих відходів наведена на рис. 1.5 [159]. В цьому аспекті актуальними є дослідження пов'язані із застосуванням мікробіологічних методів переробки відходів неорганічних виробництв, зокрема, які мало- або важкорозчинні.

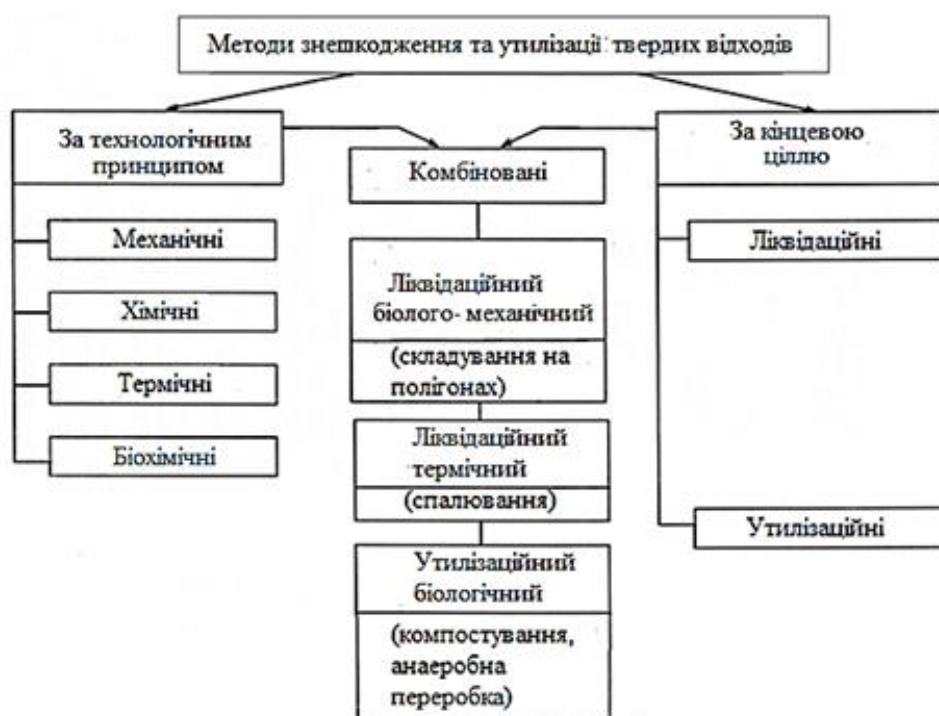


Рисунок 1.5 – Класифікація методів знешкодження та утилізації твердих відходів

Досліджено [160] здатність штамів *Bacillus subtilis* до мобілізації важкорозчинних мінеральних фосфатів, зокрема фосфатів Феруму, Кальцію та Алюмінію. Мікробіологічне розчинення мінеральних фосфатів і фосфатних руд, пов'язано в основному з впливом органічних кислот, перш за

все глюконової і кетоглюконової, що продукуються мікроорганізмами в результаті окислення вуглеводнів [161].

Експериментальне дослідження багатокомпонентних систем є досить трудомістким процесом [162]. N-P-K-Ca-системи у хімічній технології неорганічних речовин розглянуто у виробництвах рідких і твердих комплексних та змішаних добрив.

Рідкі комплексні добрива випускають у вигляді прозорих розчинів чи суспензій. Рідкі комплексні добрива в порівнянні з твердими мають ряд переваг, тому обсяг їх виробництва за останні роки значно зріс. Використання РКД дозволяє повністю механізувати процес внесення добрив в ґрунт, забезпечує рівномірний розподіл діючих речовин, створює можливість одночасного внесення з добривами гербіцидів, пестицидів, мікроелементів. При виробництві РКД значно знижуються капітальні витрати і вартість переробки сировини, так як в технологічній схемі відсутні стадії сушки, гранулювання, охолодження, дроблення, розсівання, кондиціонування і велике число транспортних засобів [163].

У табл. 1.13 вказані склад і фізичні властивості деяких марок РКД, отриманих з додаванням карбаміду і калій хлориду [163].

Таблиця 1.13 – Склад і властивості РКД

Показники	Рідкі комплексні добрива			
	1:1:1	1,5:1:1	1:1,5:1	1:1:1,5
Вміст поживних речовин, мас. %	28,15	27,61	31,23	25,86
Вміст, %				
$P_2O_{5\text{заг}}$	9,15	7,53	13,01	7,61
$P_2O_{5\text{орт}}$	5,11	4,42	6,96	4,06
$N_{\text{заг}}$	9,59	11,87	9,48	7,41
K_2O	9,41	8,21	8,72	10,84
Ступінь конверсії, %	44,2	41,3	46,5	46,7
pH	6,8	6,77	7,13	6,63
Густина при 20°C, кг/м ³	1264	1250	1290	1240
В'язкість при 20°C, МПа·с	25,4	23	39,4	18,2
Температура замерзання, °C	-18	-2,3	-20	-14

Змішані комплексні добрива отримують шляхом механічного змішування готових гранульованих і порошкоподібних добрив. При одержанні змішаних добрив слід враховувати, що між деякими добривами можуть відбуватись небажані хімічні процеси, в результаті яких втрачаються поживні речовини і погіршуються фізичні властивості добрива. При змішуванні добрив користуються діаграмою (рис. 1.6) [163].

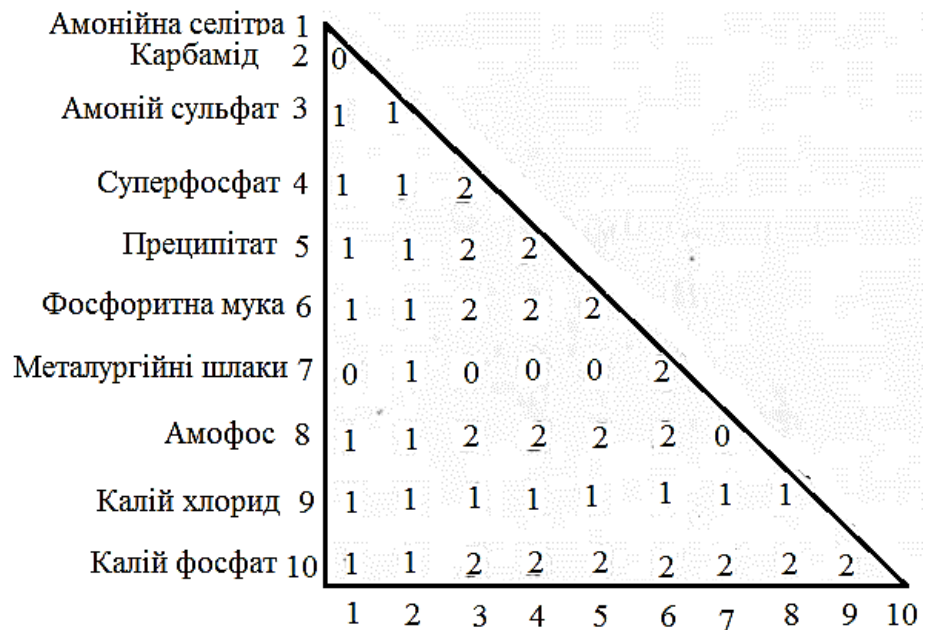


Рисунок 1.6 – Діаграма змішування добрив: 0 – властивості суміші значно погіршуються; 1 – недопустимо значне зберігання суміші; 2 – допустиме завчасне змішування

Складно-змішані добрива одержують в результаті змішування готових добрив і напівпродуктів, а також сульфатної або фосфатної кислот з одночасною амонізацією суміші газоподібним амоніаком. При цьому протікають хімічні реакції, які сприяють поліпшенню якості добрива, отримання більш однорідних і міцних гранул продукту[163]. Випускають складно-змішані гранульовані добрива на основі простого суперфосфату, аміачної селітри і калій хлориду або простого суперфосфату та калій хлориду з наступними співвідношеннями компонентів (табл. 1.14) [163].

Таблиця 1.14 – Співвідношення компонентів у складно-змішаних добривах

Співвідношення	Склад, %			
	N	P ₂ O	K ₂ O	N+P ₂ O+K ₂ O
N:P ₂ O ₅ :K ₂ O				
1:1:1	10–11	10–11	10–11	30–33
0:1:1	–	13–14	13–14	26–28
1:1,5:1	7–8	11–12	7–8	25–58
1:1:1,5	9–10	9–10	14–15	32–35
1:1,5–0	10–11	15–16	–	25–27

У роботі [107] побудовано квадратичну діаграму для визначення фазової рівноваги в системі CaO–P₂O₅–N₂O₅–H₂O, виявлено області існуючих сольових систем, включаючи стадії утворення кальцій фосфатів і нітратних сполук, встановлено фазовий склад розчину та його технологічні параметри: концентрація HNO₃ (мас. %) 50–56, її норма 106–112%, температура процесу 45–50°C, питома поверхня частинок 10–15 м²/г – як підґрунтя для створення технологій NPCa-добрив. Визначені оптимальні умови отримання низки N:P:Ca-добрив [107].

Враховуючи економічну доцільність, необхідне розширення асортименту N,P,K,Ca-добрив, в тому числі і біомінеральних, які одержують шляхом біохімічного перетворення вихідних компонентів. Перспективним напрямком утилізації відходів, що містять цінні поживні компоненти є їх біохімічна переробка в комплексні добрива з одночасним отриманням біогазу.

1.5 Біохімічна переробка відходів. Виробництво біогазу. Ферментативний каталіз

Основним методом одержання біомінеральних добрив з відходів в сучасних умовах є анаеробна біохімічна переробка. Супутнім продуктом анаеробної переробки органо-мінеральних відходів є біогаз. Саме за об'ємом

його виділення можна відслідковувати швидкість процесу переробки відходів та знаходити шляхи оптимізації даного процесу.

Анаеробний біохімічний реактор є герметично закритою ємністю, в якій при температурі 25–57°C відбувається переробка сировини [164].

Біохімічна переробка органо-мінеральних відходів – це складний хіміко-мікробіологічний процес, під час якого органічні речовини без доступу повітря перетворюються в газоподібний метан (CH_4) та карбон(IV) оксид (CO_2), при цьому вміст мінеральних речовин підвищується. Процес базується на руйнуванні макромолекул відходів бактеріями природного походження і складається з наступних фаз: ферментативного гідролізу; кислотоутворення; ацетатогенної стадії перетворення летких жирних кислот; амінокислот і спиртів в оцтову кислоту; метаногенезу [165,166].

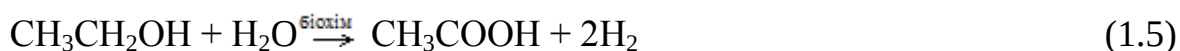
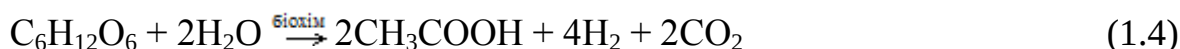
Процес анаеробної трансформації сировини з отриманням метану – це ланцюжок біохімічних реакцій, що здійснюються функціонально різним субстратом в умовах відсутності молекулярного кисню. Субстрат є місцем проживання і розвитку мікроорганізмів. Він служить місцем прикріплення мікроорганізму і може виконувати роль живильного середовища. Субстрат включає в себе як живі, так і неживі матеріали. Мікроорганізм, що живе на субстраті, може, в свою чергу, бути субстратом для іншого організму. Субстрат є добре збалансованою системою, учасники якого знаходяться в тісному взаємозв'язку один з одним. Особливої уваги заслуговує метаногенний субстрат, який замикає багатостадійний біохімічний анаеробний процес [167]. Метаногенний субстрат має температурний оптимум росту в області 30–40°C [168].

Застосування сучасних молекулярних підходів показало, що більшість субстрату біогазового реактору знаходиться в некультивованому стані. Некультивованим називають субстрат, який у відповідь на дію несприятливих факторів припиняє зростання на поживних середовищах, але зберігає життєздатність, а при поліпшенні умов культивування відновлює

проліферацію. Найдрібніші з відомих бактерій – мікоплазми, діаметр клітин яких становить 0,1–0,15 мкм [169].

Метаногенний субстрат отримує енергію за рахунок мікробіологічного окислення молекулярного водню в процесах, пов'язаних з відновленням CO_2 . Крім H_2 і CO_2 , метаногенний субстрат може використовувати для отримання енергії форміат, метанол, ацетат, метиловані аміни [170].

Швидкість біохімічної переробки відслідковується за об'ємом біогазу, що виділяється. Коли газовиділення припиняється, процес зупиняють і розвантажують біохімічну установку. Під час біохімічної деструкції органічної частини N,P,K,Ca-вмісних відходів утворюється оцтова кислота, яка є основним субстратом метаногенів[165]:



де $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – глюкоза; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – етанол; $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ – лактат; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – масляна кислота; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – пропіонова кислота; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – валеріанова кислота.

Метаногенез відбувається за рахунок діяльності субстрату, який відновлює вуглекислий газ до метану, а також такого, що розкладає оцтову кислоту на метан і вуглекислий газ. Рівняння біохімічних реакцій стадії метаногенезу мають наступний вигляд[165]:



Здатність утворювати метан має близько 50 видів з 17 родів субстрату, який відноситься до *Archaeobacteriobiontae*. Традиційно його розглядають як метаноутворюючий субстрат, проте, філогенетично він неоднорідний. Виділено три основні групи метаногенів: *Methanobacteriales*, *Methanococcales*

і *Methanomicrobiales*. Всі метаногени – строгі анаероби, зростання деяких з них повністю пригнічується при появі в газовій фазі 0,004% O₂. Процес метаногенезу в класичному стані здійснюється протягом 26–30 днів і довше [171].

В зарубіжній практиці все більшого застосування знаходять системи енергопостачання промислових підприємств з використанням альтернативного джерела енергії – біогазу. Біогаз утворюється в результаті біохімічної деструкції відходів, що містять органічні речовини, при цьому відбувається їх переробка і отримання високоефективних біодобрив [165, 172–175]. Біогаз є джерелом метану, який використовують для обігріву самого реактора та інших технологічних потреб [176–178].

Виробництво біомінеральних добрив та біогазу в країнах Євросоюзу інтенсивно розвивається [179, 180]. Австрія, Данія, Голландія, Норвегія, Фінляндія та Швеція використовують від 40 до 65% екологічно чистої біоенергетики, вирощують до 50% безпечної продукції і планують до 2020 року мати 100% [179]. В 65 країнах-розробниках біогазових технологій діють 1215 установок з виробництва біогазу з відходів, в тому числі в країнах Європи – 546 потужних. У США за рік одержують 500 млн. м³ біогазу, у Великій Британії – 200 млн. м³, у Франції – 40 млн. м³/рік [181]. В країнах Євросоюзу 95% від загального виробництва біогазу отримують з промислових і побутових відходів. При цьому установки, організовані на базі побутових відходів забезпечують 38% виробництва біогазу, МРВ – 33% [182]. Біогаз в країнах Євросоюзу також виробляють з ВТК і інших органо-мінеральних N,P,K,Ca-вмісних відходів рослинного походження [183].

У США працюють більше 10 великих біогазових заводів, один з яких при трьох тваринницьких фермах на 110 тис. голів подає біогаз у газорозподільчу мережу Чикаго. У Данії експлуатується 18 біогазових заводів, які переробляють 1,2 млн. т відходів, одержуючи 45 млн. м³ біогазу (0,3% від потреб України в імпортному природному газі). Особливої уваги біогазовим установкам надають у Німеччині. Починаючи з 1992 р., у цій

країні діяло 139 малих і великих установок, а вже у 2001 р. – 1,5 тисячі; сьогодні їх налічується 5 тисяч. Німеччина є лідером і зі створення надпотужних установок [181]. У висновках до досліджень, проведених «Öko-Instituts» та «Institut für Energetik» (м. Лейпциг, Німеччина), йдеться мова про можливість виробництва в одній лише Німеччині у 2020 році більше біогазу, ніж імпортується природного газу з Російської Федерації в країни ЄС на сьогодні [181].

Досвід Китаю показує, що сьогодні там працює близько 10 млн. установок з переробки відходів у біогаз. Близько 60% всього автобусного парку країни працює на біогазі, а в сільській місцевості ця частка сягає 80%. Китай повністю забезпечує свої потреби в газі за рахунок переробки органо-мінеральних відходів [65].

Незважаючи на те, що в Україні накопичуються у великій кількості промислово-побутові відходи, технології їх переробки з комбінованим одержанням біомінеральних добрив та біогазу не знаходять широкого застосування в порівнянні з багатьма іншими країнами. В основному це одиничні установки для утилізації відходів. В Україні екологічно чиста енергія складає лише 3% [179].

Україна володіє значним потенціалом ресурсів для виробництва біогазу, використання якого дасть змогу задовольнити 4–7% річних енергетичних потреб країни. За даними Агентства з відновлюваної енергетики, у 2000 року обсяг використання біогазу в Україні склав 0,02 ТВт·год, причому в перспективі прогнозується суттєве зростання даного показника: у 2030 році – до 10,2 ТВт·год/рік, у 2050 році – до 17,4 ТВт·год/рік [182]. В нашій державі перспективи використання біогазу як альтернативи російському природному газу обговорюються вже не перше десятиріччя, але далі дискусій справа не йде [181].

Станом на 01.01.2018 року загальна кількість біогазових установок, побудованих на Дніпровському регіоні – 7, сумарною електричною потужністю 12,003 МВт, тепловою – 7,742 МВт. За 2017 рік когенераційною станцією внутрішньогосподарського комплексу з виробництва біогазу ПАТ

«Оріль-Лідер» вироблено 38355,744 тис. кВт/год електричної енергії, 33837 Гкал – теплової та 19174,5 тис. м³ біогазу [1].

Промислове впровадження технологій одержання біогазу і біомінеральних добрив з відходів в Україні тільки набуває поширення. Відомі роботи в області анаеробної біохімічної переробки органо-мінеральних відходів здебільшого спрямовані на встановлення закономірностей процесу одержання біогазу [183–191], а не дослідження якості готового біомінерального добрива, що утворюється в процесі переробки та перевірки його удобрювальних властивостей для вирощування культур.

Зважаючи на це, актуальними є дослідження та інтенсифікація процесів одержання біомінеральних добрив шляхом переробки N,P,K,Ca-вмісної сировини (шламів виробництва неорганічних речовин, осадів стічних вод, фосфатовмісних відходів очисних споруд, рослинних та побутових решток, відходів тваринницького комплексу) та перевірка удобрювальних властивостей готових добрив у виробничих умовах.

Прогнозується, що вивчення якості біогазу та біомінеральних добрив, їх удобрювальних властивостей та процесів одержання, призведуть до побудови та впровадження установок переробки техногенних органо-мінеральних відходів в Україні, часткової заміни класичних мінеральних добрив (карбамід, амофос) та екологічно безпечні біомінеральні і їх використання у сільському господарстві.

Середня тривалість роботи реакторів біохімічної переробки відходів коливається на рівні 30–55 діб в залежності від режиму, що ускладнює можливість їх масового застосування в Україні [192]. Тому доцільною є розробка методів інтенсифікації процесу переробки з метою скорочення тривалості перебування сировини у реакторі.

Варто виділити такі фактори, що впливають на процес біохімічної переробки відходів [193]: підтримка анаеробних умов в реакторі, температура, співвідношення Карбону і Нітрогену та наявність поживних

речовин. Відомі у світовій практиці методи інтенсифікації процесу біохімічної переробки відходів, наведені нижче.

Попередня обробка сировини та зменшення розміру часток від 250 до 10 мм підвищує швидкість утворення газу в чотири рази, через збільшення площі поверхні або завдяки кращому надходженню кисню, адже при цьому спостерігається зрушення в ферментаційній рівновазі за діоксидом Карбону[194].

Автором [195] запропоновано здійснювати попередню гомогенізацію субстрату шляхом застосування ультразвукових і кавітаційних деструкторів та зазначено, що попереднє подрібнення сировини призведе до підвищення її питомої поверхні та вивільнення природних ензимів, які є біологічними каталізаторами. Для інтенсифікації процесу метанової біохімічної переробки рекомендовано підвищувати температуру у реакторі та змішувати сировину з гарячою водою (35–45°C).

До основних недоліків даних методів слід віднести високу вартість ультразвукових та кавітаційних деструкторів та витрати на додатковий підігрів реактору.

В експериментальних дослідженнях [196] анаеробного процесу переробки відходів, їх обробка відбувалась такими методами: із застосуванням механічного дезінтегратора; термолізом; обробкою пероксидом водню. Авторами застосована та запатентована установка анаеробної утилізації відходів [197]. Термолізна обробка відходів не виявила значного підвищення метаноутворення порівняно з контролем, що вказує на неефективність методу [196].

Підвищення ефективності процесу анаеробної переробки відходів може здійснюватися мікробіологічними способами за рахунок інтенсифікації життєдіяльності мікроорганізмів, зокрема, створення високоактивних штамів, які вирощують в спеціальних культиваторах і вносяться у вигляді закваски в реактор, внесення стимулюючих добавок, іммобілізації мікроорганізмів на різних носіях і коферментації [198].

Перелічені методи інтенсифікації процесу анаеробної переробки відходів за окремими параметрами є ефективними, проте у більшості випадків затратними та технологічно складними для впровадження.

Одним з перспективних методів інтенсифікації анаеробної переробки відходів є ферментативний каталіз із використанням спеціальних добавок.

Ферменти є біохімічними каталізаторами білкової природи. Таке загальне визначення підкреслює хімічну природу практично всіх існуючих ензимів, тобто ферменти є білками [199–201].

Для пояснення деталей будови та функціонування ферментів вводять такі поняття, як «субстрат» та «продукт» реакції. Субстратом (S) називають молекулу, яка під дією ферменту перетворюється на кінцевий продукт реакції (P): $S \rightarrow P$. Для утворення продукту фермент може зв'язувати один або декілька субстратів [199–201].

Кожний фермент має функціонально активну ділянку – активний центр (для зв'язування та перетворення субстрату). Як правило субстрат приєднується до функціональних груп в активному центрі нековалентно, іноді можуть утворюватися короткотривалі ковалентно зв'язані комплекси [202].

Ферменти прискорюють біохімічні реакції за рахунок зниження енергії активації. Фермент знижує енергію активації шляхом збільшення числа активованих молекул, які стають більш реакційно здатними на нижчому енергетичному рівні.

Швидкість будь-якої ферментативної реакції залежить від концентрації фермента. Л. Міхаеліс і М. Ментен сформулювали у 1913 р. загальну теорію кінетики дії ферментів. Вони постулювали, зокрема, що ферментативна реакція є двостадійною. В основі ферментативного каталізу лежить утворення нестійкого проміжного фермент-субстратного комплексу, який згодом розпадається з утворенням продуктів реакції та вивільненням ферменту в незміненому вигляді [203].

На рис. 1.7 надано залежність швидкості ферментативної реакції від температури середовища [203].



Рисунок 1.7 – Залежність швидкості ферментативної реакції від температури середовища

Перевагами застосування ферментів є те, що вони значно підвищують швидкість перебігу біохімічних реакцій, але не входять до складу кінцевих її продуктів; забезпечують перебіг лише тих біохімічних реакцій, які можливі, виходячи із законів термодинаміки; прискорюють швидкість як прямої, так і зворотної реакції перетворення субстрату, не змінюючи константи рівноваги [204].

Для створення ефективних технологій переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів необхідні дослідження, пов'язані з виявленням впливу мікробіологічно активних добавок на процес одержання біомінеральних добрив.

Для промислового використання біогазу при спалюванні з подальшим отриманням теплової чи електричної енергії, а також у якості палива для транспорту його необхідно попередньо очищати від домішок. В залежності від сировини, що використовується, у біогазі міститься близько 25–40% вуглекислого газу, який необхідно видаляти. Існує спосіб вилучення вуглекислого газу шляхом поглинання водою при надлишковому тиску 3÷11 кПа [205]. Запропоновано метод очищення біогазу від карбон(IV) оксиду хемосорбцією розчином гашеного вапна. Процес проводиться за допомогою керамічних мембран [206].

Перспективними вбачаються дослідження, пов'язані із використанням натрій гідроксиду для вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. При цьому, в результаті хімічної взаємодії натрій гідроксиду та карбон(IV) оксиду, можна одержати цінний продукт хімічної промисловості – кальциновану соду, що ефективно використовується у харчовій індустрії, виробництві скла, пральних порошків; для пом'якшення води парових котлів і зменшення жорсткості води.

1.6 Технологія переробки рідких відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату

Для переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату використовується біохімічний метод, що заснований на здатності мікроорганізмів (біоценозу) використовувати в якості живильного субстрату неорганічні і органічні сполуки, які містяться у рідких відходах [207, 208]. Для окислення речовин мікроорганізмами необхідний кисень, який вони можуть використовувати тільки в розчиненому вигляді. Для насичення стічної води киснем проводять процес аерації, розбиваючи повітряний потік на бульбашки і рівномірно розподіляючи їх в стічній воді. З бульбашок повітря кисень абсорбується водою, а потім переноситься до мікроорганізмів [209, 210].

Рідкі відходи виробництва карбаміду переробляються на установці нітри-денітрифікації, що здебільшого входить до складу хімічного підприємства.

Нітрифікація – аеробне біохімічне окислення нітрифікуючими бактеріями (автотрофами) амонійного Нітрогену до нітратів. Процес протікає у дві фази: перша – окислення солей амонію до нітритного стану групою бактерій, які називаються нітритними (*Nitrosomonos*) за реакцією [211,212]:

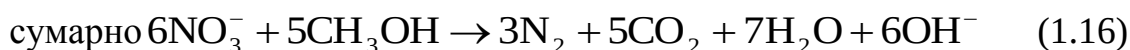
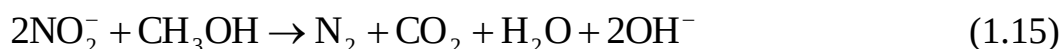
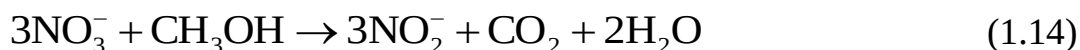


друга – окислення нітритів з утворенням нітратів групою бактерій, які називаються нітратними (*Nitrobacter*) згідно рівняння [211,212]:

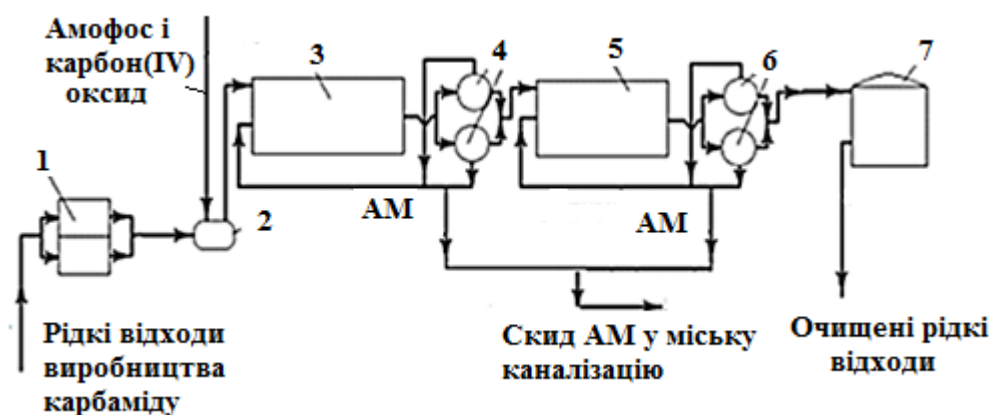


В якості субстрату, що окислюється, *Nitrosomonos* здатний використовувати амоніак, карбамід, гуанін. При цьому органічну частину молекули бактерії не споживають.

Денітрифікація – біохімічне відновлення нітратів групою бактерій виду *Pseudomonos* у вільний азот. Це відбувається за рахунок окислення метанолу Оксигеном нітратів. Процес протікає згідно реакцій [211,212]:



Головним забруднюючим агентом відходів виробництва карбаміду є сполуки Нітрогену. Технологічна схема переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду представлена на рис. 1.8 [213, 214].



1 – контактний усереднювач; 2 – реактор-змішувач; 3 – нітрифікатор;
4,6 – вторинні відстійники; 5 – денітрифікатор; 7 – резервуар очищеної води

Рисунок 1.8 – Схема переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду ПАТ «ДНІПРОАЗОТ»

В процесі отримання карбаміду стічні води утворюються у відділенні компресії CO_2 в сепараторах, а також холодильниках турбокомпресора при охолодженні CO_2 відбувається конденсація вологи. Нітрогеновмісні стічні води виробництва карбаміду спочатку поступають в контактний усереднювач

1. Далі підготовлені стічні води через розподільчу камеру, прямують у реактор-змішувач 2, де насичуються Карбоном, що поступає з карбон(IV) діоксидом. У якості біогенного елементу у реактор-змішувач 2 також додають розчин амофосу. Карбон слугує живильним середовищем для нітрифікуючого субстрату. Подача та перемішування карбон(IV) діоксиду зі стічними водами відбувається за допомогою струменевих апаратів, встановлених на реакторі-змішувачі. Величина рН у реакторі 2 повинна підтримуватись на рівні 8,3–8,4. Після насичення карбон(IV) діоксидом стічні води через вікна реактора-змішувача 2 відводяться у розподільчий лоток нітрифікатора 3. З розподільчого лотка стічна вода подається у секції нітрифікатора 3, де змішується з активним мулом із відстійників 4, який подається за допомогою ерліфтів у лоток нітрифікатора і далі у секції. Гідродинамічний режим роботи нітрифікатора є близьким до режиму ідеального перемішування, а швидкість росту мулу обмежується тільки концентрацією субстрату [215].

Проходячи через два коридори, мулова суміш із секції нітрифікатора через переливні лотки самопливом прямує у відстійники 4. Після біологічного очищення, яке триває близько 18 годин, вода перетікає у відстійник 4, де проходить відокремлення мулу від нітрифікованої стічної води. Далі нітрифіковані рідкі відходи самовиливом поступають у розвідний лоток денітрифікатора 5. В якості живильного компоненту у денітрифікатор подається метанол із розрахунку $\text{NO}_3^- : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$.

Нітрифіковані рідкі відходи в суміші з метанолом по розподільчим лоткам самовиливом поступають у зону денітрифікації, куди також направляють зворотний активний мул із відстійників 6.

Виходячи із зони денітрифікації, мулова суміш поступає у зону регенерації, де відбувається віддування продуктів відновлення – вільного Нітрогену та карбон(IV) діоксиду повітрям турбокомпресора. Мулова суміш з денітрифікатора 5 поступає у відстійники 4 та 6 для відділення стічної води від активного мулу. Активний мул збирається ерліфтами і подається у денітрифікатор 5, а надлишковий мул з частиною очищених стічних вод

самовиливом прямує у приймальний резервуар 7 та в суміші з господарчо-побутовими стічними водами цехів ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» перекачуються на біологічні очисні споруди міста. На процеси нітрифікації та денітрифікації впливає концентрація розчиненого кисню, температура стоків і рН [216, 217]. Для підтримки стабільної нітрифікації не дозволяється коливання концентрації N-NH_4^+ у вихідних стічних водах більш як 5% [218].

Внаслідок того, що на очисних спорудах переробки відходів не передбачена реагентна обробка спостерігаються постійні перевищення вмісту зважених речовин у стоці, що скидається міській каналізацію. Динаміка вмісту зважених речовин в очищених рідких відходах виробництва карбаміду показана на рис. 1.9.

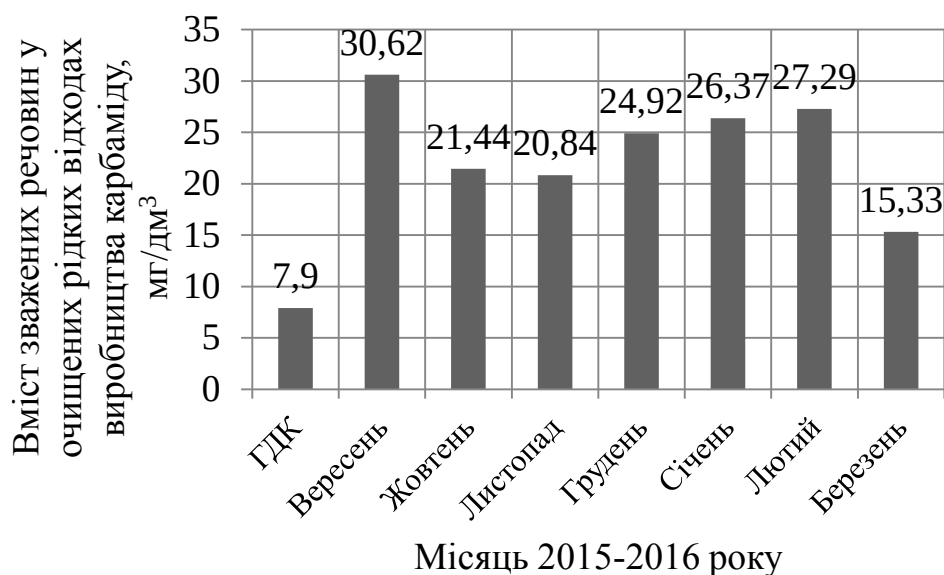
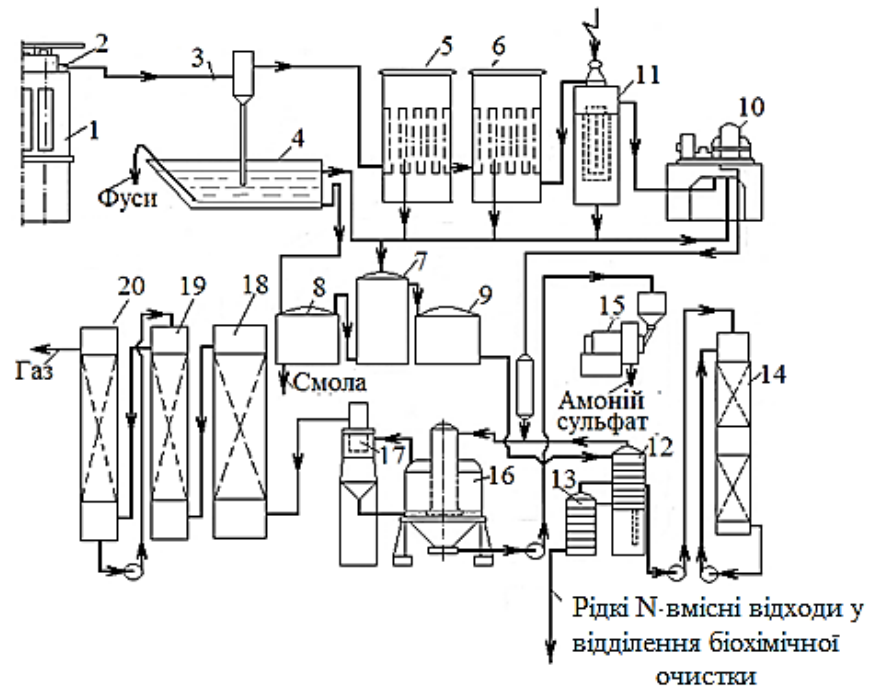


Рисунок 1.9 – Динаміка вмісту зважених речовин в очищених рідких відходах виробництва карбаміду

Враховуючи дані, наведені на рис. 1.9, зроблено висновок, що по зваженим речовинам порушення є постійно, і тому виникає потреба розробки технології вилучення вказаних речовин з промислових стічних вод.

В сучасних умовах підвищення екологічної безпеки промислових регіонів України все більшого значення набуває інтенсифікація процесів переробки рідких відходів коксохімічних виробництв [26–33], на яких виробляють амоній сульфат у відділеннях вловлювання летких продуктів

коксування з коксового газу, який уловлюють сульфатною кислотою. Схема вловлювання летких продуктів коксування показана на рис. 1.10[27].

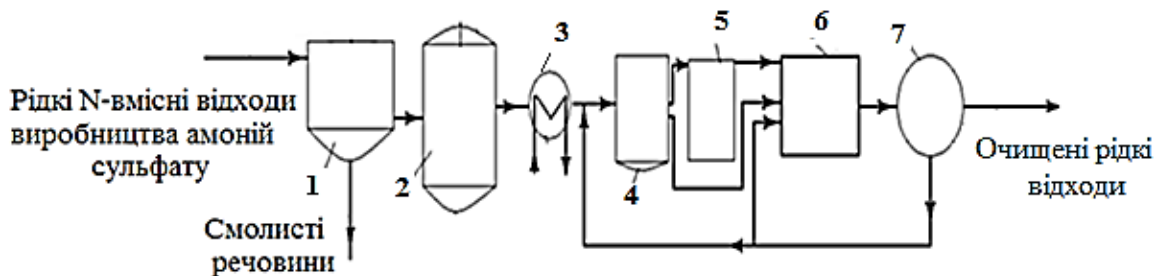


1 – коксова піч; 2 – газозбірник; 3 – газопровід; 4 – відстійник-флюсовідділювач; 5,6 – трубчаті холодильники; 7 – відстійник конденсату; 8 – збірник смоли; 9 – збірник амоніачної води; 10 – турбогазовування; 11 – електрофільтр; 12, 13 – амоніачні колони; 14 – фенольна установка; 15 – центрифуга; 16 – сатуратор; 17 – краплевідбійник; 18 – холодильник масла; 19,20 – скрубери

Рисунок 1.10 – Схема вловлювання летких продуктів коксування

Характерні домішки рідких відходів коксохімічного виробництва – фенол і піридин (полярні сполуки, з якими здатні взаємодіяти масла – ароматичні вуглеводні) у кількості, відповідно, більше 500 і 100 мг/дм³ є стабілізаторами емульсій кам'яновугільних масел [27]. Забруднюючими речовинами рідких відходів виробництва амоній сульфату є смолисті речовини, феноли та сполуки Нітрогену. Смолисті речовини вилучаються на стадії механічного очищення шляхом відстоювання та у вузлі реагентної флотації. Установка біохімічної очистки стічних вод (БХУ) ПРАТ «Дніпровський коксохімічний завод» (місто Кам'янське) (рис. 1.11) є однією із складових ланок охорони навколишнього середовища промислового

підприємства і призначена для переробки рідких відходів від смолистих речовин, фенолів, роданідів та амоніаку [219].



1 – смоловідстійник; 2 – флотатор; 3 – холодильник; 4 – усереднювач-предаеротенк; 5 – розплідники; 6 – аеротенк; 7 – вторинний відстійник

Рисунок 1.11 – Технологічна схема очистки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

Рідкі N-вмісні відходи надходять у смоловідстійник 1 для вилучення смол. У смоловідстійниках також видаляється частина легких масел, що спливають на поверхню.

Для більш ефективного вилучення смол у стічні води згідно регламенту передбачено додавати у флотатор 2 розчин ферум(II) сульфату. Очищені від смол і масел стічні води надходять в усереднювач-предаеротенк 4.

Надлишкова надсмольна вода з смолопереробного цеху, яка теж поступає на установку, охолоджується в холодильнику типу «труба в трубі» і при відсутності смолистих речовин в подається в усереднювач-предаеротенк 4. Подача біогенної добавки – розчину ортофосфатної кислоти здійснюється також в усереднювач-предаеротенк.

Усереднені рідкі відходи насосом подаються в аеротенки 6, куди також подають активний мул з розплідників 5. Для підтримки необхідної для біохімічного окислення фенолів і роданідів температури 30–35°C стічна вода перед надходженням в аеротенки при необхідності охолоджується або підігрівається в кожухотрубчастих теплообмінниках (на схемі не показано). Після біохімічної переробки в аеротенку стоки надходять у відстійник 7. З відстійника 7 здійснюється повернення активного мулу з чистою водою у кількості 50% від очищеної в усереднювач-предаеротенк 4 (10–20%) і в аеротенк 6 (30–40%). Очищена стічна вода направляється на гасіння коксу

або на міські очисні споруди для доочистки з господарсько-побутовими водами.

На підприємствах коксохімічної промисловості, зокрема ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське), питома витрата повітря на аерацію становить $7,14 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Важливим для практичної реалізації є постановка експериментальних досліджень процесу біохімічної переробки відходів при зменшенні питомої витрати повітря до $3,6$ та $5,35 \text{ м}^3/\text{м}^3$, тобто на 50 та 25% відповідно. Питома витрата повітря $5,35 \text{ м}^3/\text{м}^3$ характерна для систем очистки промислових стоків в країнах Євросоюзу, її особливістю є дрібнобульбашковий режим з використанням склопластикових аераторів. У табл. 1.15 представлені усереднені дані якості вихідних рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату [32,220].

Таблиця 1.15 – Усереднені дані якості вихідних рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

Показники	Одиниці вимірювання	Нормативні значення (проектні)	Фактичні значення
Феноли	мг/дм ³	415	962
Роданіди	мг/дм ³	400	943
Амоніак леткий	мг/дм ³	250	166
Амоніак загальний	мг/дм ³	960	1200
pH	—	8	7,9
Смолисті речовини	мг/дм ³	200	265
Гідроген сульфід	мг/дм ³	100	100
Ціаніди	мг/дм ³	30	30
Хлориди	мг/дм ³	1640	1640
Сульфати	мг/дм ³	1480	1480
ХСК	мгО ₂ /дм ³	2500	2900

Усереднені дані якості очищених рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату представлено у табл. 1.16 [32].

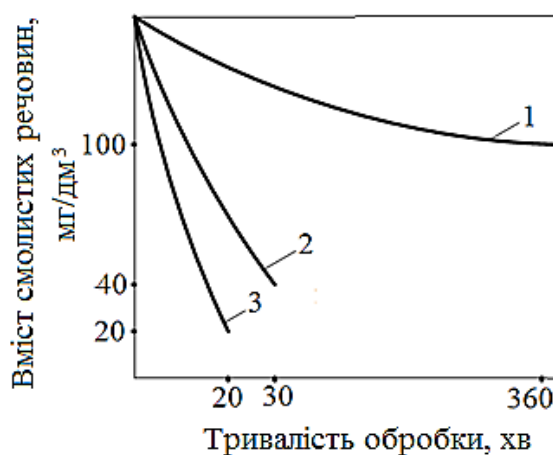
Таблиця 1.16 – Усереднені дані якості очищених рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

Показники	Одиниці вимірювання	Місце відбору проб			ГДК (нормативні значення)
		Усереднювач	Аеротенки	Очищений стік	
Феноли	мг/дм ³	483	6,3	3,99	не більше 1
Роданіди	мг/дм ³	*	*	5,6	не більше 5
Ціаніди	мг/дм ³	20,5	*	7,2	не більше 2
pH	—	7,9	6,2	6,3	7–9
Смолисті речовини	мг/дм ³	18	*	24	не більше 25
Амоніак леткий	мг/дм ³	115	*	37	не нормується

* – проби рідких відходів у даній очисній споруді не аналізувалися

Дані табл. 1.16 свідчать про значне перевищення нормованих концентрацій основних забруднюючих речовин – фенолів та роданідів, а також смолистих речовин. Як наслідок – надмірне навантаження на біоценоз активного мулу та технологію біохімічистки в цілому. Забруднюючі речовини не видаляються до нормативних значень.

Загальне уявлення про можливості методів переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату, що містять смолисті речовини дає рис. 1.12 [29].



1 – відстоювання; 2 – безреагентна флотація; 3 – реагентна флотація

Рисунок 1.12 – Ефективність методів переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату, що містять смолисті речовини

Найбільш розповсюдженим коагулянт, що використовується при реагентній флоатації є ферум(II) сульфат, оптимальна доза якого коливається від 30 до 70 мг/дм³ у перерахунку на FeSO₄ [221–223].

Основним методом очищення рідких відходів виробництва амоній сульфату, що містять розчинені феноли є біохімічний [224,225]. Проте, на сучасних коксохімічних підприємствах концентрація фенолів після біохімічної очистки не відповідає вимогам гранично допустимого скиду (>1мг/дм³), тому виникає необхідність у інтенсифікації процесу біохімічного окислення фенолів.

Для прискорення біоокислення фенолів у роботі [226] запропоновано використовувати карбамід, який, на думку авторів, діє як добавка, що прискорює біохімічний процес. Там же наводиться опис виявленого ефекту впливу карбаміду на селективне прискорення біорозкладу фенолів при біохімічній очистці рідких відходів. Показано, що введення карбаміду в якості добавки призводить до зниження концентрації фенолів в стоках з 23,8 мг/дм³ до 0,01 мг/дм³. Авторами цієї роботи досліджено вплив добавки карбаміду на швидкість біологічного окислення рідких відходів з низьким вмістом фенолів (23,8 мг/дм³). Однак, механізм впливу карбаміду на окислення стоків з підвищеною концентрацією фенолів (понад 300 мг/дм³) не був вивчений, а отже, представляє науковий і практичний інтерес.

Мають практичну цінність дослідження вмісту амоніаку у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату. Зокрема, оцінки можливого зниження кількості амоніаку у рідких відходах за рахунок живлення мікроорганізмів, а також вивчення зміни його концентрації при додаванні карбаміду.

Відомий [227] спосіб деструктивного очищення рідких відходів від фенолів методом окиснення гідроген пероксидом в присутності каталізатора, який відрізняється тим, що як каталізатор використовують глинистий матеріал такого хімічного складу, мас. %: SiO₂ – 74–75; Al₂O₃ – 6–7; сума FeO і Fe₂O₃ – 2–3; TiO₂ – 0,5–1, оксиди лужних та лужноземельних металів – решта, без попередньої стадії його активації [227].

В основу способу [228] поставлено задачу підвищити ступінь переробки рідких відходів від фенолів до 98% шляхом їх очистки в електроактиваторі з дозуванням гідроген перекису в анодну зону з розрахунку 0,5–6,0 моль/моль фенолів [228].

Відомий спосіб очищення рідких відходів від фенолів, що включає введення у фенолвмісний розчин полімеру *Phyllophoranervosa* з іммобілізованою пероксидазою та гідроген пероксиду [229]. Існує спосіб вилучення фенолів з промислових рідких середовищ із використанням розчинників [230]. Встановлено, що найбільш ефективними речовинами для виділення фенолів з водного розчину є ізобутилацетат та етилметилкетон. У роботі [231] запропоновано видаляти феноли активованим вугіллям, яке попередньо модифіковане калій перманганатом.

Практичне використання систем переробки відходів, які включають перераховані вище методи не завжди можуть забезпечити дотримання ГДК по фенолам або є досить високовартісними та технологічно складними [232].

Екологічні проблеми, зумовлені забрудненням навколишнього середовища фенолами, кам'яновугільними смолами та маслами, що скидаються з промисловими стічними водами привертають до себе широку увагу вчених через їх високотоксичну дію на живі і рослинні організми. Феноли та смоли не мають природних деструкторів і, передаючись по харчовим ланцюгам, стають небезпечними для людини [233–236].

Тому постає завдання в удосконаленні існуючих технологій вилучення фенолів та смолистих речовин з рідких відходів виробництва амоній сульфату.

Широке застосування аераційних споруд для переробки промислових рідких відходів як в даний час, так і в майбутньому, ставить завдання пошуку шляхів подальшої інтенсифікації їх роботи [237]. Під інтенсифікацією розуміють не лише підвищення глибини переробки, а і скорочення витрат на обробку одиниці об'єму рідких відходів, які очищаються. Серед найбільш поширених і доступних заходів виділяють заміну системи аерації, установку

нових повітродувних агрегатів з регульованою продуктивністю, які дозволяють максимально економити електроенергію [238]. На режим роботи повітродувки, що подають повітря в аеротенки біохімічних очисних споруд, впливають ступінь забрудненості рідких відходів, їх температура і кількість. Діапазон зміни подачі повітря цих установок коливається в межах 25–100% від максимальної [239]. Внесення кисню в споруди біохімічної очистки для підтримки життєдіяльності мікроорганізмів активного мулу є невід'ємною частиною технологічного процесу очищення стічних вод. Згідно з експертними оцінками від 60 до 80% експлуатаційних витрат очисних споруд обумовлені витратами електроенергії на аерацію активного мулу в аеротенках. Дрібнобульбашкові дифузори, як правило, більш енергоекономічні, ніж крупнопухирцеві, адже дрібні бульбашки забезпечують перенесення більшої кількості кисню. Заміна крупнопухирцевих дифузорів дрібнобульбашковими, дозволяє знизити енерговитрати на аерацію рідких відходів як мінімум на 25% [240].

Система подачі повітря на аерацію у сучасних промислових біохімічних реакторах недосконала. Наслідком цього є прискорення зносу повітродувки, непродуктивні витрати електроенергії, зниження ступеню очищення стоків [237].

Вищенаведене свідчить, що дослідження, які спрямовані на розробку ефективних енергозберігаючих технологій переробки рідких відходів виробництва азотних добрив є актуальними і визначають один із напрямків дисертаційного дослідження.

1.7 Висновки. Постановка мети та завдань дисертаційного дослідження

На підставі аналізу науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи, сформульовано висновки, які наведено нижче.

1. Зроблено системний аналіз якості і кількості рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів природного та техногенного походження, що утворюються на території Дніпровського регіону, який є одним з найбільш економічно розвинених в Україні. На підставі даних, отриманих з світової практики виробництва біомінеральних добрив зроблено заключення, що відомі технології енергоємні, не дозволяють отримати економічну переробку відходів, а одержані добрива мають вузьку область застосування через неоднорідність якісного складу. Відсутні фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів. Середня тривалість перебування сировини у реакторах одержання біомінеральних добрив становить 30–55 діб, що ускладнює можливість їх масового застосування в Україні. Брак фосфатної сировини для виробництва добрив можна компенсувати шляхом вилучення фосфатів з МРВ і переведення їх в осад. Поєднання методів попередньої гомогенізації сировини з мікробіологічною активацією дозволить одночасно підвищити ефективність та прискорити процес переробки відходів і одержати високоякісний продукт у вигляді біомінерального добрива.

2. Основним напрямком розвитку методів хіміко-біологічної переробки промислових рідких відходів є розробка енергоефективних технологій, що стабільно забезпечують необхідну якість очищених стоків. На локальних очисних спорудах переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату та карбаміду спостерігаються порушення норм ГДК за смолистими речовинами ($> 25 \text{ мг/дм}^3$), фенолами ($> 1 \text{ мг/дм}^3$) та зваженими речовинами ($> 8,23 \text{ мг/дм}^3$), що викликає необхідність в розробці нових способів вилучення вказаних речовин до світових стандартів.

Реалізація поставленої мети передбачає вирішення наступних задач:

- розробити ресурсоощадні способи реагентного та адсорбційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів для одержання компонентів біомінеральних добрив; визначити оптимальні технологічні параметри процесу;

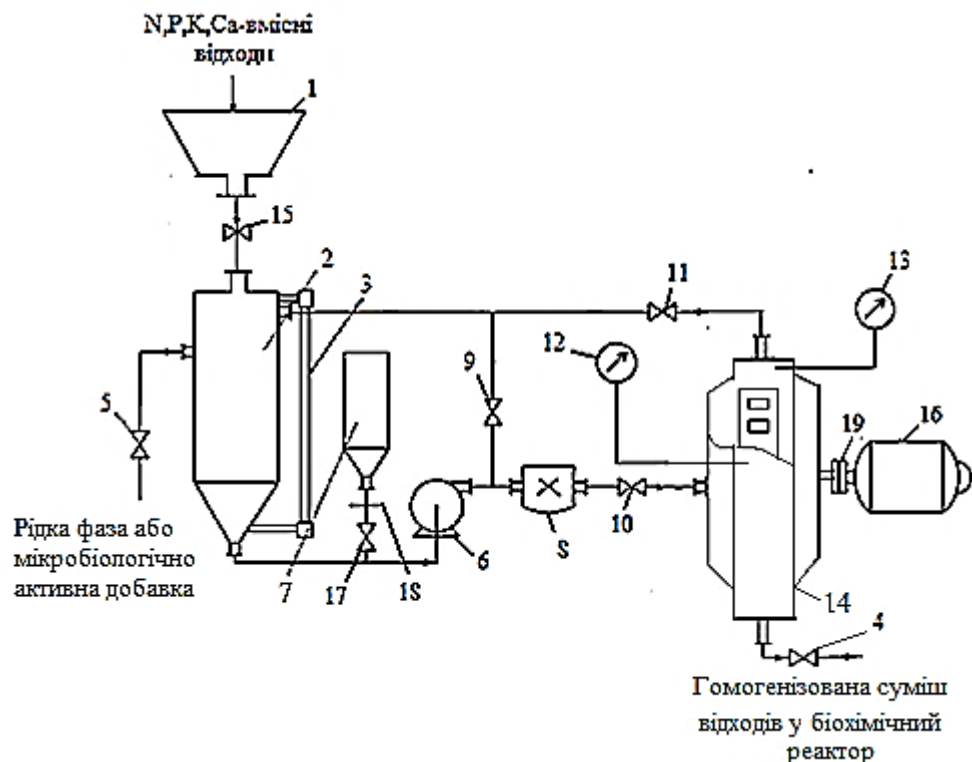
- дослідити процес аноксидної дефосфатизації та магнітної активації рециркуляційного активного мулу та його ефективність по відношенню до біохімічного вилучення фосфатів з міських рідких відходів;
- встановити закономірності впливу $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, FeCl_3 , шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на параметри зміни залишкової вологості активного мулу як компоненту біомінеральних добрив;
- дослідити стадію диспергування і її вплив на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів;
- визначити вплив технологічних параметрів на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів; розробити математичну модель реактора одержання біомінеральних добрив;
- дослідити кінетику, особливості утворення біогазу та кальцинованої соди як супровідних продуктів процесу анаеробної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів; виявити особливості застосування кальцинованої соди для переробки Ca-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку;
- визначити закономірності окислення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду; визначити кінетичні параметри даного процесу та оптимальний режим аеробної біохімічної переробки;
- одержати кінетичні залежності коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду; визначити вплив вакуумування на ефективність зневоднення активного мулу та біохімічну переробку промислових N-вмісних стоків;
- провести кінетичні дослідження та обґрунтувати технологічно доцільний режим процесу переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату;
- на основі експериментальних досліджень розробити принципові технологічні схеми переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив, провести їх випробування у виробничих умовах;
- здійснити виробничі та дослідно промислові випробування одержаних біомінеральних добрив для вирощування зернових і зерновобобових культур.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Експериментальні дослідження та аналіз N,P,K,Ca-вмісних відходів для одержання біомінеральних добрив

Для переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у рідкі біомінеральні добрива використовували біохімічний метод [241–250], який є екологічно чистим та дозволить одержувати вторинний продукт переробки – біогаз. Для проведення експериментальних досліджень одержання компонентів рідкого біомінерального добрива зібрано лабораторну установку диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів (рис. 2.1) із використанням центробіжного апарата.



1 – дозатор N,P,K,Ca-вмісних відходів; 2,7 – ємності попереднього змішування; 5,4 9–11, 15, 17 – запірні вентилі; 3 – трубка виміру рівня; 6 – насос; 8 – витратомір; 14 – роторний апарат; 16 – електродвигун приводу центробіжного апарата; 12, 13 – манометри, 18 – дозатор

Рисунок 2.1 – Експериментальна установка диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів

Установку складено у відповідності з останніми дослідженнями стосовно промислового використання центробіжних апаратів, призначених для диспергування та гомогенізації гетерогенних систем [251]. Дослідна установка мала робочий об'єм $0,005 \text{ м}^3$, час перебування суміші всередині апарата від 1 до 20 хв, що відповідає кратності обробки 3–60 циклів.

Під час роботи експериментальної установки ємність 2 за допомогою крана 5 заповнювалася рідкою фазою або мікробіологічно активною добавкою (сироваткою) з контролем, за допомогою ротаметра 4. Рівень рідини в ємності 2 контролювався за допомогою скляної трубки 3.

У ємність 2 також подавалися попередньо подрібнені N,P,K,Ca-вмісні відходи. Після заповнення системи сумішшю N,P,K,Ca-вмісних відходів та мікробіологічно активної добавки, включався привід центробіжного апарату, що складався з двигуна постійного струму 16 і муфти 19. Частоту коливання ротора вздовж осі обертання плавно змінювали в межах 400–3500 об/хв з використанням двигуна постійного струму. Після включення даного пристрою вмикали насос 6, і суміш відходів починала циркулювати в замкнутій системі.

Основні частини апарату: ротор і статор з спрямованими від центру до периферії каналами (щілинами) в них, число каналів в роторі $Z_p = 10$, в статорі $Z_c = 50$ обрано кратним п'яти, щоб вони перекривалися всі одночасно. Це необхідна умова для синфазної роботи модулятора [251].

Суміш N,P,K,Ca-вмісних відходів окремо та в суміші мікробіологічно активною добавкою диспергували при кратності обробки 30–60 циклів в залежності від умов досліду та завантажували у біохімічний реактор одержання біомінерального добрива.

Швидкість біохімічної переробки відходів відслідковували за об'ємом біогазу, який виділився як супровідного продукту. В дослідженнях процесу одержання рідкого біомінерального добрива використовували мезофільний (при температурі 33°C або 306 K) режим біохімічної переробки, який є технологічно спрощеним та менш затратним. Процес одержання біомінерального добрива проводили в скляному лабораторному біохімічному реакторі ємністю $3\text{--}5 \text{ дм}^3$, щільно закритого гумовою пробкою, до якого

приєднували герметичні ємності для збору біогазу та циліндр для вимірювання об'ємів витісненої біогазом води. Всі з'єднувальні канали перевіряли на герметичність. Об'єм біогазу визначали за обсягом витісненої води.

Елементний склад мінеральної частини біомінерального добрива визначали за допомогою спектрометра рентгенівського випромінювання «ElvaX», який забезпечує індикацію присутності хімічних елементів від Магнію (^{12}Mg) до Урану (^{92}U); ідентифікує елементний склад досліджуваних зразків; визначає концентрації та масові частки елементів. Межі виявлення домішок металів не більше 0,01%. Для виявлення основних закономірностей, які характеризують гідродинамічне диспергування сировини, можливості моделювання процесу вивчено вплив інтенсивності гомогенізації на розмір часток сировини в інтервалі обробки 1000–3000 об/хв.

Критерій Рейнольдса для описання процесу гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів визначали за формулою:

$$\text{Re} = \frac{\rho n d^2}{\mu}; \quad (2.1)$$

де ρ – густина, кг/м^3 ; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості, $\text{Па}\cdot\text{с}$; n – частота обертів мішалки, с^{-1} ; d – діаметр мішалки, м.

$$\text{Re}_{400\text{об/хв}} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 6,66 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 6132;$$

$$\text{Re}_{600\text{об/хв}} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 10 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 9208;$$

$$\text{Re}_{800\text{об/хв}} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 13,33 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 12274;$$

$$\text{Re}_{1000\text{об/хв}} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 16,16 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 15286;$$

$$\text{Re}_{1500\text{об/хв}} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 25 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 23020;$$

$$\text{Re}_{2000\text{об/хв}} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 33,33 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 30690;$$

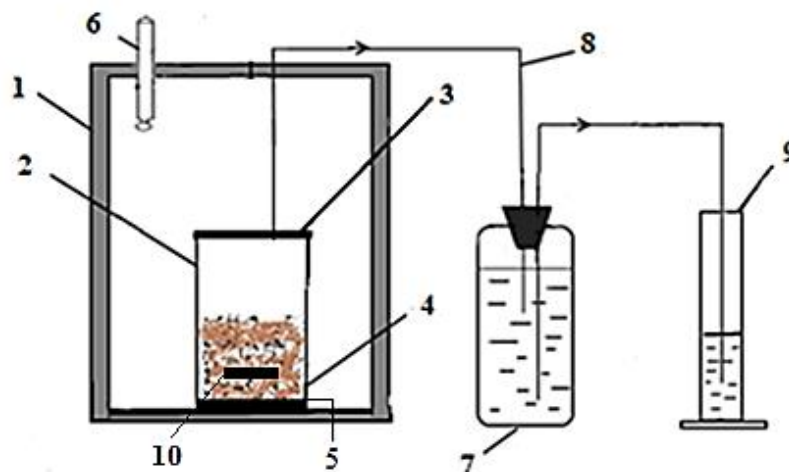
$$Re_{2500об/хв} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 41,66 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 38361;$$

$$Re_{3000об/хв} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 50 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 46040;$$

$$Re_{3500об/хв} = \frac{\rho n d^2}{\mu} = \frac{1150,08 \cdot 58,33 \cdot (0,035)^2}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 53711.$$

Дослідження проводили для різної інтенсивності диспергування компонентів добрива, в інтервалі 400–3500 об/хв ($Re=6132$ – 53711). Для режимів обробки сировини $Re=15286$, $Re=30690$, $Re=46040$ в поєднанні з мікробіологічною активацією відслідковували якість одержаного біомінерального добрива на вміст Карбону, Нітрогену загального, Фосфору, Калію, Кальцію, а також об'єм накопичення біогазу. Розмір часток сировини після диспергування визначали аналізатором «Zetasizer Nano ZS» з оптикою неінвазивного зворотного розсіювання.

Схема лабораторної установки біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів представлена на рис. 2.2 [232,241–250].



1 – герметичний теплоізолюючий ковпак; 2 – біохімічний реактор одержання біомінерального добрива; 3 – кришка герметична; 4 – нагрівач з терморегулятором; 5 – електроживлення; 6 – термометр; 7 – герметична ємність для збору біогазу; 8 – трубопровід відводу газу; 9 – циліндр (ємність) для вимірювання об'єму води; 10 – мішалка

Рисунок 2.2 – Схема лабораторної установки біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

Підтримку постійної температури мезофільного режиму переробки виконували завдяки нагрівачу з терморегулятором. Для мінімізації теплових втрат біохімічного реактору використовували пінопластовий ковпак, товщиною стінки 20 мм. Світлина лабораторної установки біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів показана на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Світлина лабораторної установки біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

У біохімічний реактор подавали вихідну сировину після обробки у центробіжному диспергаторі з додаванням МАД, і герметично закривали. За допомогою системи підігріву N,P,K,Ca-вмісні відходи нагрівали до необхідної температури, яку підтримували на заданому рівні (33°C). В результаті біохімічної переробки відходів виділявся біогаз, який збирався у верхній частині біореактора і по з'єднувальній трубці надходив у герметичну ємність для збору біогазу і подальшого використання.

Об'єм біогазу заміряли за обсягом витісненої рідини (води) з приймача газу. Експеримент проводили для кожного виду сировини в залежності від марки добрива. Щодоби у мірному циліндрі (ємності) з водою контролювали об'єм біогазу, який утворився. У біохімічний реактор завантажувалася сировина (N,P,K,Ca-вмісні відходи), яка періодично перемішувалася задля уникнення утворення кірки на стінках апарата.

Для дослідження процесу одержання кальцинованої соди з відходів герметичну ємність для збору біогазу заповнювали розчином NaOH – поглиначем CO₂ різної концентрації (5%, 10%, 15%, 20%, 30 %). Одержаний біогаз пропускали через розчин лугу, потім визначали залишковий вміст карбон(IV) оксиду у газовій суміші.

При дослідженні впливу співвідношення «мікробіологічно активна добавка:сировина» на інтенсивність виходу біогазу у реактор переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів додавали МАД у кількості 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 та 1:40 та підбирали оптимальне співвідношення.

У якості вихідної N,P,K,Ca-вмісної сировини для одержання біомінеральних добрив застосовували осади стічних вод, рослинні відходи, ПХВ та ВТК. Показники якості вихідної сировини представлені у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Показники якості вихідної N,P,K,Ca-вмісної сировини

Показники якості	Сировина			
	Ущільнений активний мул	Рослинні відходи	ПХВ	ВТК
Вологість, %	92,00	77,30	66,76	69,70
Зольність, %	13,76	22,60	18,30	20,21

У табл. 2.2 показано співвідношення вихідних компонентів, які завантажувалися у реактор біохімічної переробки в перерахунку на 1 кг [245,247–250].

У якості вихідної N,P,K,Ca-вмісної сировини використовували рослинні відходи, ущільнений активний мул міських очисних споруд, відходи побутового характеру (овочеві) та тваринницького комплексу, а

також осади після вилучення фосфатів з МРВ шламом виробництва кальцієвої селітри, ПА та основі СЛ та сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$.

Таблиця 2.2 – Співвідношення вихідних компонентів, які завантажувалися у реактор біохімічної переробки відходів у перерахунку на 1 кг сухої речовини

Марка добрива	Вихідні компоненти	Вміст, %
А	Рослинні відходи	52,0
	Ущільнений активний мул, шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	38,0
	Осад після вилучення фосфатів шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	10,0
	Всього	100
Б	Ущільнений активний мул ферум(ІІІ) хлоридом	15,4
	Осад після вилучення фосфатів ПА на основі СЛ	84,6
	Всього	100
В	ВТК	90,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ	10,0
	Всього	
Г	ПХВ	90,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ	10,0
	Всього	100

Вміст поживних речовин у N,P,K,Ca-вмісній сировині в перерахунку на сухий продукт наведено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Вміст поживних речовин у N,P,K,Ca-вмісній сировині в перерахунку на сухий продукт, % мас.

Ком-понент, % мас.	N,P,K,Ca-вмісна сировина			
	Ущільнений АМ шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Рос- линні відходи	ПХВ	ВТК
N	2,90	0,60	0,82	2,70
P	1,26	0,20	0,54	1,05
K	0,10	7,30	4,22	2,35
Ca	1,50	4,98	5,76	6,85

Добавка до сировини МАД може значно підвищити вміст поживних елементів, а попередня біохімічна переробка відходів зменшити вміст Карбону і тим самим покращити якість добрив. Із переліченої сировини основним джерелом мікроелементів можуть бути рослинні відходи та активний мул. Вміст мікроелементів у вихідній сировині (мг/кг) показано у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Вміст мікроелементів у вихідній сировині, мг/кг (сухий продукт)

Проби	Sr	Mn	Zn	Cu	Fe	Si	Br	Zr	Mo	Sn
Активний мул	4	39	105	43	165	135	–	–	–	–
Рослинні відходи	72	490	325	82	9186	1325	92	18	15	32

Із табл. 2.4 слідує, що у вихідній сировині вміст мікроелементів знаходиться у прийнятних межах, тому її використано у якості компонентів біомінеральних добрив.

2.2 Реагентно-адсорбційна переробка рідких відходів

Рішення поставлених задач розробки ресурсощадних способів реагентного та адсорбційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів,

Таблиця 2.5 – Усереднені даних якості вихідних і очищених МРВ комплексу з експлуатації очисних споруд каналізації (лівий берег) м. Кам'янського за даними КП ДМР «Міськводоканал» за 2018 рік

Показники		Гру- день- лютий	Бере- зень- травень	Липень- серпень	Вересень- листопад	ГДС
Температура, °С	вих.	14,2	17,2	23,5	19,3	–
	очищ.	2,8	13,7	25,0	14,4	
рН	вих.	7,4	7,41	7,26	7,38	6,5– 8,5
	очищ.	6,82	7,15	7,28	7,11	
Азот амонійний, мг/дм ³	вих.	43,59	44,35	43,3	40,83	1,39
	очищ.	0,98	0,86	1,01	1,04	
Нітрити, мг/дм ³	вих.	–	–	–	–	0,84
	очищ.	0,58	0,46	0,64	0,57	
Нітрати, мг/дм ³	вих.	–	–	–	–	45,0
	очищ.	44,2	43,9	43,8	43,8	
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	вих.	299,8	281,9	271,0	188,3	5,7
	очищ.	4,9	4,49	4,65	4,54	
ХСК, мг мгО ₂ /дм ³	вих.	548,9	585,6	561,0	337,1	88,0
	очищ.	77,9	73,0	72,5	74,3	
Фосфати, мг/дм ³	вих.	16,52	15,05	13,74	14,36	3,5
	очищ.	8,28	8,19	7,44	8,01	
Хлориди, мг/дм ³	вих.	98,9	98,5	96,4	90,1	79,7
	очищ.	77,9	77,3	73,8	76,3	
Сульфати, мг/дм ³	вих.	63,1	55,7	69,2	72,1	65,3
	очищ.	60,1	53,6	60,1	59,7	
Зважені речовини, мг/дм ³	вих.	317,8	286,6	277,5	184,6	9,8
	очищ.	6,0	6,2	7,4		
Ферум загальний, мг/дм ³	вих.	1,29	1,24	1,51	1,24	0,92 0,11
	очищ.	0,11	0,1	0,14	0,1	
Число життєздатних яєць гельмінтів та цист патогенних найпростіших у 1 дм ³	вих.	–	–	–	–	–
	очищ.	–	–	–	–	

Установку, що представлена на рис. 2.4 також використано для дослідження процесів:

- вилучення зважених речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду із застосуванням $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 ;
- адсорбційної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату із застосуванням натрієвого та кальцієвого бентонітів, активованого вугілля та торфу, природних адсорбентів на основі СЛ та КВ [27].
- переробки міських рідких відходів із застосуванням бентоніту, цеоліту, природних адсорбентів на основі СЛ та КВ [255].

Хімічний склад зразків природних бентонітів та цеоліту, що використовувались у дослідженнях надано у табл. 2.6 [260] та 2.7.

Таблиця 2.6 – Хімічний склад зразків природних бентонітів, %

Тип	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MnO_2	SrO	TiO_2
Натрієвий бентоніт	23,76	69,87	2,91	1,006	1,072	1,24	0,08	0,02	0,001
Кальцієвий бентоніт	19,51	66,99	0,26	0,211	2,341	7,93	0,09	0,05	2,572

Таблиця 2.7 – Хімічний склад цеоліту, %

Тип	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MnO_2	TiO_2
Цеоліт Сокернянського родовища	13,1	69,7	4,38	1,73	2,1	0,9	1,07	0,2

Якісний склад мінеральної частини природного адсорбенту на основі подрібненого соняшникового лушпиння показано у табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Якісний склад мінеральної частини ПА на основі СЛ, %

Тип	CaO	SiO ₂	K ₂ O	ZnO	MnO ₂	CuO	SrO
Соняшникове лушпиння (зольність 8,2%)	26,105	34,442	32,982	1,676	0,679	0,476	0,238

Адсорбент на основі соняшникового лушпиння отримували згідно наступної методики [259]. Вихідний матеріал промивали гарячою дистильованою водою (90°C) з метою видалення водорозчинних компонентів, після – сумішшю бензолу і етилового спирту (1:1), видаляючи тим самим жиророзчинні сполуки, фарбувальні пігменти. Одержаний матеріал в подальшому замочували в концентрованій хлороводневій кислоті протягом 2 годин при кімнатній температурі, після чого обробляли перегрітою парою при 130°C. Отриманий сорбент промивали дистильованою водою та висушували у сушильній шафі при 105°C до постійної маси, потім подрібнювали за допомогою лабораторного млина до фракцій розміром 0,3–0,5 мм.

У ході експериментальних досліджень процесу вилучення фосфатів з МРВ у реактор зі стічною водою, концентрація фосфатів у якій становила 21,25 мг/дм³, дозували природний адсорбент на основі СЛ та відслідковували кінетику процесу адсорбції протягом 4 год. Дозу адсорбенту обрано в інтервалі 2,5–10 г/дм³ [261]. Під час експерименту запускали три паралельно працюючі реактори [261]. МРВ також обробляли шламом виробництва кальцієвої селітри [19, 262–264] в інтервалі значень доз реагенту 50–200 мг/дм³ при вихідному вмісті фосфатів 15,75 мг/дм³ і тривалості процесу 2 год.

Для одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив з низькоконцентрованих МРВ, проби рідких відходів, з вихідним вмістом фосфатів 6,5 мг/дм³, обробляли неорганічними коагулянтами дози яких варіювали у межах економічної доцільності (20–60 мг/дм³). У дослідженнях

використано суміш $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.) та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. МРВ з реагентами витримано протягом 1 год. Тривалість коагуляційної обробки МРВ становила 60 хв. Дослідження проведено для температурних режимів: 281, 291 та 303 К. Через визначені проміжки часу (30 та 60 хв) відібрано проби у яких визначено вміст розчинених ортофосфатів за стандартною методикою [253].

Для проведення експериментальних досліджень адсорбційної переробки рідких відходів концентрацією фосфатів $6,75 \text{ мг/дм}^3$ у 4 реактори відібрано їх проби об'ємом 250 см^3 . До кожної проби послідовно додано з розрахунку 2 г/дм^3 наступні адсорбенти: бентоніт, цеоліт, ПА на основі СЛ та КВ. Отримані розчини перемішували за допомогою магнітних мішалок 30 хв, потім відбирали проби по 10 см^3 з кожного реактору для визначення залишкового вмісту фосфатів та перемішували ще 30 хв. Після цього знову відбирали проби для визначення залишкової концентрації неорганічних фосфатів. Експеримент повторювали, зменшуючи дозу адсорбентів до 1,5 та 1 г/дм^3 [255].

Для дослідження впливу аноксидних (безкисневих) умов на очисну здатність активного мулу по відношенню до біогенних елементів, його витримано без доступу кисню 32 год у аноксидному реакторі і визначено концентрацію фосфатів та нітратів через кожну годину експерименту. Далі відділено водну фазу від осаду активного мулу та оброблено її наступними речовинами, які використовували у попередніх експериментах: шламом виробництва кальцієвої селітри ($0,2\text{--}1,4 \text{ г/дм}^3$), ПА та основі СЛ ($10\text{--}90 \text{ г/дм}^3$) та сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ ($60\text{--}140 \text{ мг/дм}^3$).

Активний мул після дефосфатизації витримано у магнітному активаторі протягом 1 год. Дефосфатизований магнітно активований АМ та АМ без магнітної обробки використано в подальших дослідженнях для біохімічної переробки міських рідких відходів у аеробних умовах. Свіжі рідкі відходи змішували з активним мулом у реакторі, що імітує промисловий аеротенк. Після змішування, одержану мулову суміш обробляли в аеробних

умовах на протязі 8 годин та вимірювали залишкову концентрацію фосфатів фотометричним методом.

Для вивчення процесу коагуляційної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду використано стоки після вторинного відстійника очисних споруд ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» з початковим вмістом зважених речовин 110 мг/дм^3 . Переробку рідких відходів проведено протягом 30 хв. Через 15 та 30 хв коагуляції визначено залишковий вміст зважених речовин.

У дослідженнях процесів адсорбційної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату, у першому експерименті стічну воду з вихідним вмістом смолистих речовин 100 та 200 мг/дм^3 , піддавали адсорбції з додаванням бентонітової глини обох модифікацій, активованого вугілля АГ-5 та торфу низинного. Доза кожного адсорбенту становила 200 мг/дм^3 . Після закінчення експерименту з верхніх шарів рідини відбирали проби для встановлення залишкової концентрації смолистих речовин [27].

Для визначення оптимальної дози натрієвого бентоніту, модельні зразки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату при температурі 323 К концентрацією смолистих речовин 265 мг/дм^3 поміщали у 4 реактори адсорбції при інтенсивності перемішування 600 об/хв та проводили їх переробку протягом 20 хв. Технологічні операції здійснювали при дозах натрієвого бентоніту 70, 100, 130 і 160 мг/дм^3 , по закінченню експерименту визначали залишковий вміст смолистих речовин у рідких відходах.

Для створення наукових передумов технології адсорбційної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату з підвищеним вмістом смолистих речовин (775 мг/дм^3), промислові стоки поділили на 12 проб об'ємом 1 дм^3 . Для досліджень відбирали по 4 проби і у кожен реактор додавали адсорбенти у такій послідовності: I – натрієвий бентоніт; II – цеоліт; III – ПА на основі СЛ; IV – ПА на основі КВ. Для кожної серії з 4-х проб використано різну дозу адсорбентів: 1 – 2 г/дм^3 ; 2 – $1,5 \text{ г/дм}^3$; 3 – 1

г/дм³. Потім, за допомогою магнітної мішалки, перемішували відходи з адсорбентами на протязі 20 та 40 хв при інтенсивності 600 об/хв та визначали залишкову концентрацію смолистих речовин [255].

Для переробки високомінералізованих рідких відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку обрано содовий метод пом'якшення. Якість нечищених високомінералізованих рідких відходів, які утворюються у відділенні водопідготовки виробництва амоніаку представлена у табл. 2.9 [265].

Таблиця 2.9 – Якість нечищених високомінералізованих рідких відходів, які утворюються у відділенні водопідготовки виробництва амоніаку

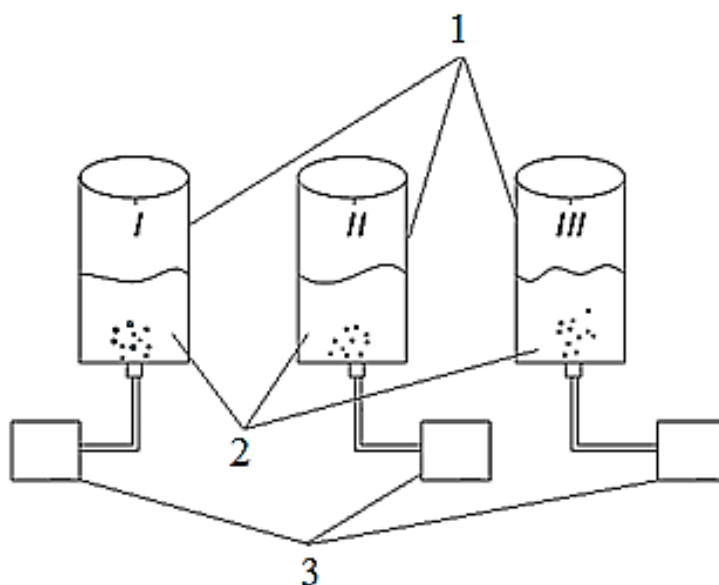
Склад рідких відходів	рН	Лужність загальна, мг·екв/дм ³	Сухий залишок, мг/дм ³	Окислювальність перманганатна, мг/дм ³	Вміст, мг/дм ³	
					Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	9,7	1,23	1377	39,0	74,0	10,9
2	10,5	1,34	1417	25,6	137,0	15,2
3	8,3	2,05	2281	48,6	152,0	43,8
4	8,3	2,16	2020	38,7	204,0	17,6
5	7,9	2,96	1795	55,7	270,0	36,5
6	8,0	2,97	1906	52,2	284,0	33,4

Експеримент полягав в наступному. Кожну з шести проб (згідно із табл. 2.9) високомінералізованих рідких відходів, обробляли кальцинованою содою, яку отримували в процесі поглинання СО₂ натрій гідроксидом із біогазу, визначеною дозою протягом двох годин, перемішуючи розчин магнітною мішалкою. Потім, оброблені відходи пропускали через фільтр і одержували пом'якшену очищену воду та осад, який залишався на фільтрі у вигляді карбонатів Кальцію та Магнію. Через кожні 0,5 год у пробах визначали вміст іонів Ca²⁺ та Mg²⁺ [265].

2.3 Лабораторні установки реагентної флотації та дегазації рідких відходів вакуумуванням

Для вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату застосовано, поряд з адсорбцією, метод реагентної флотації.

Для вирішення поставленої задачі створено лабораторну флотаційну установку переробки відходів (рис. 2.5) на якій проведено випробування реагентів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ та FeCl_3 і визначення їх ефективності по відношенню до вилучення смолистих речовин [266–270]. Установка пройшла позитивне випробування на ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське), про що є відповідний акт (додаток Л).



1 – реактори (I, II, III); 2 – рідкі N-вмісні відходи; 3 – компресори подачі повітря

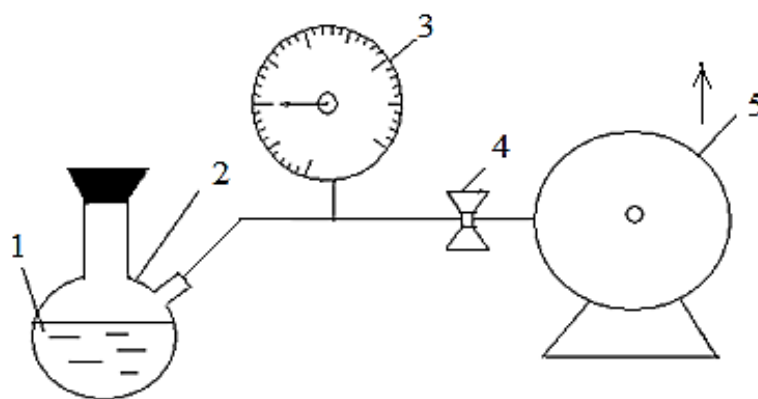
Рисунок 2.5 – Схема лабораторної установки переробки рідких N-вмісних відходів методом реагентної флотації

Експеримент полягав у наступному. Рідкі N-вмісні відходи поділили на 19 проб об'ємом 1 дм^3 . Для проведення дослідження процесу реагентної флотації відбирали по 3 проби і у кожен реактор додавали різні дози коагулянтів (мг/дм^3): I – 30; II – 50; III – 70. За допомогою компресору

проводили аерацію відходів протягом 20 хв при інтенсивності подачі повітря 0,325 дм³/хв. Після цього відбирали з верхніх шарів реакторів по 50 см³ сфлотованих очищених рідких відходів для визначення залишкової концентрації смолистих речовин. Аналогічні операції проводили для кожного неорганічного коагулянту. Останню пробу флотували без додавання реагентів. Початкова концентрація смолистих речовин у вихідних рідких відходах становила 265 мг/дм³ [267,270,271].

На наступному етапі досліджено процес комбінованої реагентної флотації рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату з вмістом смолистих речовин 394 мг/дм³ при додаванні коагулянтів AlCl₃, FeSO₄, Al₂(OH)₅Cl та флокулянтів на основі поліакриламідів А3330, CW3279. Задля цього проби рідких відходів, ємністю 1 дм³ кожна, поміщено у реактори флотації, додаючи різні дози реагентів, і увімкнено компресори для подачі повітря. Для досягнення необхідної температури рідких відходів у відповідності до промислових умов їх попередньо підігрівали на електричній плитці до температури 50°C та розміщували у термостат. Аерацію відходів проведено за допомогою компресору протягом 30 хв при інтенсивності подачі повітря 0,325 дм³/хв. Після цього відібрано з верхніх шарів реакторів по 50 см³ сфлотованих відходів та визначено залишкову концентрацію смолистих речовин фотометричним методом. У перший реактор додавали 10 мг/дм³ AlCl₃, 10 мг/дм³ FeSO₄ та 4 мг/дм³ аніонного флокулянту поліакриламідів А3330; у другий – 10 мг/дм³ Al₂(OH)₅Cl, 10 мг/дм³ FeSO₄ та 4 мг/дм³ аніонного флокулянту поліакриламідів А3330. Задачею даного дослідження є економія коагулянту Al₂(OH)₅Cl шляхом заміщення частини його дози при флотації більш економічно прийнятним ферум(II) сульфатом.

Для проведення досліджень попереднього вакуумування рідких відходів і осадів у виробництві карбамідів зібрано лабораторну установку, схему якої представлено на рис. 2.6 [272].



1 – рідкі промислові відходи, що підлягали дегазації; 2 – ємність для вакуумування; 3 – манометр; 4 – запірний вентиль; 5 – вакуумний насос

Рисунок 2.6 – Схема експериментальної установки для проведення дегазації рідких відходів вакуумуванням

Суть експерименту полягала в наступному. Проби надлишкового активного мулу дільниці біохімічної очистки рідких відходів виробництва карбаміду піддавали вакуумуванню при тиску 5000 мм вод. ст. (49 кПа), який відслідковували на манометрі. Процес вакуумування тривав 30, 60 та 120 хв. По закінченню експерименту проби надлишкового активного мулу наливали у мірний циліндр та визначали кінетику седиментації (осідання). Тривалість процесу становила 15 хв[272].

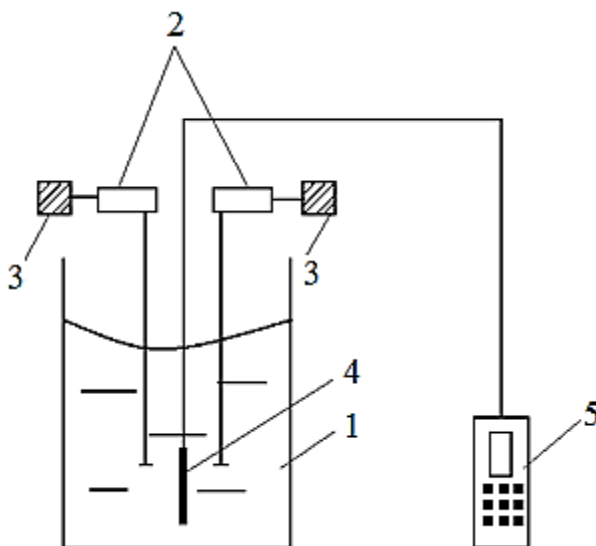
Також проведені експериментальні дослідження впливу вакуумування на ефективність біохімічної переробки промислових рідких відходів виробництва карбаміду. В ході експерименту вихідну стічну воду біохімічно очищали у лабораторному аеротенку, який є подібним до промислового, при питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ на протязі 8 год, причому експеримент проводили для трьох проб. У першій пробі дегазацію не здійснювали, у другій та третій вихідні стоки вакуумували відповідно при тиску 40 кПа та 60 кПа, а потім проводили біохімічний процес вже у дегазованій воді[272].

Ефективність переробки відслідковували за концентрацією Нітрогену амонійного, який є показником якості очищених нітрогеновмісних стічних

вод. Якщо його вміст менше $0,7 \text{ мг/дм}^3$, то процес нітрифікації завершено[272].

2.4 Біохімічна переробка промислових рідких N-вмісних відходів та ущільнення активного мулу

Для підбору оптимального енергозберігаючого режиму біохімічної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату створено лабораторну установку, що працює у дрібнобульбашковому режимі аерації (рис. 2.7) [25, 273].



1 – реактор біохімічної переробки рідких N-вмісних відходів;
2 – компресори для подачі повітря; 3 – електроживлення; 4 – датчик оксиметра; 5 – оксиметр «Sension™6» для вимірювання температури та концентрації розчиненого кисню

Рисунок 2.7 – Схема установки біохімічної переробки промислових рідких N-вмісних відходів

Установку випробувано на КП ДМР «Міськводоканал», ПАТ «Дніпровський КХЗ» та ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (місто Кам'янське) – додатки Е, Ж та Л.

В умовах підприємства ПАТ «Дніпровський КХЗ» питома витрата повітря на аерацію рідких відходів амоній сульфату в аеротенках становить $7,14 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Однією із задач роботи є дослідження процесу вилучення фенолів з рідких відходів в інтервалі значень питомих витрат повітря $7,14\text{--}3,6 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Експериментальні дослідження впливу питомої витрати повітря на ефективність вилучення Нітрогену амонійного у рідких відходах виробництва карбаміду проводилися для чотирьох режимів біохімічної очистки в залежності від питомої витрати повітря, а саме: 1,4; 2,75; 4,25 та $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води. Четвертий режим співпадає з промисловими даними. Процес біохімічної переробки рідких відходів в лабораторних умовах вели протягом 12–18 год в залежності від інтенсивності подачі повітря. Через кожні 3 год визначали концентрацію розчиненого кисню та Нітрогену амонійного у стоках. Вміст розчиненого кисню у рідких відходах визначали за допомогою оксиметра «Sension™6». Прилад дозволяє вимірювати вміст розчиненого кисню (у межах від 0 до $20 \text{ мг}/\text{дм}^3$) і температуру проб. Концентрація розчиненого кисню виводилася на екран після коректування за температурою водного розчину, солоністю, тиском й висотою над рівнем моря. Стандартне відхилення приладу $0,03 \text{ мг}/\text{дм}^3$ розчиненого кисню.

Методика ущільнення активного мулу (сировинного компоненту біомінеральних добрив) за допомогою коагулянтів полягала у наступному. У 4 циліндри об'ємом 250 мл дозували надлишковий активний мул початковою вологістю 98% та коагулянти: алюміній гідроксохлорид концентрацією $40 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$; ферум(III) хлорид концентрацією $40 \text{ мг}/\text{дм}^3$ і $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$. При цьому спостерігали кінетику осідання активного мулу та визначали його вологість. Для зниження вологості активного мулу також використовували шлам виробництва кальцієвої селітри у кількості $0,5\text{--}2 \text{ г}/\text{дм}^3$ за аналогічною методикою [274].

2.5 Агрохімічні дослідження та аналіз рідких і твердих середовищ

Ґрунтовий покрив Єрастівської дослідної станції Державної установи Інститут зернових культур Національної академії аграрних наук України (ДУ ІЗК НААН) представлений звичайними малогумусними важкосуглинковими чорноземами та їх слабо змитими різновидами.

Основні агрохімічні властивості цих чорноземів, за даними агрохімічної лабораторії станції, характеризуються наступними показниками. Валовий вміст поживних речовин в орному шарі чорноземів варіює в наступних межах: Нітрогену від 0,23 до 0,26%, Фосфору від 0,11 до 0,16%, Калію від 2,0 до 2,5%. Рівень забезпеченості ґрунту рухомими формами Фосфору характеризується як близький до середнього, Калію – відносно високий. Вміст гумусу в орному шарі варіює в межах від 4,0 до 4,5%.

Структура орного шару – пилювато-грудкувата, підорного – грудкувато-зерниста. Кількість водостійких агрегатів в орному шарі складає 40–50%, у підорному – 55–65%.

Закладку польового досліду, проведення експериментальних досліджень, обліків і спостережень, а також відбір зразків виконували у чіткій відповідності з методикою дослідної справи Б. О. Доспехова [275]; методичними рекомендаціями по проведенню польових дослідів з зерновими, зернобобовими та кормовими культурами ІЗГ УААН (1983); науково-практичними рекомендаціями з особливостей сівби, догляду за посівами та збирання врожаю сільськогосподарських культур ДУ ІЗК НААН [276, 277].

Науково-дослідну роботу проведено на базі Єрастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН. Агротехніка у дослідях – загальноприйнята для зони. Після збирання попередника проведено дворазове лушення стерні з наступною оранкою на глибину 20–22 см. Весняний обробіток ґрунту складався із ранньовесняного боронування та передпосівної культивуції.

Сівбу ячменю ярого та гороху здійснювали сівалкою СН-16 звичайним рядковим способом з послідуочим прикочуванням засіяних площ [250].

Біомінеральні добрива вносили під передпосівну культивуацію ячменю ярого та гороху, з послідуочною заробкою їх у посівний шар ґрунту. Норма внесення кожного добрива складала 15 кг у фізичній вазі на 100 м². Досліди розміщувались після попередника пшениці озимої. Площа дослідних ділянок становила 100 м² в 3-х кратній повторності [250].

Для об'єктивного вивчення процесів росту, розвитку і формування продуктивності рослин ячменю ярого Сталкер у дослідах проведено спеціальні спостереження і дослідження.

1. Фенологічні спостереження за настанням основних фаз росту та розвитку рослин: сходи, кущення, вихід у трубку, колосіння, цвітіння, молочний стан, воскова і повна стиглість зерна. Початок кожної фази росту та розвитку встановлювали за настанням її у 10–15% рослин, повну – 75% і більше.

2. Візуальну оцінку стану посівів проведено протягом всього періоду вегетації. Звертали увагу на загальний стан рослин у посіві, відзначали ушкодження їх хворобами і шкідниками, враховували всі негативні фактори, які могли впливати на рослини протягом всього періоду вегетації.

3. Показник загальної кущистості визначено на початку фази виходу рослин в трубку на всіх варіантах досліду. На відібраних рослинних зразках проводили окремо для кожної проби підрахунки рослин і стебел. Коефіцієнт кущення визначено діленням загальної кількості стебел на кількість рослин у пробі.

4. Продуктивну кущистість визначено у фазі воскової (господарської) стиглості зерна та обчислено шляхом ділення загальної кількості нормально розвинутих продуктивних стебел на загальну кількість рослин у пробі.

5. Відбір проб на вологість ґрунту проведено ґрунтовим буром у трьох місцях по діагоналі ділянки в динаміці у посіві під рослинами ячменю ярого в основні фази їх росту і розвитку: перед сівбою (фонова), в період виходу в

трубку і повної стиглості зерна на глибину 1,0 м через кожні 10 см термостатно-ваговим методом.

6. Облік урожайності здійснено шляхом суцільного скошування і обмолоту зерна з усієї облікової площі кожної ділянки у фазі повної стиглості зерна комбайном «Sampo-500» та подальшого його зважування. Зерно з кожної ділянки зважували з точністю до 0,05 кг. В день збирання урожаю визначено вологість і засміченість зерна. Отримані дані перераховано на стандартну 14% вологість зерна та 100% чистоту.

7. Масу 1000 зерен визначено за двома наважками по 500 зерен, які зважували з точністю до 0,1 г і перераховували на масу 1000 зерен і обчислювали середню масу. Середню масу 1000 зерен приводили до стандартної вологості 14% (ДСТУ 4138-2002) [278].

Закладку і проведення дослідів вирощування гороху сорту Царевич виконано згідно методик польової справи Б. О. Доспехова [275] та державного сортовипробування [279]. Візуальний і вимірювально-ваговий методи використовували для фенологічних спостережень та для визначення біометричних показників формування врожаю; біохімічний – для встановлення хімічних властивостей ґрунту; статистичний – для встановлення достовірності отриманих результатів. Вегетаційні дослідження умовно поділено на етапи, наведені нижче.

1. Фенологічні спостереження. Під час вегетації відмічали наступні фенологічні фази: повних сходів, початку і повного цвітіння, утворення бобів, початку і господарської (збиральної) стиглості. Сходи гороху встановлювали за появи перших справжніх листків. Початок дозрівання реєстрували при пожовтінні 1–2 нижніх боба у 10–15% рослин, а господарську стиглість, коли на більшості рослин дозріло 60–70% бобів.

2. Визначення густоти проводили шляхом підрахунку кількості рослин на закріплених майданчиках площею 1 м², що їх виділяли по три на ділянках двох несуміжних повторень. Рослини підраховували двічі: після повної появи сходів та перед збиранням під час відбирання пробного снопа.

3. Висоту рослин визначено на початку бутонізації, цвітіння, утворення бобів та перед збиранням у двох несуміжних повтореннях мірною рейкою в 5 рівновіддалених місцях ділянки.

4. Збирання та облік врожаю – суцільний з облікової площі ділянок. Збирали горох у фазі господарської стиглості прямим комбайнуванням. Обмолочене зерно з кожної ділянки варіантів досліду зважували, відбирали середній зразок для визначення вологості. Зерно доводили до стандартної вологості та чистоти згідно ДСТУ 2240-93. Визначення вологості насіння проведено експрес-методом за допомогою вологоміра «Wile-55».

5. Аналіз снопового зразка. Снопові зразки гороху відбирали напередодні збирання з майданчиків, які були виділені для визначення густоти рослин. Під час аналізу визначено: кількість бобів на одну рослину – за 25 рослинами; кількість зерен у бобах – за 25 бобами; загальну кількість зерен з рослини; масу зерен з рослини, г.

6. Визначення маси 1000 зерен. Відбирали дві проби по 500 зерен та зважували з точністю до 0,01 г. Середню масу 1000 зерен перераховано на стандартну вологість 14%.

У дисертаційній роботі використано наступні методики дослідження:

- фотометричний метод (відновлення аскорбіною кислотою) визначення концентрації неорганічних фосфатів [280];

- рентген-флюоресцентний метод визначення складу біомінеральних добрив та золи активного мулу на предмет вмісту важких металів;

- фотометричний метод визначення вмісту смолистих речовин екстракцією петролейним ефіром [267];

- фотометричний метод визначення фенолів з 4-аміноантипірином [29];

- титриметричний метод визначення леткого та загального амоніаку за допомогою формальдегіду [281].

- фотоколориметричний метод визначення масової концентрації амоній-іонів з реактивом Неслера [282];

- гравіметричний метод визначення зважених (суспензованих) речовин [283];
- стандартні методики визначення вологості та зольності сировини.

У роботі використано сучасні прилади для визначення якості та аналізу рідких і твердих відходів, біомінеральних добрив, активного мулу та біогазу, саме: «Zetasizer Nano ZS» з оптикою неінвазивного зворотного розсіювання; портативний оксиметр «Sension™6»; нітрат-аналізатор «pX -150 МИ»; аналізатор складу біогазу «Біогаз-5000»; аналізатор якості мінеральної частини біомінеральних добрив «Elvax-mini»; світловий мікроскоп «ЛОМО Мікмед-1».

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ З ОДЕРЖАННЯМ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

3.1 Одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив з міських рідких відходів та ущільнення активного мулу

Для одержання компонентів біомінеральних добрив та визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, що є однією із задач дисертаційної роботи, обрано господарсько-побутові МРВ, що піддавалися реагентній та адсорбційній обробці.

Для вирішення поставлених завдань, експериментальні дослідження розділено на два етапи. Перший етап присвячений дослідженню та оптимізації процесу вилучення фосфатів з низькоконцентрованих МРВ. На другому етапі проведено дослідження із вивчення впливу аноксидних умов на біохімічну активність рециркуляційного активного мулу по відношенню до фосфатів; виявлення закономірностей процесу дефосфатизації стічної рідини мікроорганізмами АМ, а також вплив дефосфатизованого і магнітно-активованого АМ на ефективність біохімічної переробки відходів. Для переробки низькоконцентрованих МРВ використано шлам виробництва кальцієвої селітри, хімічний склад якого наведено в табл. 3.1 [19, 262–264].

Таблиця 3.1 – Хімічний склад шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, (% мас.)

Показники	Значення
1. Вологість, %	39,6
2. рН водної витяжки	9,0
3. Кальцій нітрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, %	75,4
4. Вміст (у перерахунку на оксиди), %	
Al_2O_3	2,59
Fe_2O_3	2,39
CaO	27,9
K_2O	0,55
SiO_2	8,44

Шлам має вологість 39,6%, рН водної витяжки 9. Досліджено можливість зниження вмісту фосфатів при додаванні у рідкі відходи шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Для досліджень використано МРВ з вихідним вмістом фосфатів $21,25 \text{ мг/дм}^3$ [254]. Шлам у своєму складі містить сполуки (в перерахунку на оксиди): Al_2O_3 (2,59%), Fe_2O_3 (2,39%) та CaO (25,79%), які, взаємодіючи з розчиненими фосфатами, утворюють осади у вигляді AlPO_4 , FePO_4 та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ [264]. На рис. 3.1 показано залежність концентрації фосфатів від дози шламу при тривалості обробки 2 год [19].

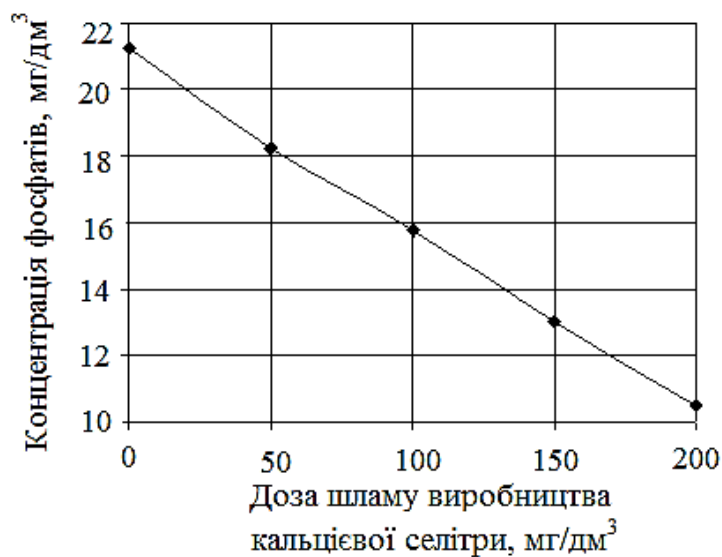


Рисунок 3.1 – Залежність концентрації фосфатів від дози шламу виробництва кальцієвої селітри при тривалості обробки 2 год

З результатів досліджень, відображених на рис. 3.1 видно, що при внесенні у рідкі відходи шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ зниження фосфатів у порівнянні з контрольним зразком по закінченню 2 год при дозі шламу 100 мг/дм^3 відбулось на 25,8% (з $21,25 \text{ мг/дм}^3$ до $15,75 \text{ мг/дм}^3$), при 200 мг/дм^3 – на 50,5% (з $21,25$ до $10,5 \text{ мг/дм}^3$).

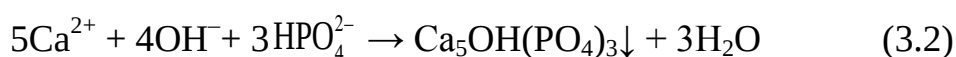
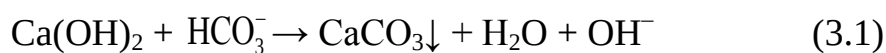
Хімія фосфатів у водних розчинах доволі складна. В залежності від рН і концентрації фосфоровмісних розчинів характерними є процеси гідролізу існування деяких мономерних іонних форм. В кислих розчинах

переважаючими формами є недисоційована H_3PO_4 та у вигляді іонів H_2PO_4^- . Іони PO_4^{3-} переважають у лужних розчинах [284].

Розчинні фосфати реагують з іонами металу і утворюють солі фосфатів, які потім ефективно вилучаються осадженням або фільтрацією [284].

Іони фосфатів випадають у осад разом з гідроксидами металів і переходять у інші складні продукти, які утворюються в результаті реакції з водою. Вони також можуть адсорбуватися на пластівцях гідроксидів та інших осадів і, таким чином, видаляються з МРВ [284].

При внесенні у рідкі відходи шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ протікають наступні реакції [285, 286]:



При обробці МРВ утворюється трикальційфосфат і гідроксоапатит, що випадають у осад, а частина сполук Фосфору, зокрема поліфосфати, сорбуються на його поверхні [285].

Кальцій гідроксид реагує з іонами бікарбонату, які містяться у МРВ. В результаті взаємодії утворюється кальцій карбонат. Крім того, кальцій гідроксид вступає в реакцію з фосфатами. У той час як ортофосфат, взаємодіючи з іонами Кальцію, осідає, утворюючи гідроксоапатит, поліфосфати вилучаються методом адсорбції на частинках гідроксоапатиту, які утворюються раніше. Розчинність гідроксоапатиту швидко зменшується, а ефективність видалення Фосфору поліпшується при збільшенні рН. Майже весь ортофосфат випадає в осад при величині рН вище 9,5. При рН менше 9,5, Фосфор адсорбується на кальцій карбонаті [286].

Осад після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри використано як сировину для одержання біомінерального добрива.

При застосуванні активного мулу як компоненту біомінерального добрива, його необхідно попередньо ущільнювати для зменшення вологості.

Проведений балансовий розрахунок технологічної схеми очисних споруд потужністю 11800 м³/добу показав, що об'єм надлишкового активного мулу, який скидається на мулові майданчики становить 245 м³/добу; об'єм активного мулу, що повертається в аеротенк 4180 м³/добу.

Початкова вологість активного мулу становила 98%. В якості реагенту використовували шлам виробництва кальцієвої селітри.

Результати експериментального дослідження відображає рис. 3.2 [248].

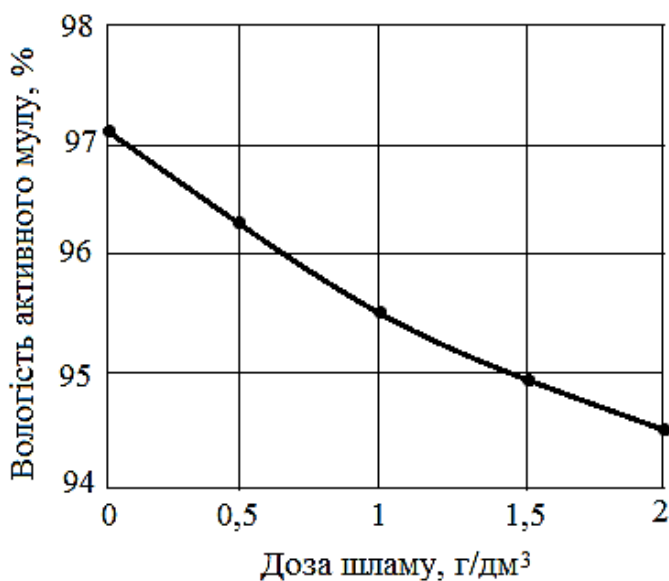
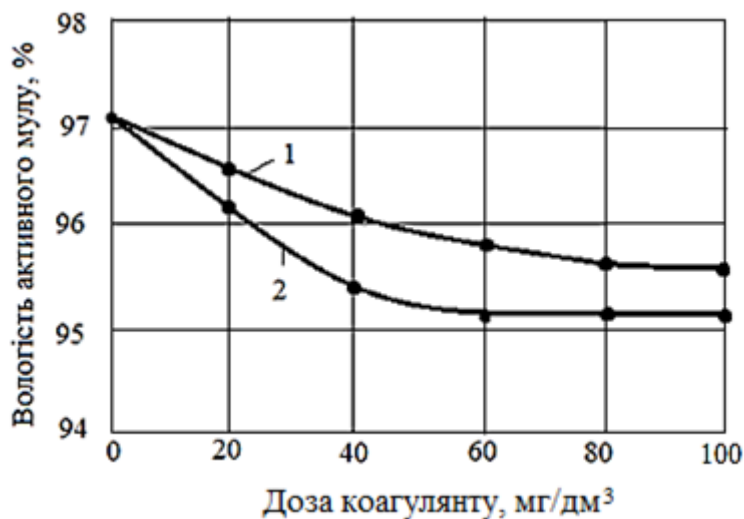


Рисунок 3.2 – Залежність залишкової вологості активного мулу від дози шламу виробництва кальцієвої селітри при часі контактування 30 хв

Встановлено, що шлам виробництва кальцієвої позитивно впливає на процес ущільнення активного мулу, а саме: при дозі шламу 0,5–2 г/дм³ вологість АМ зменшується до показника 96,3–94,5 % відповідно в порівнянні з відстоюванням без добавки шламу – 97,2 %.

В експериментальних дослідженнях для ущільнення активного мулу використано також класичні коагулянти – алюміній гідроксохлорид та ферум(III) хлорид (рис. 3.3) [274].



1 – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$; 2 – FeCl_3

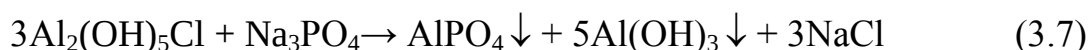
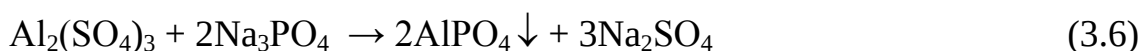
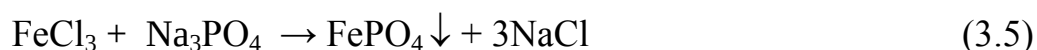
Рисунок 3.3 – Залежність залишкової вологості активного мулу від дози коагулянтів при тривалості процесу 30 хв

Дані, наведені на рис. 3.3 свідчать про те, що найбільш ефективним коагулянтом для ущільнення осадів стічних вод є FeCl_3 дозою 60 мг/дм³ при часі контактування 30 хв, вологість активного мулу знижується до показника 95,2%, без добавки коагулянтів вологість активного мулу складає 97,2% [274].

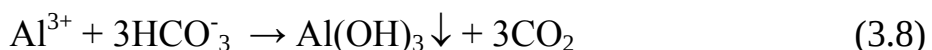
Разом з ущільненням дані коагулянти вилучають аніони PO_4^{3-} з води і тим самим відбувається підвищення складової фосфатів у осадах, що в кінцевому рахунку позитивно впливає на якість біомінеральних добрив. Виходячи із результатів експериментальних досліджень, рекомендовано обробляти надлишковий активний мул перед подачею до мулоущільнювача ферум(III) хлоридом дозою 60 мг/дм³. Така технологічна операція призведе до зменшення вологості осадів стічних вод, які використано як сировину для одержання біомінеральних добрив та дозволить підвищити загальний вміст Фосфору у добриві [274]. Окрім того, при внесенні сполук Феруму у біохімічні реактори можливим є осадження токсичного гідроген сульфід у вигляді нетоксичного ферум сульфід [167].

На наступному етапі експериментальних досліджень встановлено закономірності процесу коагуляції МРВ сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.) та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ при дозі реагентів 30 мг/дм^3 в інтервалі температур 281–303 К для одержання фосфоровмісної добавки до основної сировини у вигляді осадів після реагентної обробки [287].

Хімічні реакції процесу вилучення фосфатів вказаними реагентами наступні [47]:



Іони металів, що не прореагували з розчинними фосфатами утворюють гідроксиди і металоорганічні комплекси [288]:



Результати експериментів представлено у табл. 3.2 [258, 287].

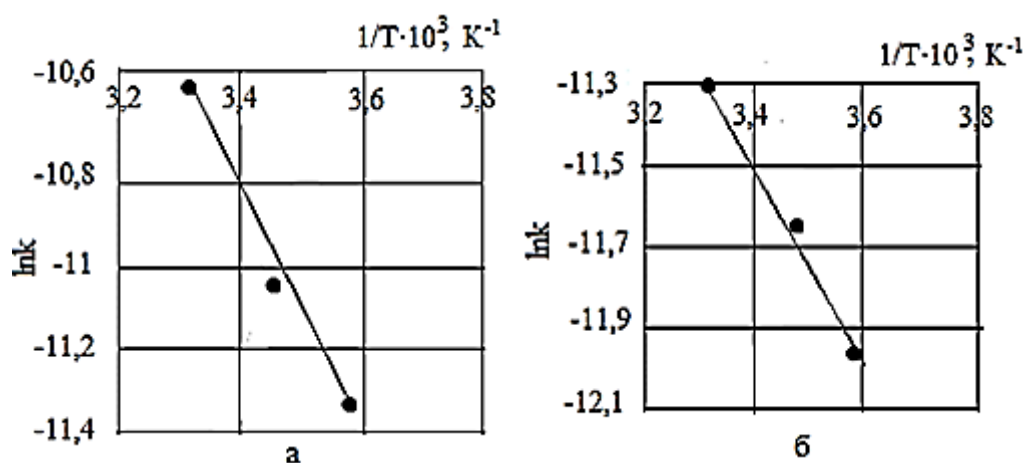
Таблиця 3.2 – Залежність концентрації фосфатів від тривалості процесу коагуляції при різних температурних режимах

Коагулянт	Температура, К	Залишковий вміст фосфатів, мг/дм^3		
$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$	281	6,50	6,00	4,00
	291	6,50	3,00	1,75
	303	6,50	2,25	0,25
$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	281	6,50	5,25	4,75
	291	6,50	3,75	3,00
	303	6,50	3,25	2,25
Тривалість процесу коагуляції, хв		0	30	60

Суміш алюміній сульфату та ферум(III) хлориду видаляє фосфати найбільш повно у порівнянні з $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ при усіх температурних режимах [287]. Застосування водного розчину коагулянтів $[\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ при

масовому співвідношенні 1:1 є найбільш обґрунтованим і доцільним, адже такий розчин є нечутливим до змін температури і рН, тому може застосовуватись для обробки вод найрізноманітнішого складу. Пластівці, що утворюються при використанні розчину $[\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ осаджуються рівномірно і у відстійниках досягається високий ступінь освітлення. Застосування змішаного коагулянту призводить до економії $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ взимку до 60–65% [287].

Залежність логарифму константи швидкості реакції осадження фосфатів від $1/T$ в інтервалі температур 281–303 К показано на рис. 3.4.



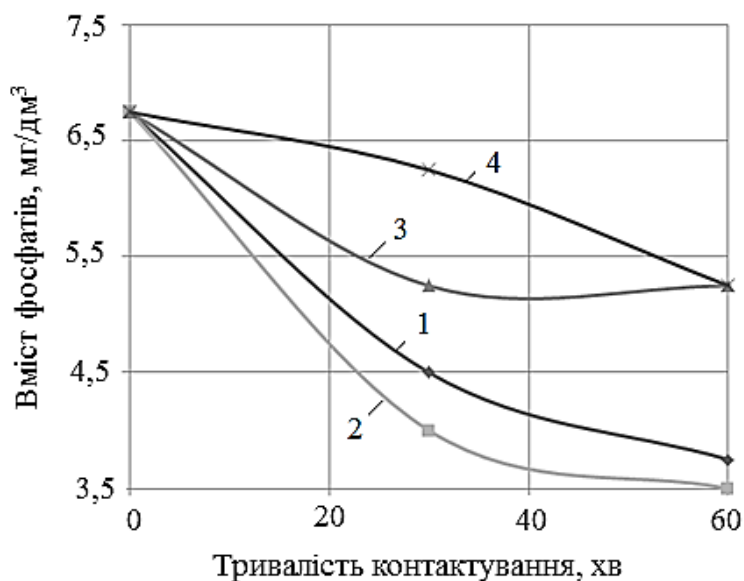
а – суміш $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$ (1:1 мас.); б – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$;

Рисунок 3.4 – Залежність логарифму константи швидкості реакції осадження фосфатів від $1/T$ в інтервалі температур 281–303 К

Експериментально встановлено порядок кожної з реакцій, який є близькими до 1. Отримано наступні значення енергії активації: суміш $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.) – 7,48 кДж/моль; $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – 6,97 кДж/моль. Величина енергії активації свідчить про дифузійний характер процесу видалення фосфатів [258].

Для одержання фосфатної складової біомінерального добрива шляхом адсорбційного вилучення фосфатів з МРВ і переведення їх у осад випробувано наступні адсорбенти: бентоніт, цеоліт, ПА на основі СЛ та КВ. Об'єктом дослідження обрано МРВ з початковим вмістом фосфатів 6,75 мг/дм³ [255, 256].

На рис. 3.5 представлено залежність вмісту фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм^3 [255].



1 – бентоніт; 2 – цеоліт; 3 – ПА на основі СЛ; 4 – ПА на основі КВ

Рисунок 3.5 – Залежність вмісту фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм^3

Під час проведення експерименту виявлено, що через 30 хв взаємодії вміст фосфатів знижено до $4,5 \text{ мг/дм}^3$ при застосуванні бентоніту; цеоліту – 4 мг/дм^3 ; ПА на основі СЛ – $5,25 \text{ мг/дм}^3$; ПА на основі КВ – $6,25 \text{ мг/дм}^3$. При збільшенні часу контактування рідких відходів з адсорбентами до 60 хв, концентрація фосфатів із застосуванням бентоніту знижується до $3,75 \text{ мг/дм}^3$; цеоліту – $3,5 \text{ мг/дм}^3$; ПА на основі СЛ та КВ – $5,25 \text{ мг/дм}^3$ та $5,25 \text{ мг/дм}^3$ відповідно [255].

Використання цеоліту для переробки МРВ у кількості 2 г/дм^3 призводить до доведення вмісту фосфатів до гранично допустимих норм України ($3,5 \text{ мг/дм}^3$).

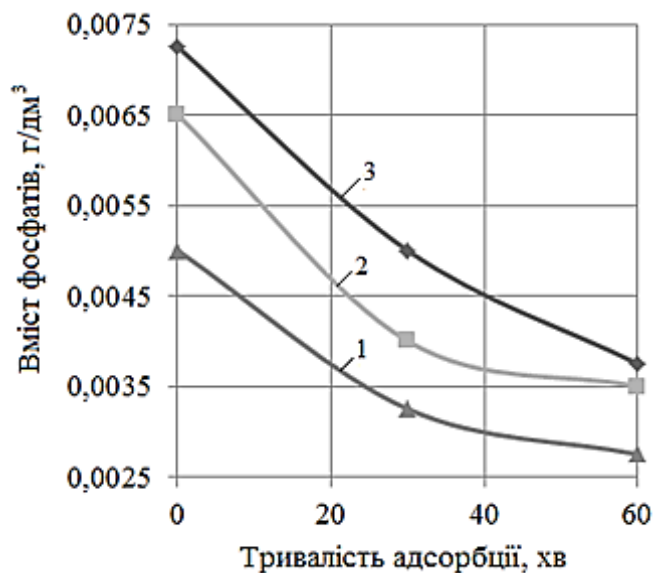
Для побудови ізотерми адсорбції фосфатів на поверхні цеолітової глини досліджено вплив дози адсорбенту 2 г/дм^3 на залишковий вміст фосфатів через 60 хв контактування. В ході проведення експериментального дослідження оброблено стоки з вмістом фосфатів $0,005$, $0,0065$ та $0,00725 \text{ г/дм}^3$. Результати експериментального дослідження процесу вилучення

фосфатів з МРВ цеолітовою глиною дозою 2 г/дм^3 і часі контактування 60 хв наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати експериментального дослідження процесу вилучення фосфатів з МРВ цеолітовою глиною дозою 2 г/дм^3 і часі контактування 60 хв

C_0 , г/дм^3	C_0 моль/дм^3	C г/дм^3	C моль/дм^3	$C_0 - C$, моль/дм^3	Γ , моль/г
0,00725	0,00004420	0,00375	0,00002287	0,00002133	0,00001067
0,0065	0,00003963	0,0035	0,00002134	0,00001829	0,000009145
0,005	0,00003049	0,00275	0,00001676	0,00001373	0,000006865

Кінетичні криві процесу вилучення фосфатів в залежності від вихідного вмісту (г/дм^3) цеолітовою глиною дозою 2 г/дм^3 показано на рис. 3.6.



1 – $0,05 \text{ г/дм}^3$; 2 – $0,0065 \text{ г/дм}^3$; 3 – $0,00725 \text{ г/дм}^3$

Рисунок 3.6 – Кінетичні криві процесу вилучення фосфатів в залежності від вихідного вмісту (г/дм^3) цеолітовою глиною дозою 2 г/дм^3

Ізотерма адсорбції фосфатів з МРВ цеолітовою глиною представлена на рис. 3.7.

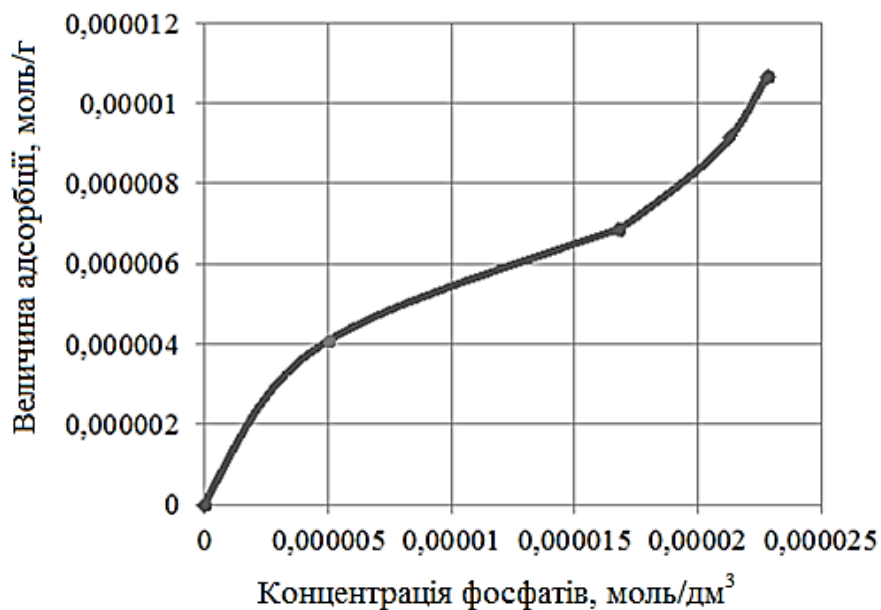
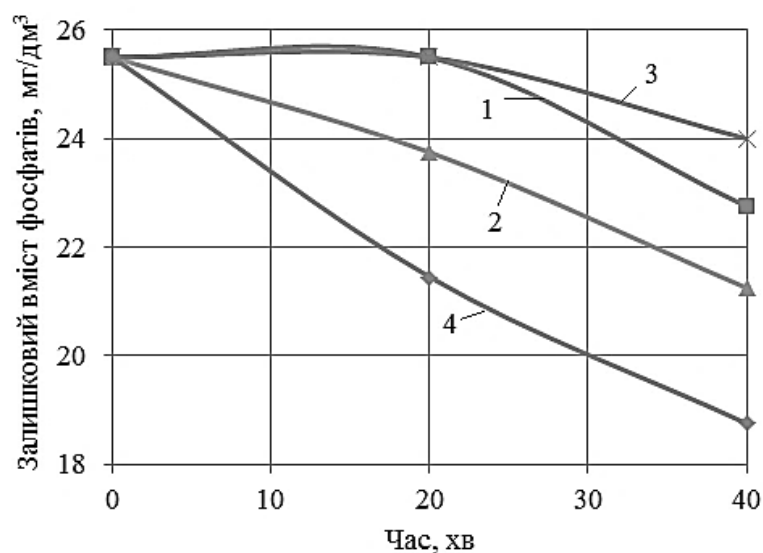


Рисунок 3.7 – Ізотерма адсорбції фосфатів з МРВ на поверхні цеолітової глини

Даний тип ізотерми вказує на полімолекулярну адсорбцію на непористих або макропористих адсорбентах [256, 289]. Проте не вирішеним залишається питання подальшого використання осаду після обробки МРВ цеолітовою глиною. Задля отримання поживної для рослин сировини для одержання біомінерального добрива, більш цікавим здається використання осаду після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ. Подальші дослідження проводили саме з цим природним адсорбентом [255].

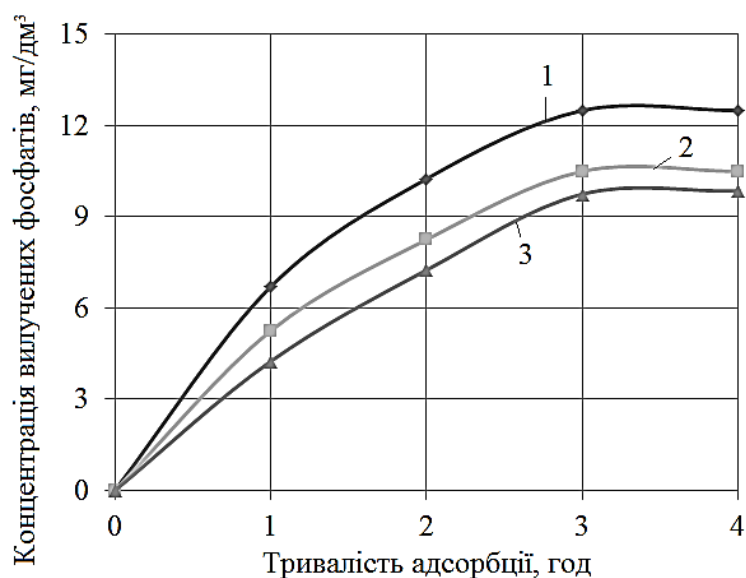
Для досліджень використовували рідкі фосфоровмісні стоки з вихідним вмістом фосфатів $25,5 \text{ мг/дм}^3$ [290]. МРВ обробляли наступними природними сорбентами: СЛ [291]; активованим вугіллям; ПА на основі КВ; деревинною стружкою [290]. За отриманими результатами побудували графік залежності концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм^3 (рис. 3.8) [290]. Найефективнішим виявився адсорбент на основі СЛ, при використанні якого концентрація фосфатів знизилася з $25,5 \text{ мг/дм}^3$ до $18,75 \text{ мг/дм}^3$ після 40 хв адсорбційної переробки.



1 – ПА на основі КВ; 2 – активоване вугілля; 3 – деревинна стружка;
4 – ПА на основі СЛ

Рисунок 3.8 – Залежність концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм^3

Встановлено кінетичну залежність кількості вилучених фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ від тривалості адсорбції в інтервалі дози сорбенту $2,5\text{--}10 \text{ г/дм}^3$. Для експериментальних досліджень використовували МРВ з вихідним вмістом фосфатів $21,25 \text{ мг/дм}^3$. Результати експериментального дослідження представлено на рис. 3.9 [261].



доза адсорбенту, г/дм^3 : 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10

Рисунок 3.9 – Залежність кількості вилучених фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ від тривалості адсорбції

З рис. 3.9 можемо спостерігати, що найбільше вилучення фосфатів 12,5 мг/дм³ з МРВ відбулося при дозі адсорбенту 10 г/дм³, оптимальною тривалістю процесу є 3 год [261]. Осад після вилучення фосфатів ПА на основі СЛ використано у подальших дослідженнях як сировину для одержання біомінерального добрива марки Б [256]. Для визначення питомої поверхні ПА на основі СЛ використаємо результати експериментальних досліджень, наведених у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Вихідні дані для побудови лінеаризованої ізотерми Ленгмюра для дози ПА адсорбенту на основі СЛ 10 г/дм³ та тривалості адсорбції 3 год

Вихідна концентрація фосфатів, C_0		Залишкова концентрація фосфатів, C		$(C_0 - C)_3$ моль/дм ³	Величина адсорбції Γ , моль/г	C/Γ г/дм ³
г/дм ³	моль/дм ³	г/дм ³	моль/дм ³			
0,0220	0,000134	0,00900	0,0000547	0,0000793	0,00000793	6,89
0,01575	0,002788	0,00325	0,0000170	0,0000762	0,00000762	2,23
0,0135	0,000082	0,00125	0,0000076	0,0000744	0,00000744	1,02
0,0105	0,000064	0,000984	0,000006	0,000058	0,0000058	1,03
0,008	0,000049	0,001148	0,000007	0,000042	0,0000042	1,66

Ізотерма адсорбції фосфатів на поверхні ПА на основі СЛ представлена на рис. 3.10.

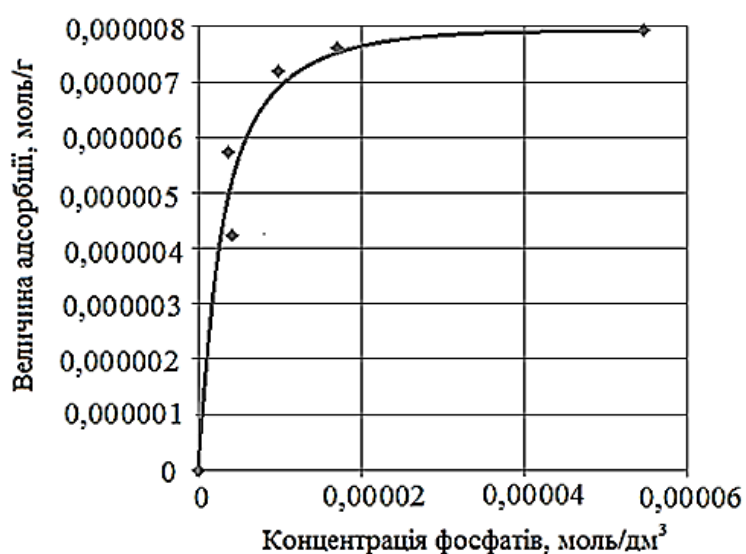


Рисунок 3.10 – Ізотерма адсорбції фосфатів на поверхні ПА на основі СЛ

Лінеаризована ізотерма адсорбції фосфатів на поверхні ПА на основі СЛ показана на рис. 3.11.

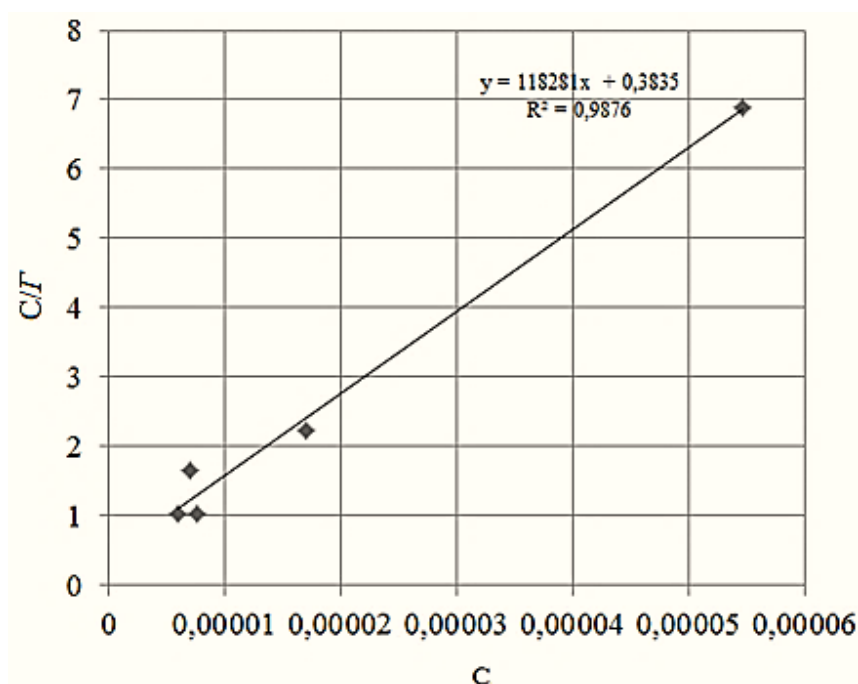


Рисунок 3.11 – Лінеаризована ізотерма адсорбції фосфатів на поверхні ПА на основі СЛ

В результаті аналізу лінеаризованої ізотерми виявлено, що граничне значення адсорбції становить $6,66 \cdot 10^{-5}$ моль/г. На основі розрахунків визначено питому поверхню ПА на основі СЛ, яка становить $75,45 \text{ м}^2/\text{г}$ при радіусі молекули фосфатів $7,74 \text{ \AA}$ та ємності адсорбційного моношару $6,66 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

В основу наступних досліджень закладено гіпотезу, що під час перебування АМ без доступу кисню виникає гіпоксія, що в кінцевому рахунку призводить до вивільнення біогенних елементів у водну фазу. Динаміка зміни вмісту фосфатів у водній фазі від тривалості знаходження активного мулу в аноксидних умовах наведено на рис. 3.12.

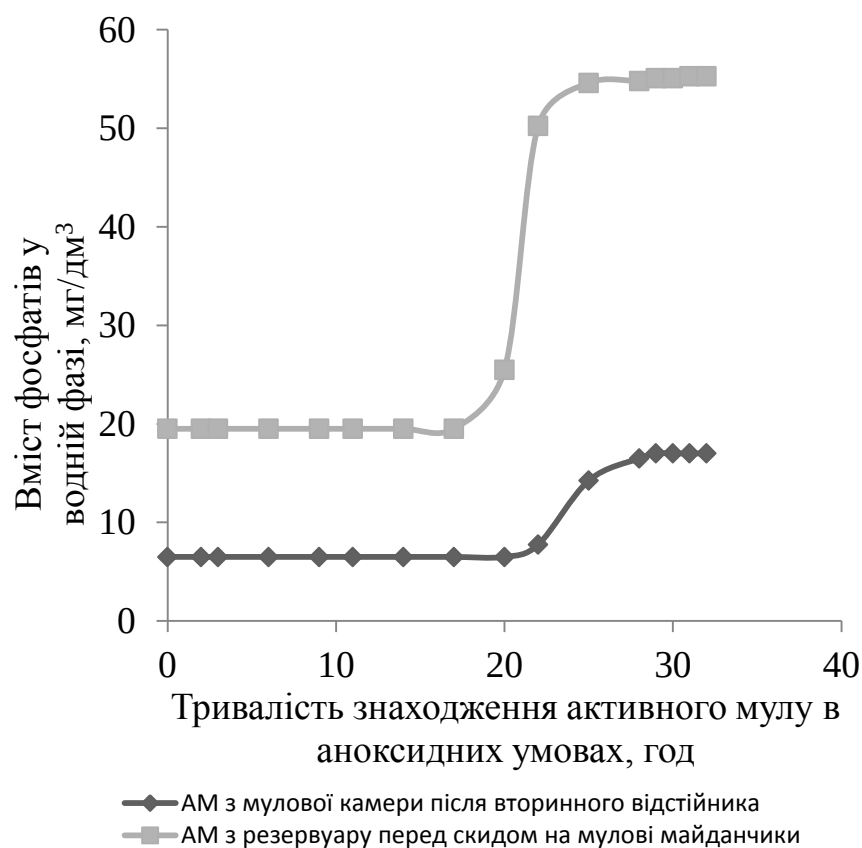


Рисунок 3.12 – Динаміка зміни вмісту фосфатів у водній фазі від тривалості знаходження активного мулу в аноксидних умовах

Дослідження показали, що процес дефосфатизації суміші АМ після вторинного відстійника протікає за тими ж закономірностями, що і з резервуара, тобто в період до 20 год аноксидного режиму вміст фосфатів у водній фазі залишається постійним, а починаючи з 22 до 28 год починає різко збільшуватися з 6,5 до 17 мг/дм³ та з 19,5 до 55,28 мг/дм³. Піддавати дефосфатизації АМ з резервуару після вторинного перед скидом на мулові майданчики є більш доцільним, як з точки зору подальшої реагентно-адсорбційної обробки МРВ з максимальним вмістом фосфатів, так і з метою підвищення екологічної безпеки навколишнього середовища поблизу мулових карт за рахунок безпечного скиду мулових вод і попередження евтрофікації водойм. Разом з фосфатами відслідковували вміст нітратів у водній фазі під час витримки АМ в аноксидному режимі (рис. 3.13).

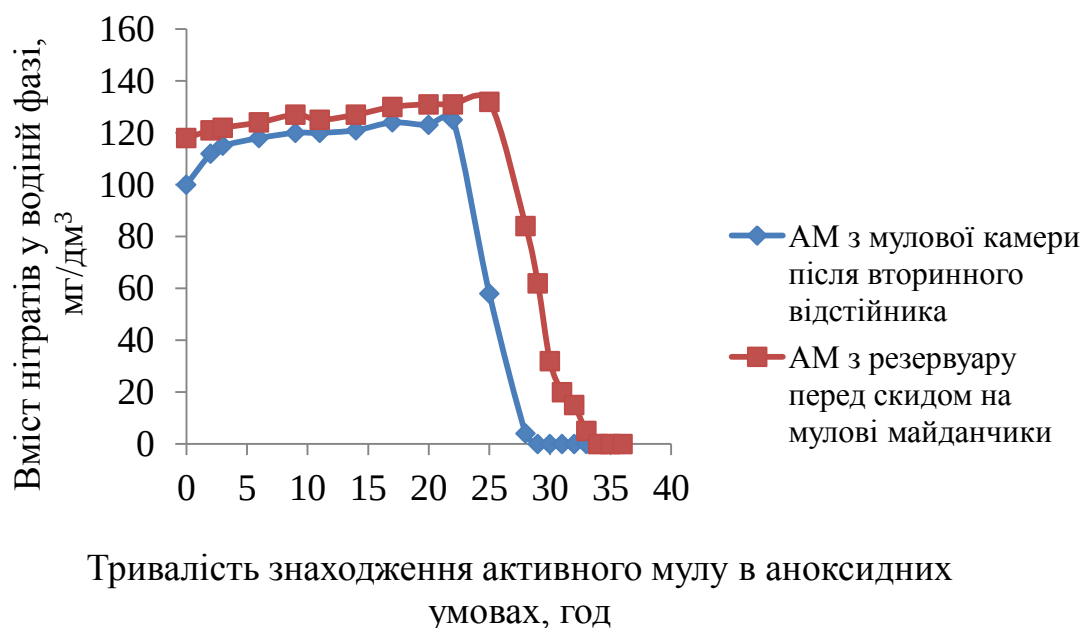


Рисунок 3.13 – Динаміка зміни вмісту нітратів у водній фазі тривалості знаходження активного мулу в аноксидних умовах

Встановлено, що зростаюче виділення нітратів з АМ у водну фазу відбувається у період до 22 год при обробці АМ з мулової камери; у випадку витримки АМ з резервуару до 25 год, потім концентрація нітратів починає спадати і на 29 год та 34 год відповідно досягає повної відсутності. Даний факт пояснено наступним чином. АМ під час гіпоксії виділяє нітрати у водну фазу, потім починає живитися киснем нітратів, що дозволяє констатувати поглиблення процесу нітрифікації і появу денітрифікації, а саме біохімічного перетворення нітратів до нітритів та вільного Нітрогену, який в кінцевому рахунку виділяється у атмосферу.

До 2007 року біологічні очисні споруди м. Кам'янського справлялися з очищенням від сполук Фосфору. Проте з інтенсивним використанням населенням фосфатовмісних миючих засобів, складова Фосфору у вихідних МРВ значно підвищилась. За офіційними даними КП ДМР «Міськводоканал» у 2018 році концентрація фосфатів у вихідних МРВ в середньому становила 16,28 мг/дм³, а ефект біологічної очистки досягав 41,2%, дозволяючи знижувати вміст сполук Фосфору до 9,57 мг/дм³. Це пов'язано з тим, що штами, здатні до накопичення надлишкових концентрацій Фосфору, за

рахунок замкнутого біогенного циклу, який існує на очисних спорудах, поступають в аеробні зони технологічної схеми, вже маючи збільшені кількості фосфатів у клітинах. Як показано на рис. 3.12 мулова вода у аноксидному режимі збагачується Фосфором, а активний мул навпаки звільняється нього.

В основу подальших досліджень закладено ідею, що звільнений від сполук Фосфору АМ при поверненні у біохімічний режим зі свіжою стічною рідиною в присутності розчиненого кисню буде активно поглинати Фосфор, тим самим підвищуючи ефективність його біохімічного вилучення. Процес вилучення фосфатів біохімічним методом інтенсифіковано за рахунок попередньої магнітної активації дефосфатизованого АМ.

Магнітна обробка водних систем, збагачених біоценозом, інтенсивно розвивається, незважаючи на слабку розробку теоретичних основ. Електромагнітні поля невисокою напруженості діють на водні системи протягом часток секунди, а фізико-хімічні реакції і процеси, викликані цим впливом протікають вже після обробки [292].

Експерименти проводили при напрузі 2,5 В та напруженості магнітного поля 500 Е. Тривалість магнітної активації становила 1 год. Залежність залишкової концентрації фосфатів у МРВ від тривалості біохімічної переробки та АМ, що використовувався, наведено на рис. 3.14.

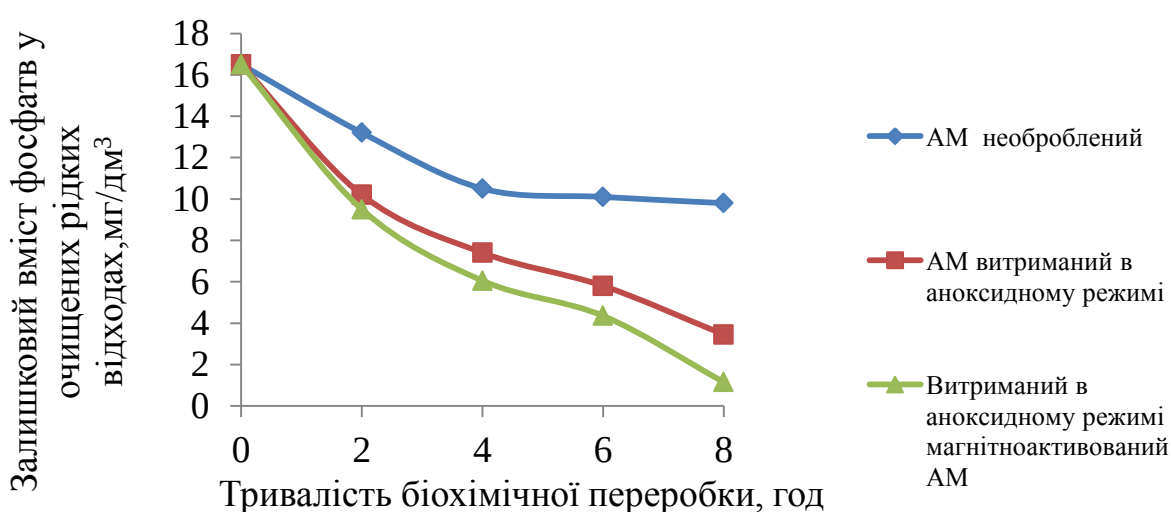


Рисунок 3.14 – Залежність залишкової концентрації фосфатів у МРВ від тривалості біохімічної переробки

Встановлено, що вплив фізичних полів сприяє підвищенню ефекту біохімічної переробки МРВ, вміст Фосфору знижується з 16,5 до 1,15 мг/дм³, ефективність біохімічного вилучення становить 93% і задовольняє вимогам ГДК (3,5 мг/дм³). Електромагнітна обробка мулової суміші, викликаючи активацію ферментативної системи, сприяє збільшенню кількості споживаного Фосфору на внутрішньоклітинний синтез. Ефективність очищення МРВ від фосфатів при використанні АМ, витриманого в аноксидному режимі складає 79%, концентрація фосфатів теж знижується до нормативних вимог. Експериментальні дані, представлені на рис. 3.14, свідчать про незначне зниження фосфатів по відношенню до вихідної концентрації тільки у пробі зі звичайним аеробним мулом.

Результати досліджень, наведені на рис. 3.14, дозволяють рекомендувати метод аноксидної дефосфатації АМ з наступною магнітною активацією на практиці.

Відповідно до поставленої задачі дисертаційної роботи для одержання компоненту біомінеральних добрив з МРВ дослідили вплив добавки шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, суміші $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ та ПА на основі СЛ на ефективність вилучення фосфатів з водної фази АМ після аноксидного режиму, вміст яких становив 55,28 мг/дм³. Результати дослідження представлені на рис. 3.15, 3.16 та 3.17 відповідно.

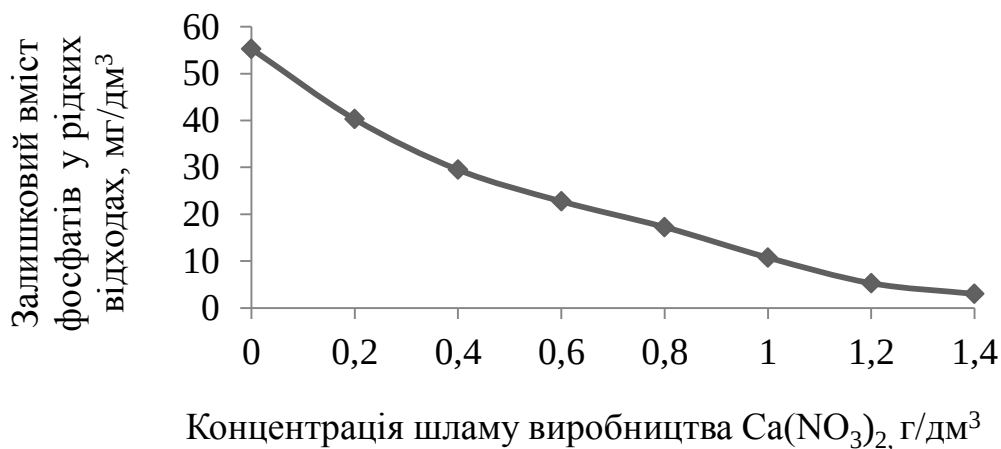


Рисунок 3.15 – Залежність залишкового вмісту фосфатів від концентрації шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ тривалістю 2 год

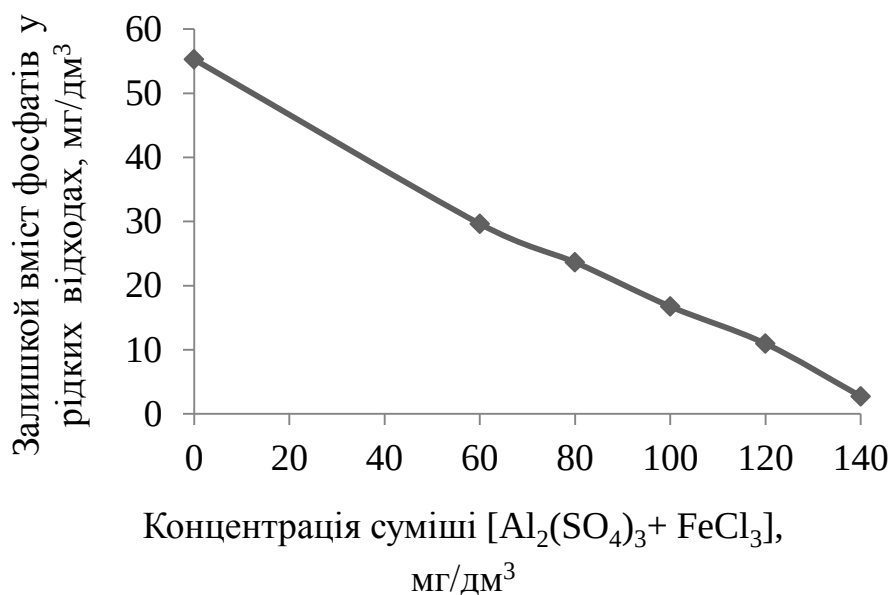


Рисунок 3.16 – Залежність залишкового вмісту фосфатів від концентрації суміші $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$ тривалістю 2 год

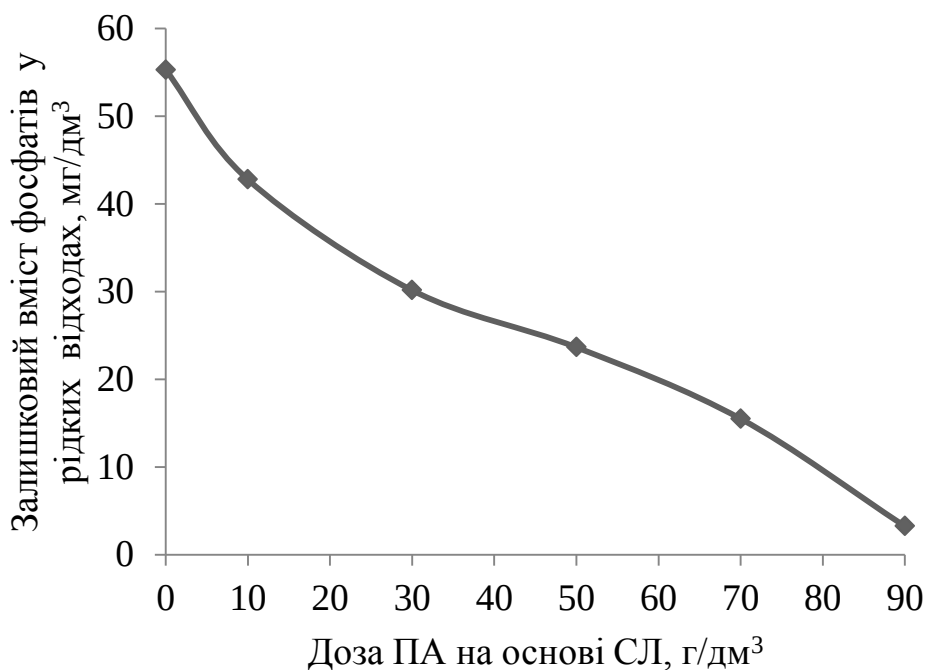


Рисунок 3.17 – Залежність залишкового вмісту фосфатів від дози ПА на основі СЛ тривалістю 2 год

Результати дослідження дозволили виявити високу (93,7–95%) ефективність видалення фосфатів з МРВ і забезпечення ГДК (3,5 мг/дм³) при внесенні 1,4 г/дм³ шламу виробництва $Ca(NO_3)_2$ ($C_{зал.} = 3$ мг/дм³), 140 мг/дм³ суміші ($C_{зал.} = 2,75$ мг/дм³) та 90 г/дм³ ПА на основі СЛ ($C_{зал.} = 3,25$ мг/дм³).

Виходячи із результатів експериментальних досліджень, наведених на рис. 3.15–3.17 на практиці, як фосфоровмісну сировину для одержання біомінерального добрива марки А використано осад після вилучення фосфатів з МРВ шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; марки Б – фосфатовмісний осад після обробки МРВ ПА на основі СЛ; В та Г – продукт переробки МРВ сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$.

3.2 Дослідження та інтенсифікація процесу одержання біомінерального добрива із використанням диспергування

Під інтенсифікацією звичайно розуміють скорочення часу технологічної операції [293]. Згідно сучасних уявлень [293] для інтенсифікації процесів в хімічній технології відповідно треба збільшити різницю потенціалів, кінетичні коефіцієнти (константи), поверхню контакту фаз. Одним з методів збільшення поверхні контакту фаз є диспергування.

Диспергування – це тонке подрібнення твердих тіл і рідин в довікллі, що призводить до утворення дисперсних систем: суспензій та емульсій. Під час диспергування збільшуватиметься поверхня контакту між речовинами, що взаємодіють і за рахунок цього підвищуватиметься швидкість анаеробного процесу. Однією із задач дисертаційної роботи є дослідження стадії диспергування і її впливу на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів.

В дослідженнях основа увага приділялась визначенню впливу інтенсивності гомогенізації на розмір часток сировини та швидкість біохімічної переробки відходів, яку прослідковували за об'ємом виділення біогазу як супровідного продукту даного процесу [247, 248, 294–299].

У якості N,P,K,Ca-вмісної сировини використовували рослинні відходи, ущільнений активний мул та осад після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Експерименти проводилися у мезофільному режимі біохімічної переробки при температурі

306 К. Вихідні компоненти, які перероблялися у рідке біомінеральне добриво надано у табл. 3.5 [248].

Таблиця 3.5 – Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор одержання біомінерального добрива

Компонент	Вміст, % мас.
$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10,0
Ущільнений шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ активний мул	38,0
Рослинні відходи	52,0
Всього	100,0

Відомо, що при внесенні кальцієвмісних сполук в розчин активного мулу спостерігається підвищення значення рН. Метаноутворюючий субстрат краще всього прилаштований до існування в нейтральних або лужних умовах. Для стабілізації метаболічної активності метанового субстрату на постійному рівні необхідно підтримувати показник рН не нижче 6,5 [242].

Попереднє диспергування сировини необхідне для підвищення швидкості процесу одержання біомінерального добрива шляхом біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та зменшення тривалості перебування сировини у біореакторі.

На рис. 3.18 показано вплив гідродинамічного режиму перемішування при попередній 30-кратній обробці центробіжним диспергатором на вихід біогазу протягом 28 діб анаеробної переробки відходів при температурі 306 К. Кратність обробки – 30 циклів, обрано на основі аналізу власних попередніх експериментальних даних.

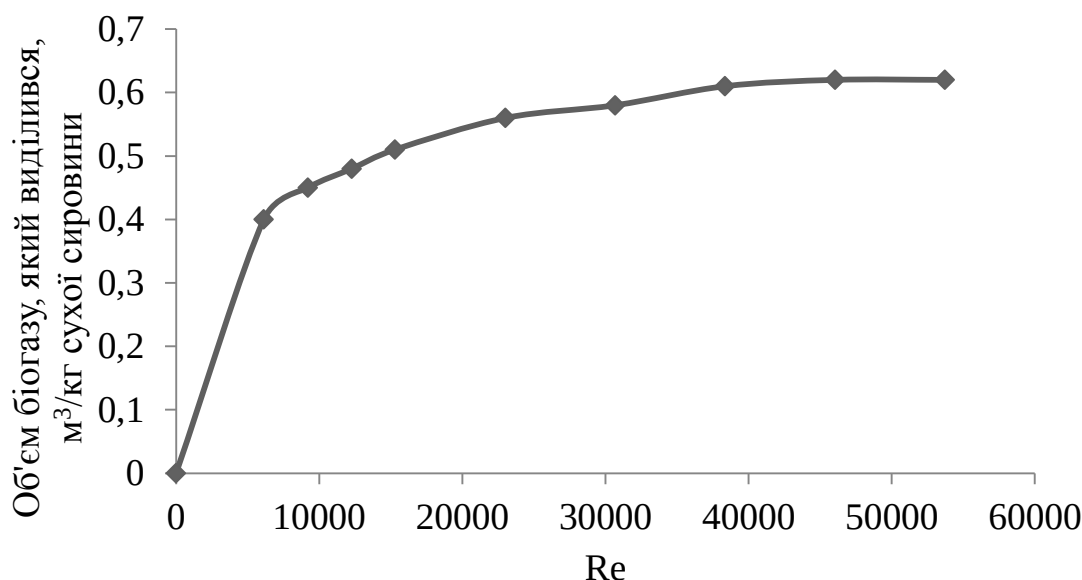


Рисунок 3.18 – Вплив гідродинамічного режиму перемішування при 30-кратній обробці $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ущільненого активного мулу та рослинних відходів на вихід біогазу протягом 28 діб анаеробної переробки при температурі 306 К

Встановлено, що максимальний вплив на динаміку виділення біогазу чинить підвищення інтенсивності диспергування при $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$ (50 c^{-1}), вихід біогазу становить $0,62 \text{ м}^3/\text{кг}$ сухої сировини. Відхилення від цього показника призводить до зменшення виходу біогазу.

Для виявлення основних закономірностей, які характеризують диспергування сировини, можливості моделювання процесу вивчено вплив інтенсивності гомогенізації на розмір часток сировини в інтервалі обробки $\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$ – $4,6 \cdot 10^4$. Встановлено, що збільшення інтенсивності гідродинамічної обробки сировини з $\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$ до $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$ призводить до зменшення розміру часток N,P,K,Ca-відходів з 50,7 до 16,04 мкм.

На основі експериментальних досліджень обрано технологічно доцільний режим гідродинамічної обробки при $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$ (50 c^{-1}). Попередні результати дають можливість побудувати залежність розміру часток сировини від гідродинамічного режиму перемішування (рис. 3.19).

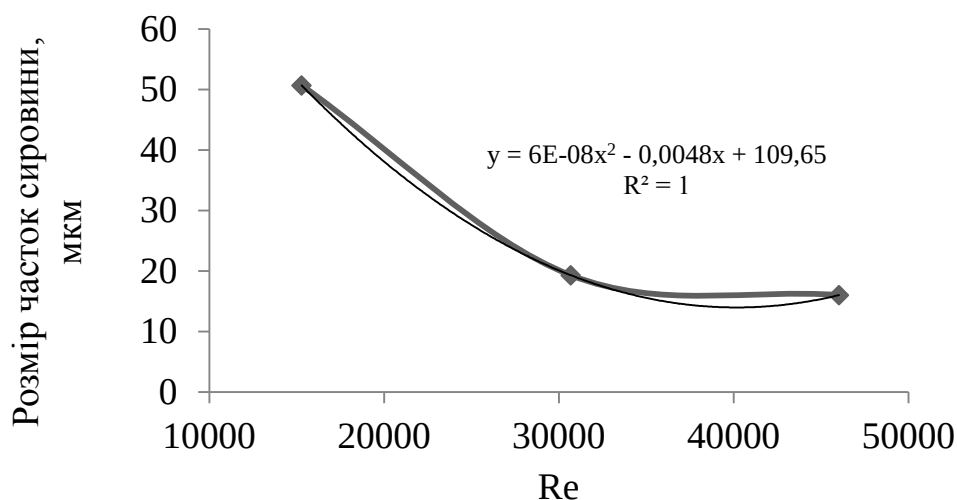


Рисунок 3.19 – Залежність розміру часток сировини від гідродинамічного режиму перемішування

Як видно з рис. 3.19 збільшення числа обертів ротора диспергатора позитивно впливає на ступінь подрібнення N,P,K,Ca-відходів до розміру 16,4 мкм за одночасного підвищення виходу біогазу як зазначалося у результатах досліджень представлених на рис. 3.18. Дослідження наведені вище проводилися при 30-кратній обробці вихідної сировини. Для раціонального добору оптимальної кратності попередньої гомогенізації сировини досліджено її вплив на розмір часток суміші при $Re=4,6 \cdot 10^4$ (рис. 3.20).

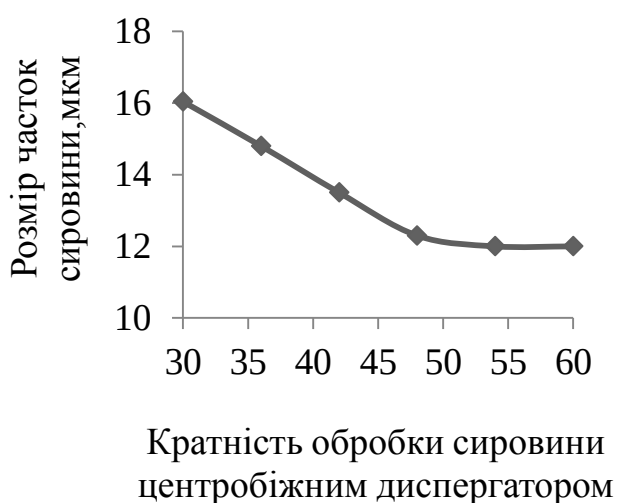


Рисунок 3.20 – Залежність розміру часток сировини від кратності гідродинамічної обробки при $Re= 4,6 \cdot 10^4$

Встановлено, що за 54 цикли гідродинамічної обробки сировини центробіжним диспергатором при $Re=4,6 \cdot 10^4$ досягнуто розміру часток ≈ 12 мкм, що дає можливість зробити припущення про збільшення поверхні контакту рідкої та твердої фаз N,P,K,Ca-вмісних відходів і, як наслідок, підвищення швидкості анаеробної переробки та ефективності газовиділення. На основі проведеного аналізу оптимальною кратністю обробки вихідної сировини у центробіжному диспергаторі перед подачею у біохімічний реактор є 54 цикли, на частоті обертання ротора 50 с^{-1} .

Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробної переробки відходів у мезофільному режимі ($T=306 \text{ K}$) при попередньому диспергуванні кратністю 54 цикли при $Re=4,6 \cdot 10^4$ та без диспергування представлена на рис. 3.21.

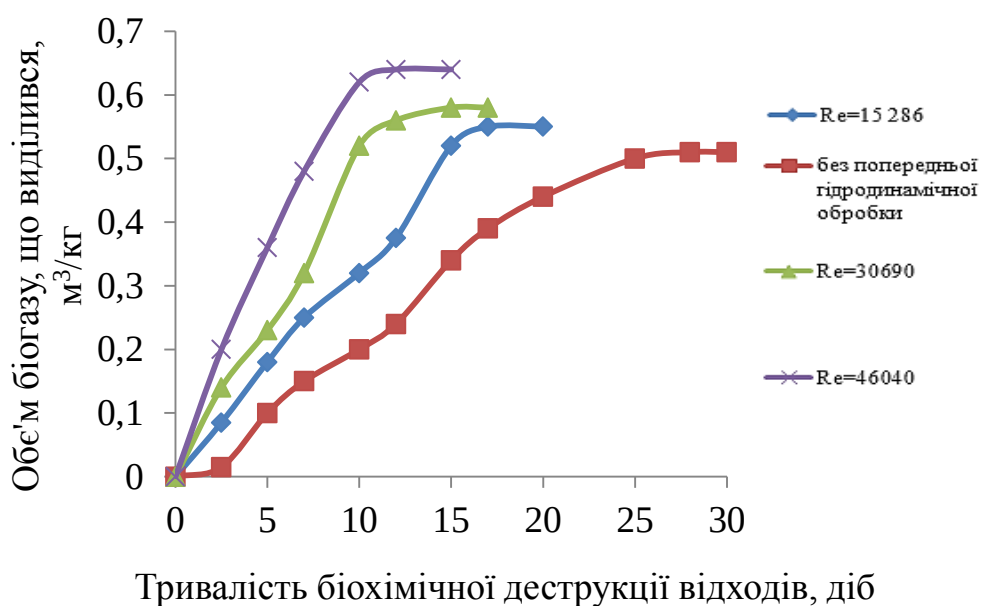


Рисунок 3.21 – Залежність виходу біогазу від попереднього гідродинамічного режиму обробки та тривалості біохімічної деструкції відходів та при температурі 306 K

Встановлено, що збільшення інтенсивності диспергування сировини призводить підвищення виходу біогазу з 0,51 до 0,64 $\text{м}^3/\text{кг}$ при обробці N,P,K,Ca-вмісних відходів. Попереднє диспергування при $Re=4,6 \cdot 10^4$ на частоті обертання ротора диспергатора 50 с^{-1} призводить до скорочення

тривалості перебування сировини у реакторі одержання біомінерального добрива у 2,3 рази, з 28 до 12 діб.

Застосування методу біохімічної переробки відходів дозволяє одержати біомінеральне добриво, компоненти якого (Нітроген, Фосфор, Калій, Кальцій) краще засвоюються рослинами, адже переходять в більш доступні для них форми, про що зазначається у чималих літературних джерелах. Масовий вміст поживних N,P,K,Ca-компонентів у добриві підвищується за рахунок того, що органічна частина відходів біохімічно перетворюється в метан та карбон(IV) оксид біогазу. Одержано експериментальну залежність вмісту Карбону у біомінеральному добриві після біохімічної переробки в залежності від інтенсивності диспергування сировини (рис. 3.22).

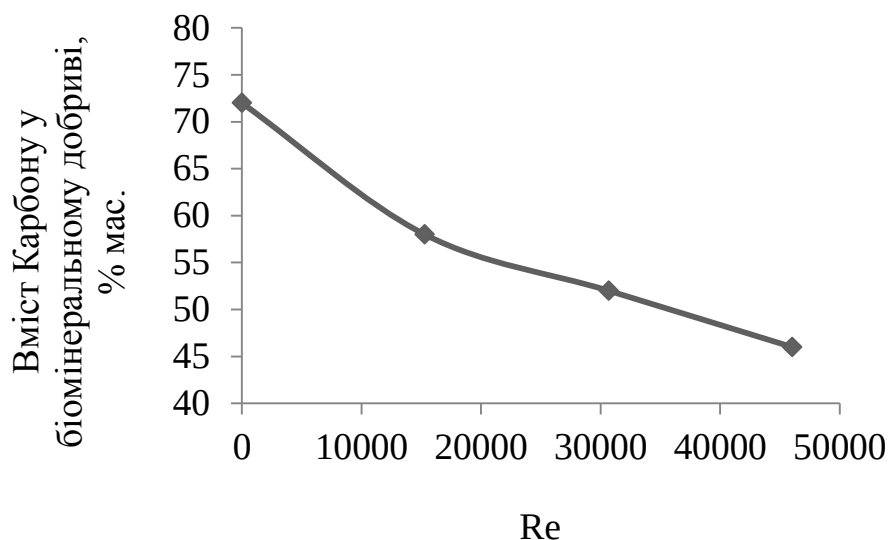


Рисунок 3.22 – Залежність вмісту Карбону у біомінеральному добриві в залежності від інтенсивності диспергування сировини

Результати експериментів показують, що збільшення інтенсивності диспергування при заданих вихідних співвідношеннях компонентів і вибраних умовах перемішування призводить до зниження вмісту Карбону у добриві. Встановлено, що зі збільшенням інтенсивності диспергування з $Re=1,53 \cdot 10^4$ до $Re=4,6 \cdot 10^4$ масовий вміст Карбону у добриві знижується з 72 до 44%. Це пояснюється тим, що Карбон трансформується у метан біогазу.

На рис. 3.23 наведено вплив попереднього диспергування вихідної сировини на вміст поживних речовин у біомінеральному добриві в перерахунку на суху речовину.

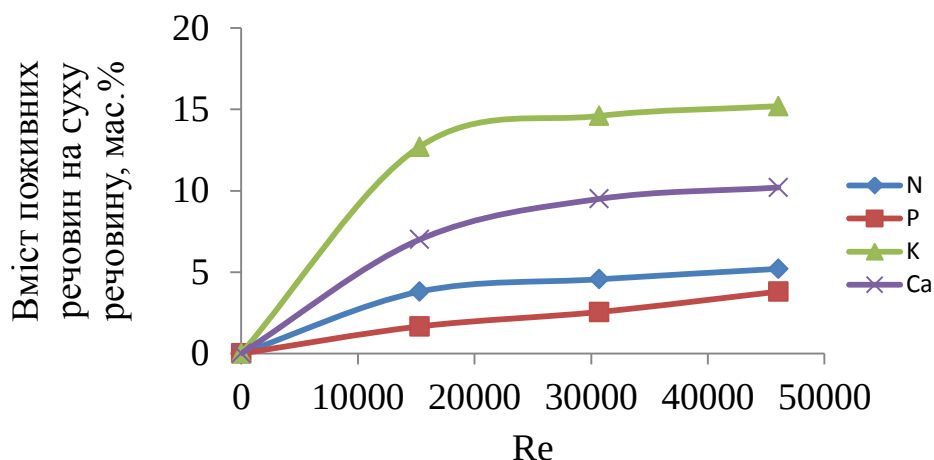


Рисунок 3.23 – Вплив гідродинамічного режиму обробки сировини на вміст поживних речовин у біомінеральному добриві в перерахунку на суху речовину

Встановлено, що зі збільшенням частоти гідродинамічної обробки з 16,6 до 50 с⁻¹, а інтенсивності диспергування відповідно з 1000 об/хв ($Re=1,53 \cdot 10^4$) до 3000 об/хв ($Re=4,6 \cdot 10^4$), вміст поживних елементів у рідкому добриві підвищується на суху речовину, мас.‰: N з 3,8 до 5,2; P з 1,66 до 3,8; K з 12,7 до 15,2; Ca з 7,0 до 10,2.

3.3 Дослідження впливу технологічних параметрів на процес біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

Крім диспергування, для інтенсифікації процесу біохімічної переробки відходів використано мікробіологічно активну добавку (МАД) наступного складу, % [300]: вода – 90; білки (альбумін та глобулін) – 7; вуглеводи (молочний цукор) – 2,95; жири – 0,05 [249, 250].

У якості вихідної сировини для одержання біомінерального добрива застосовано ущільнений активний мул та фосфатовмісний осад після обробки

МРВ природним адсорбентом на основі СЛ. Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор одержання біомінерального добрива, представлено у табл. 3.6 [249, 250, 300].

Таблиця 3.6 – Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор одержання біомінерального добрива

Компонент	Вміст, % мас.
Фосфатовмісний осад після обробки МРВ природним адсорбентом на основі СЛ	84,6
Ущільнений активний мул ферум(III) хлоридом	15,4
Всього	100,0

Досліджено вплив співвідношення «мікробіологічно активна добавка:сировина» на вихід біогазу (рис. 3.24). Процес переробки відходів тривав 20 діб [249].

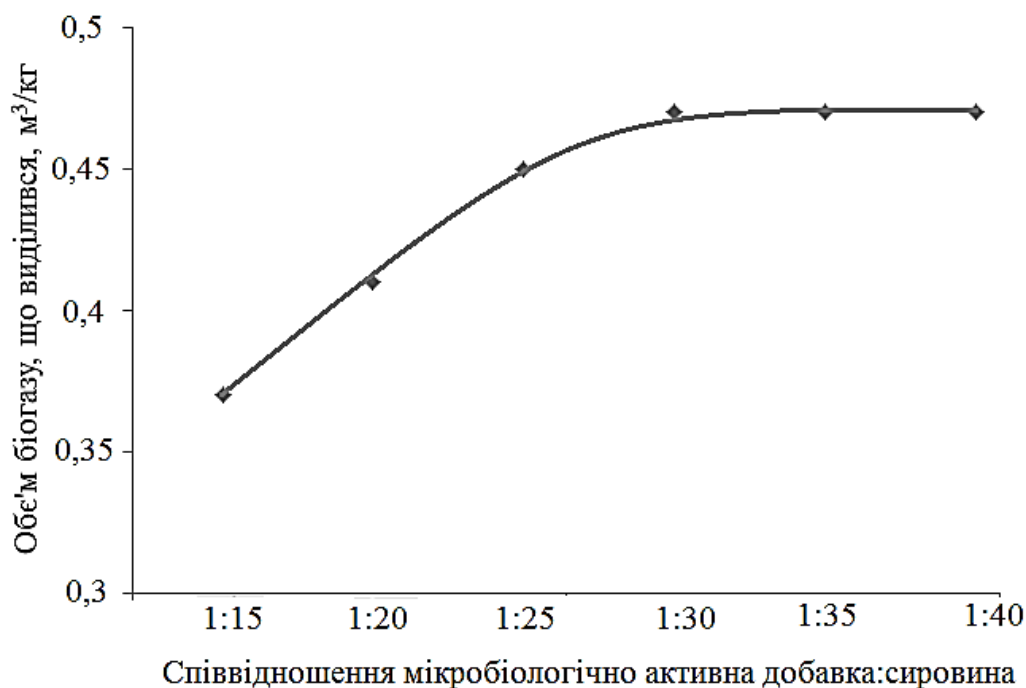


Рисунок 3.24 – Вплив співвідношення «мікробіологічно активна добавка:сировина» на вихід біогазу при тривалості біохімічної переробки 20 діб

Виявлено, що співвідношення «мікробіологічно активна добавка:сировина» 1:30 є оптимальним, адже при даному співвідношенні спостерігається максимальний вихід біогазу $0,47 \text{ м}^3/\text{кг}$. В наступних дослідженнях використовували саме це співвідношення.

Встановлено вплив МАД на інтенсифікацію процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів (рис. 3.25) [249,250].

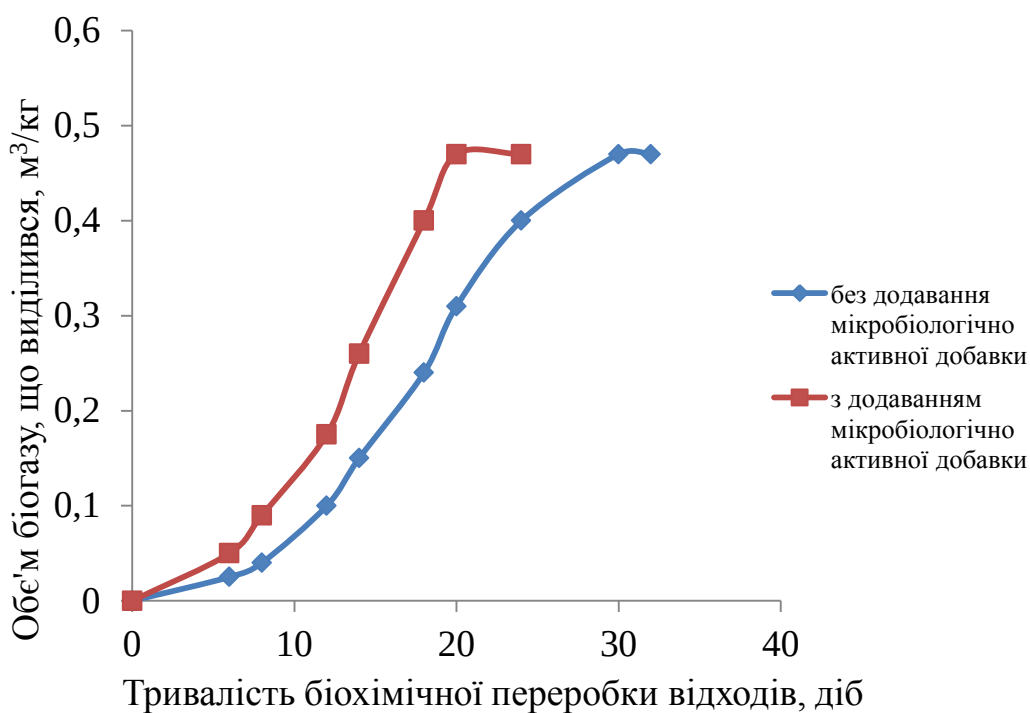


Рисунок 3.25 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу біохімічної переробки відходів

Встановлено, що для даного типу сировини, додавання МАД призводить скорочення тривалості біохімічної переробки відходів у 1,5 рази, з 30 до 20 діб [300]. Проаналізовано вміст N,P,K,Ca-компонентів та Карбону у осаді після біохімічної переробки відходів (табл. 3.7) в перерахунку на суху речовину [249, 250].

Визначено, що вміст Карбону у осаді складає 41,8%, він містить достатню кількість поживних для рослин елементів в перерахунку на суху

речовину, %: Нітрогену – 5,2; Кальцію – 9,85; Калію – 10,1; Фосфору – 5,02 [249].

Таблиця 3.7 – Вміст N,P,K,Ca-компонентів та Карбону у осаді після біохімічної переробки відходів в перерахунку на суху речовину

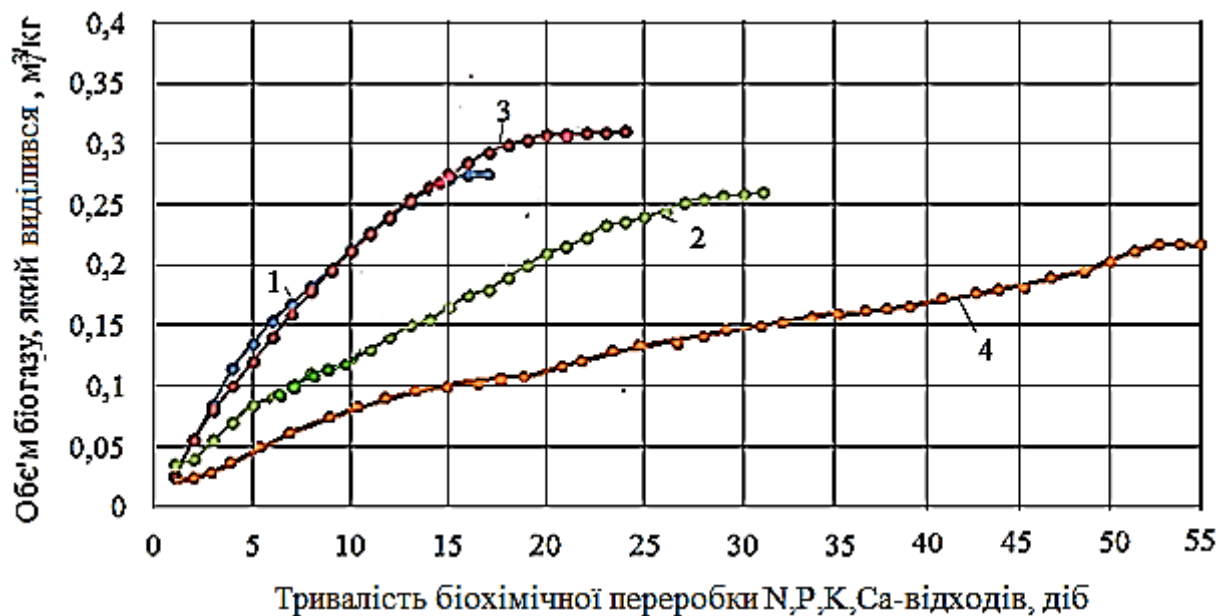
Найменування показника	Значення
Масова частка Карбону , %	41,8
Масова частка поживних речовин, % Нітроген загальний	5,2
Фосфор загальний	5,02
Калій	10,1
Кальцій	9,85

У якості вихідної сировини для одержання біомінеральних добрив також використано побутові харчові відходи та відходи тваринницького комплексу. Для збільшення фосфатної складової у добривах у реактор завантажували 10% осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ (табл. 3.8) [243, 245, 249,250]. Для інтенсифікації процесу переробки відходів до сировини додавали МАД у співвідношенні 1:30 [245,249, 250, 300].

Таблиця 3.8 – Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор біохімічної переробки відходів

Компоненти	Вміст, % мас.
Побутові харчові відходи	90,0
Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ сумішшю $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$	10,0
Всього	100,0
Відходи тваринницького комплексу	90,0
Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ сумішшю $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$	10,0
Всього	100,0

На рис. 3.26 представлено залежності об'єму біогазу, який виділився від тривалості біохімічної переробки та виду сировини, одержані експериментальним шляхом [245].



1 – ВТК, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ з додаванням МАД; 2 – ВТК, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ без добавок; 3 – ПХВ, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ з додаванням МАД; 4 – ПХВ, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ без добавок

Рисунок 3.26 – Залежність об'єму біогазу, який виділився від тривалості біохімічної переробки та виду сировини

Встановлено, що при використанні в якості вихідної сировини ВТК із додаванням МАД, тривалість біохімічної переробки становить 16 діб, без введення МАД – 31 добу. Вихід біогазу з ПХВ та МАД склав 0,31 м³/кг за 24 доби, що у 2,2 рази швидше ніж у пробі без ферментативної добавки – 53 доби. Отже, додавання МАД до сировини призводить до скорочення часу перебування продуктів переробки у біохімічному реакторі у 1,9–2,2 рази.

У табл. 3.9 представлено вміст N,P,K,Ca-компонентів та Карбону у осадах після біохімічної переробки відходів [245].

Таблиця 3.9 – Вміст N,P,K,Ca-компонентів та Карбону у осадах після біохімічної переробки відходів в перерахунку на суху речовину

Найменування показника	Осад після переробки	
	ВТК з додаванням МАД та осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ	ПХВ з додаванням МАД та осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ
Масова частка органічної речовини, %	68,7	69,5
Масова частка поживних речовин, %		
Нітроген загальний	2,9	2,1
Фосфор загальний	1,54	1,4
Калій	2,53	8,04
Кальцій	10,7	8,83

Осад після переробки ВТК з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів має наступний склад в перерахунку на суху речовину, %: С – 68,7; N_{заг} – 2,9; P_{заг} – 1,54; К – 2,53; Са – 10,7 і є достатньо поживним [245].

В результаті проведення хімічного аналізу осаду після переробки ПХВ з додаванням МАД та осаду після коагуляційного вилучення фосфатів виявлено, що в ньому міститься, %: С – 69,5; N_{заг} – 2,1; P_{заг} – 8,04; К – 8,83; Са – 8,83 в перерахунку на суху речовину [245].

Механізм дії ферментів, що містяться у МАД, на прискорення процесу біохімічної переробки відходів описано законами Міхаеліса-Ментен, зокрема, що ферментативна реакція є двостадійною.

На першій стадії фермент E вступає в швидку зворотну взаємодію з N, P, K, Ca -вмісної сировиною з утворенням фермент-субстратного комплексу (ES), а під час другої стадії, яка відбувається повільніше і лімітує швидкість процесу, комплекс ES розпадається з утворенням продукту реакції (P) та відновленого стану ферменту [199, 204, 249]:



де k_1 – константа швидкості утворення ES ;

k_{-1} – константа швидкості зворотної реакції (розпаду ES);

k_2 – константа швидкості утворення продукту реакції.

Рівняння Міхаеліса-Ментен для процесу накопичення біогазу має вигляд [199, 204, 249]:

$$W = \frac{W_{\max} V}{K_m + V} \quad (3.10)$$

де W – швидкість біохімічної переробки відходів, $m^3/\text{добу}$;

$W_{\max}$ – максимальна швидкість біохімічної переробки відходів, $m^3/\text{добу}$;

K_m – величина Міхаеліса, при якій швидкість реакції становить половину від максимальної [204];

V – об'єм накопичення біогазу, m^3 .

Опишемо процес біохімічної переробки відходів при використанні у якості сировини фосфатовмісного осаду після обробки МРВ ПА на основі СЛ та ущільненого активного мулу. Залежність виходу біогазу від тривалості біохімічної переробки описується кривою (рис. 3.27) [249].

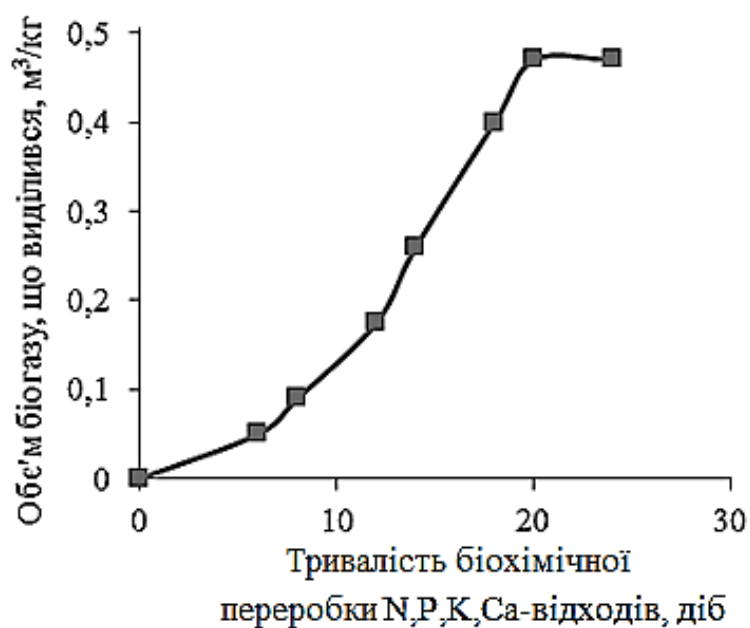


Рисунок 3.27 – Крива виходу біогазу від тривалості процесу біохімічної переробки фосфатовмісного осаду після обробки МРВ ПА на основі СЛ та ущільненого активного мулу

Залежність швидкості W виділення біогазу від тривалості біохімічної переробки представлено на рис. 3.28 [249].

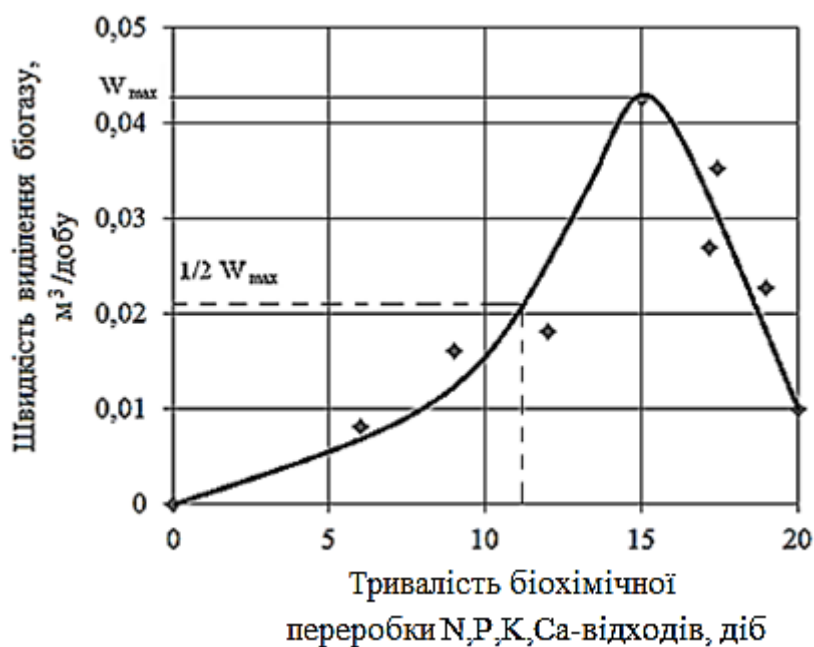


Рисунок 3.28 – Залежність швидкості виділення біогазу від тривалості біохімічної переробки відходів

Форма кривої ілюструє той факт, що поступово зі збільшенням тривалості процесу відбувається насичення активних центрів ферментів N,P,K,Ca-вмісною сировиною і підвищується швидкість реакції. Наближення до максимальної швидкості $W_{\max} = 0,0425 \text{ м}^3/\text{добу}$ (рис. 3.29) означає, що усі активні центри молекул ферментів зайняті, і подальше збільшення швидкості неможливе – вона досягла максимального значення (ефект насичення) [204,249]. Згідно з теорією Міхаеліса-Ментен, максимальна спорідненість ферментів до N,P,K,Ca-вмісної сировини відбувається тоді, коли швидкість реакції дорівнює половині максимальної швидкості ($W = 1/2W_{\max}$). Згідно з рис. 3.28, це 11 діб.

На рис. 3.29 наведено ілюстрований процес поступового насичення ферментів, що містяться у МАД N,P,K,Ca-вмісною сировиною [204,249].

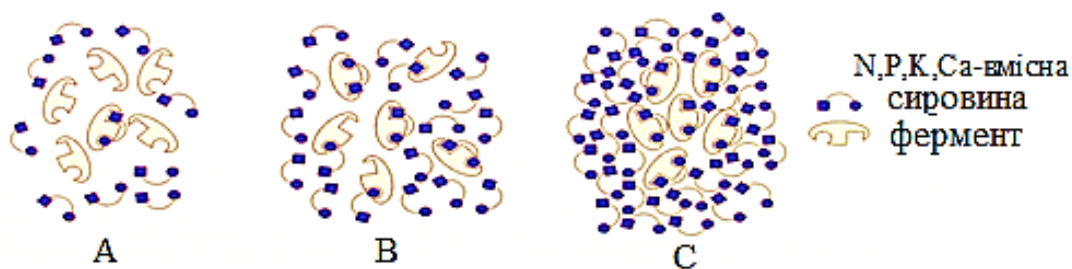
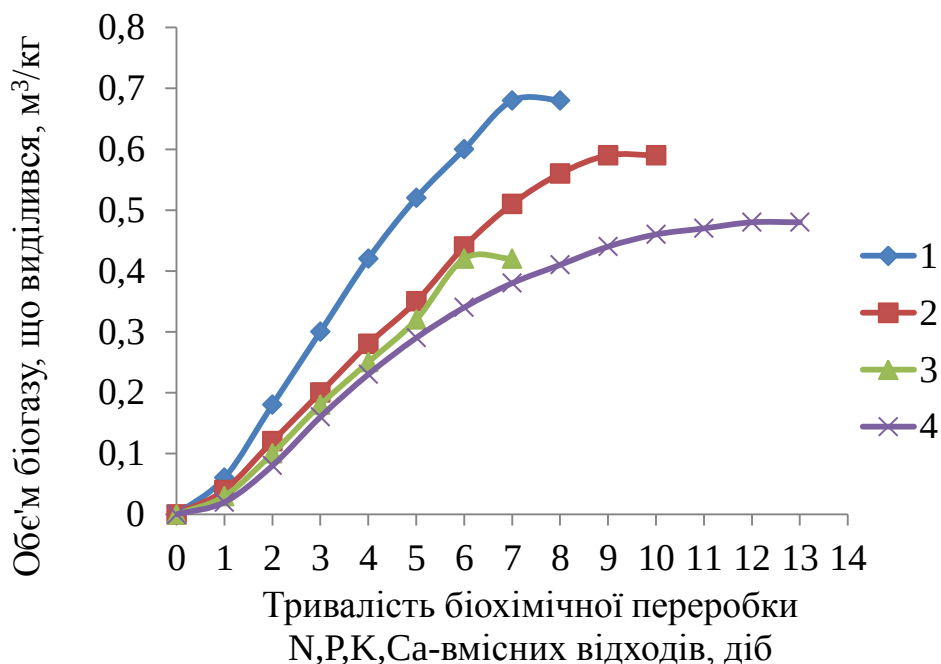


Рисунок 3.29 – Поступове насичення ферментів, що містяться у МАД N,P,K,Ca-вмісною сировиною

На рис. 3.29 стан А – при низькому значенні об’єму накопичення біогазу, коли залежність швидкості реакції від тривалості процесу має ще прямопропорційну залежність (лінійна частина графіка на рис. 3.28). Стан В, коли відбувається найбільша спорідненість ферментів до N,P,K,Ca-вмісної сировини. Стан С – при «ефекті насичення», коли швидкість реакції наближається до максимальних значень і у зв’язку з обмеженою кількістю активних центрів більше не може зростати [204,249].

В задачі дисертаційного дослідження входило вивчення впливу попередньої обробки сировини центробіжним диспергатором частотою 50 с^{-1} ($Re=4,6 \cdot 10^4$) в поєднанні з мікробіологічною активацією на динаміку виділення біогазу та якості рідких осадів після біохімічної переробки відходів, які запропоновано використовувати у якості добрив.

Експериментальні криві вихід біогазу в залежності від початкової сировини при температурі 306 К показано на рис. 3.30.



1– рослинні відходи, ущільнений активний мул, осад після вилучення фосфатів шламом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – фосфатовмісний осад після обробки МРВ ПА на основі СЛ та ущільнений активний мул; 3 – ВТК та осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ; 4 – ПХВ та осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ

Рисунок 3.30 – Експериментальні криві вихід біогазу в залежності від початкової сировини при температурі 306 К

Аналіз кривих (рис. 3.30) показує позитивний вплив попереднього диспергування та мікробіологічної активації на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів. Зокрема, при застосуванні даних методів скорочено час перебування сировини у реакторі до 6–12 діб в залежності від відходів, які переробляються.

Рідкі осади після біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісної сировини доцільно використовувати в якості біомінеральних добрив про що свідчить їх хімічний склад. Хімічний склад біомінеральних добрив, одержаних з відходів в перерахунку на суху речовину у порівнянні з діючим стандартом ДСТУ 7369:2013 наведено у табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Хімічний склад біомінеральних добрив, одержаних з відходів в перерахунку на суху речовину у порівнянні з ДСТУ 7369:2013

Найменування показника	Відходи, що перероблялись у біомінеральні добрива				ДСТУ 7369:2013 групи 1
	Рослинні відходи, ущільнений активний мул та осад після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри (марка А)	Фосфатовмісний осад після обробки та ущільнений МРВ активний мул ферум(ІІІ) хлоридом (марка Б)	ВТК з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ (марка В)	Побутові харчові відходи з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ (марка Г)	
Масова частка органічної речовини, %	44,0	40,8	60,5	62,3	не менше 40
Масова частка поживних речовин, % N _{заг}	7,2	6,7	3,8	3,0	не менше 1,5
P _{заг}	5,3	6,0	2,75	2,62	не менше 0,7
K	16,4	12,3	3,54	9,75	–
Ca	14,6	10,4	11,3	9,98	–
Мікроелементи, мг/кг Sr	63	28	24	–	50-70
Cr	-	–	150	–	100-400
Mn	430	260	620	200	250-750
Zn	256	700	227	8	300-1000
Cu	67	288	80	16	100-300
Fe	9079	2040	3920	658	Не нормується
Si	1400	6000	3312	9520	Не нормується
Br	83	-	-	-	Не нормується
Zr	14	-	-	-	Не нормується
Mo	12	-	-	-	Не нормується
Sn	29	-	-	-	Не нормується
Al	-	-	3,4	2,7	Не нормується

Біомінеральні добрива, одержані з відходів, відповідають існуючим стандартам, є поживними, містять у достатній кількості такі важливі компоненти як Нітроген, Фосфор, Калій та Кальцій. Вміст важких металів не перевищує гранично допустимих норм. Найбільший вміст поживних елементів зразках біомінеральних добрив марок А та Б.

Оскільки розклад органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів обумовлений розвитком субстрату, ріст якого описується кінетичними рівняннями, а також вважаючи, що швидкість розкладу органічної речовини під час переробки пропорційна кількості нерозкладеної органічної речовини, що ще може розкластись, рівняння, яке описує анаеробну переробку N,P,K,Ca-вмісних відходів в диференціальній формі матиме вигляд [301]:

$$\frac{dM}{d\tau} = -k(M - M^*) \quad (3.11)$$

де M – вміст органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів, що не розклалася в поточний момент часу біохімічної переробки, кг;

M^* – вміст органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів, яка не розклалася під час біохімічної переробки, кг;

k – параметр біохімічної переробки, який характеризує її швидкість, діб⁻¹;

τ – час біохімічної переробки, діб.

$$M = M^* + (M_0 - M^*) \exp(-k\tau) \quad (3.12)$$

де M_0 – загальний вміст органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів на початку переробки, кг.

В той же час кількість органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів, яка розклалася на поточний момент часу, становить [301]:

$$M_0 - M = (M_0 - M^*)(1 - \exp(-k\tau)) \quad (3.13)$$

Привівши кількість органічної речовини, що розклалася на поточний момент часу, до загального вмісту органічної речовини на початок біохімічної переробки, одержимо рівняння для визначення рівня розкладу органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів на поточний момент часу

[301]:

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \exp(-k\tau)) \quad (3.14)$$

де $\alpha_0 = \frac{M_0 - M^*}{M_0}$ – максимальний рівень розкладу органічної речовини

N,P,K,Ca-вмісних відходів в процесі біохімічної переробки, част. од.

У табл. 3.11 представлені параметри процесу біохімічної переробки в залежності від початкової сировини, знайдені експериментально.

Таблиця 3.11 – Параметри біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів в залежності від початкової сировини, знайдені експериментально

Гомогенізовані та мікробіологічно активовані N,P,K,Ca-вмісні відходи	α_0 , част. од.	Оптимальний час переробки, діб
Ca ₅ OH(PO ₄) ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , рослинні відходи, активний мул	0,56	7
Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений активний мул	0,592	9
ВТК з добавкою FePO ₄ та AlPO ₄	0,395	6
ПХВ з добавкою FePO ₄ та AlPO ₄	0,377	12

Рівняння для знаходження рівня розкладу органічної речовини N,P,K,Ca-вмісних відходів на поточний момент часу матимуть вигляд в залежності від початкової сировини:

- Ca₅OH(PO₄)₃, Ca₃(PO₄)₂, рослинні відходи, ущільнений активний мул:

$$\alpha = 0,56 (1 - \exp(-0,143\tau)) \quad (3.15)$$

- фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений активний мул:

$$\alpha = 0,592 (1 - \exp(-0,11\tau)) \quad (3.16)$$

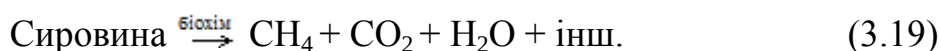
- ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4 :

$$\alpha = 0,395 (1 - \exp(-0,16\tau)) \quad (3.17)$$

- ПХВ з добавкою FePO_4 та AlPO_4 :

$$\alpha = 0,377 (1 - \exp(-0,083\tau)) \quad (3.18)$$

Оскільки в процесі біохімічної переробки відходів у добриво бере участь ацетатогенний і метаногенний субстрати, то для знаходження кінетичних параметрів процесу запишемо брутто-реакцію:

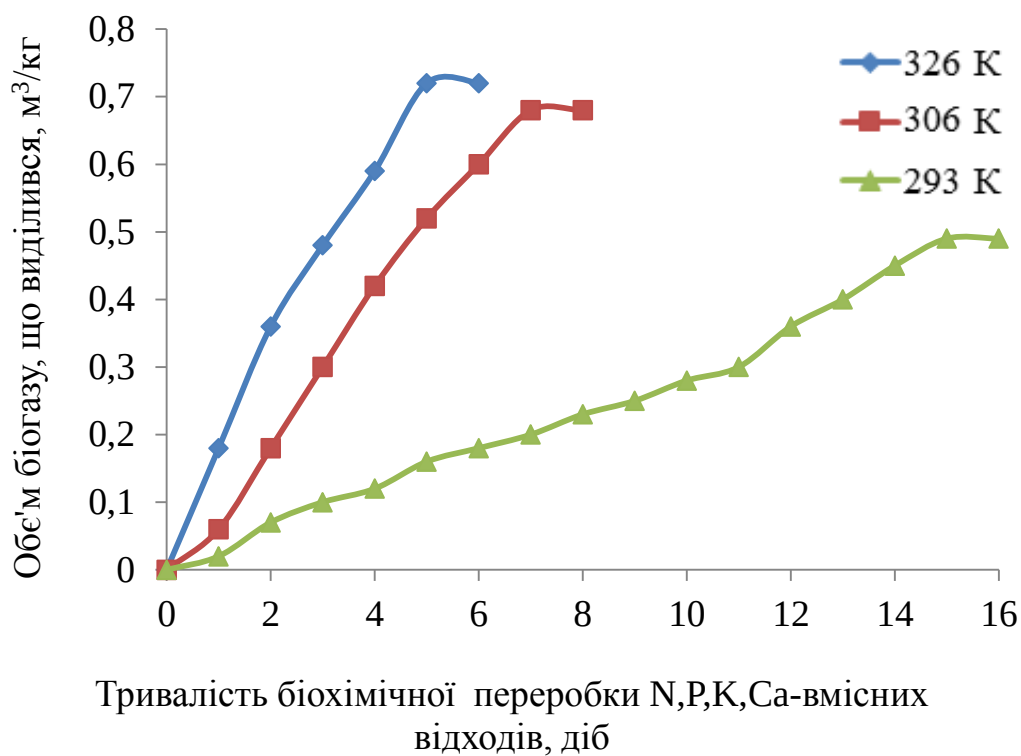


Виходячи з експериментальних досліджень, максимальний вихід біогазу виявлено при використанні у якості вихідної сировини рослинних відходів, ущільненого надлишкового активного мулу та осаду після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри.

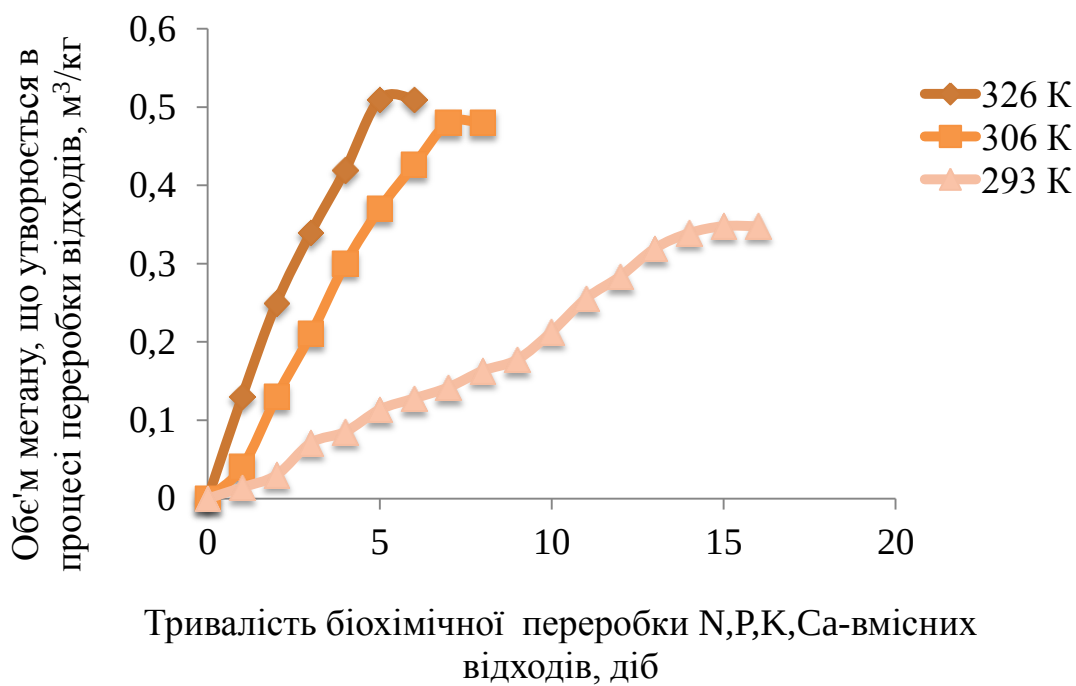
У сучасних метантенках найчастіше приймають мезофільний ($t=33^\circ\text{C}$, 306 K) або термофільний ($t=53^\circ\text{C}$, 326 K) режими переробки відходів. Наступним етапом експериментальних досліджень є встановлення впливу температури на вихід біогазу та метану для знаходження кінетичних параметрів процесу переробки відходів, а саме константи швидкості та уявної енергії активації мікробіологічного окислення.

Залежність виходу біогазу (а) та метану (б) в інтервалі значень температур 293–326 K представлено на рис. 3.31.

Виявлено, що з підвищенням температури об'єм виділеного біогазу та метану збільшується. При температурі 293 K максимальний вихід біогазу становить, $\text{м}^3/\text{кг}$: 293 K – 0,72, 306 K – 0,68, 226 K – 0,49; метану CH_4 , $\text{м}^3/\text{кг}$: 0,51, 0,48 та 0,35 відповідно.



а



б

Рисунок 3.31 – Залежність виходу біогазу (а) та метану (б) від температури при переробці $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів, ущільненого активного мулу

Експерименти показали, що у біогазі, отриманому з рослинних відходів, ущільненого надлишкового активного мулу та осаду після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри міститься 71% метану, решта – вуглекислий газ. Експериментальні дані для розрахунку кінетичних параметрів процесу одержання біомінерального добрива надано у табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Експериментальні дані для розрахунку кінетичних параметрів процесу біохімічної переробки відходів

Тривалість переробки, хв		7200	10800	14 400	18000
Об'єм CH_4 , м^3 при температурі, К	326	0,25	0,34	0,42	0,51
	306	0,13	0,21	0,3	0,37
	293	0,03	0,07	0,085	0,113

У табл. 3.13 надано показники $\lg V$ в залежності від температури та тривалості процесу переробки відходів.

Таблиця 3.13 – Показники $\lg V$ в залежності від температури та тривалості процесу переробки відходів

Тривалість переробки, хв		7200	10800	14 400	18000
$\lg V$ при температурі, К	326	–0,6	–0,468	–0,376	–0,29
	306	–0,886	–0,67	–0,522	–0,431
	293	–1,522	–1,154	–1,07	–0,946

Припущення того, ми маємо справу з реакцією першого порядку підтверджується рис. 3.32, адже для реакції першого порядку характерна лінійна залежність логарифма концентрації (об'єму) від часу. На рис. 3.32

представлена залежність $\lg V$ від тривалості від тривалості переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та температури в інтервалі 293–326 К.

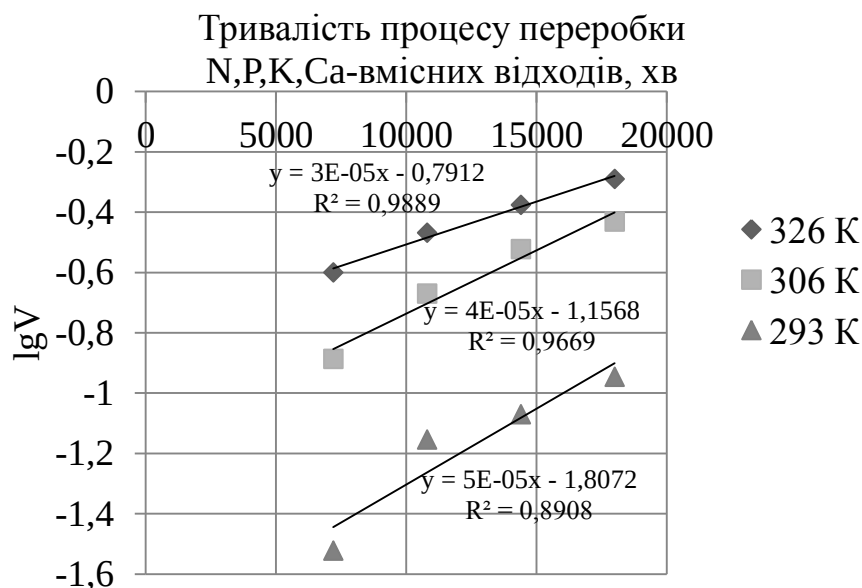


Рисунок 3.32 – Залежність $\lg V$ від тривалості переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та температури

У всіх трьох випадках залежність $\lg V$ від тривалості переробки відходів інтерпретується у прямі. Визначимо швидкості хімічної реакції W при температурах 326–293 К в інтервалі часу 7200–11520 хв.

При температурі 326 К:

$$W_1 = 0,51 - 0,25 / 11200 - 7200 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{хв}.$$

Знайдемо молярний об'єм газу за даних температур, використовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$V_m(326 \text{ К}) = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8,31 \cdot 326}{133,3} = 20,32 \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$V_m(306 \text{ К}) = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8,31 \cdot 306}{133,3} = 19,08 \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$V_m(293 \text{ К}) = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8,31 \cdot 293}{133,3} = 18,27 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Розділивши отримане значення швидкості на молярний об'єм газу при температурі 326 К, отримаємо – $1,184 \cdot 10^{-6}$ моль/хв.

При температурі 306 К:

$$W_2 = 0,37 - 0,13 / 11200 - 7200 = 2,22 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{хв}, \text{ або } 1,165 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{хв}.$$

При температурі 293 К:

$$W_3 = 0,113 - 0,03 / 11200 - 7200 = 7,69 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{хв}, \text{ або } 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{хв}.$$

Для реакцій першого порядку швидкість хімічної реакції дорівнює константі швидкості. Кінетичні параметри процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів представлено в табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Кінетичні параметри процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

Температура процесу переробки відходів, К	Обернена температура $1/T$	Константа швидкості реакції мікробіологічного окиснення k	Порядок реакції n
293	0,00341	$1,184 \cdot 10^{-6}$	1
306	0,00326	$1,165 \cdot 10^{-6}$	1
326	0,003067	$4,2 \cdot 10^{-7}$	1

Для реакцій першого порядку за однакові проміжки часу витрачаються однакові частки вихідної речовини. Другою відмітною особливістю реакцій першого порядку є те, що $t^{1/2}$ для них не залежить від початкової концентрації реагенту, а визначається тільки константою швидкості. Це пов'язано з тим, що швидкість реакцій другого порядку суттєво залежить від числа зіткнень між молекулами реагуючих речовин в одиницю часу, яке пропорційне числу молекул в одиниці об'єму, тобто концентрації речовини. Таким чином, чим більше концентрація речовини в системі, тим частіше стикаються молекули між собою і тим за менший проміжок часу половина їх встигне відреагувати. Для розрахунку уявної енергії активації реакції мікробіологічного окислення в інтервалі температур 293–326 К використано формулу [302, 303]:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}}}{T_2 - T_1} T_1 \cdot T_2 \quad (3.20)$$

$$E_a = \frac{8,31 \ln \frac{0,000001184}{0,00000042}}{326 - 293} 326 \cdot 293 = 24,851 \text{ кДж/моль.}$$

3.4 Математичне моделювання кінетики процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

Представимо реактор одержання біомінерального добрива як складну гетерогенну систему, яка складається з двох фаз: «твердий субстрат-рідина» та «газова суміш - біомінеральне добриво» (рис. 3.33).



00 – межа розділення фаз; 1 – ядро фази R «твердий субстрат-рідина»; 2 – ядро фази «газова суміш - біомінеральне добриво»; y , x – робоча (поточна) концентрація речовини у фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш-біомінеральне добриво» в локальному перетині потоку відповідно; $y_{гр}$, $x_{гр}$ – гранична концентрація речовини в фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш - біомінеральне добриво» відповідно; β_y – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «твердий субстрат-рідина»; β_x – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «газова суміш-біомінеральне добриво»; D_y , D_x – коефіцієнти дифузії переданої речовини у фазі «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш-біомінеральне добриво» відповідно.

Рисунок 3.33 – Складна гетерогенна система «твердий субстрат-рідина – газова суміш-біомінеральне добриво» реактора одержання біомінерального добрива

Перенесення речовини з ядра потоку фази «твердий субстрат-рідина» в ядро потоку фази «газова суміш біомінеральне добриво» через границю розділу фаз розглянуто як багатостадійний процес, що включає такі етапи:

-перенесення речовини в межах передавальної фази «твердий субстрат-рідина» – носія R з ядра потоку до міжфазної межі, що реалізується за допомогою конвективної і молекулярної дифузії. Швидкість переносу речовини в межах газової фази визначається величиною окремого (часткового) коефіцієнта масовіддачі β_y ;

-перенесення речовини в межах від границі розділу фаз у ядро потоку приймальної фази «газова суміш-біомінеральне добриво» – носія (масовіддачу речовини в межах фази G). Цей етап також реалізується за допомогою конвективної і молекулярної дифузії в межах фази «газова суміш-біомінеральне добриво», швидкість переносу речовини у фазі «газова суміш-біомінеральне добриво» визначається величиною окремого коефіцієнта масовіддачі β_x .

Загальні закономірності перенесення речовини описано диференціальним рівнянням дифузійно-конвективного переносу [304], що за фізичним змістом є законом збереження маси речовини, що передається в будь-якій точці потоку.

Для стаціонарного процесу перенесення речовини в фазі «твердий субстрат-рідина» та «газова суміш - біомінеральне добриво» запишемо рівняння масопередачі на межі розділення фаз [304]:

$$dM_y = -D_y \frac{\partial C}{\partial l} \cdot dF = \beta_y (y - y_{гр}) dF \quad (3.21)$$

$$dM_x = -D_x \frac{\partial C}{\partial l} \cdot dF = \beta_x (x - x_{гр}) dF$$

де M – маса переданої речовини, кг; F – поверхня контакту фаз, м²; C – концентрація, кг/м³; y , x – робоча (поточна) концентрація речовини у фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш-біомінеральне добриво» в локальному перетині потоку відповідно; $y_{гр}$, $x_{гр}$ – гранична концентрація речовини в фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш - біомінеральне добриво» відповідно; β_y – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «твердий субстрат-рідина», м/с; β_x – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «газова суміш-біомінеральне добриво», м/с; D_y ; D_x – коефіцієнти

дифузії переданої речовини в фазі «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш-біомінеральне добриво», $\text{м}^2/\text{с}$; l – визначальний лінійний розмір, м.

Замінивши у рівнянні (3.21) символи диференціювання відповідних фізичних величин самими величинами та виконавши деякі спрощення, перепишемо рівняння в такому вигляді для фази «твердий субстрат-рідина» [304]:

$$D_y \frac{\Delta C}{l} = \beta_y \Delta C \quad (3.22)$$

при цьому комплекс ліворуч враховує перенесення маси речовини молекулярною дифузією в примежовому шарі фази, а комплекс праворуч описує конвективний перенос маси речовини на границі розділу фаз.

Комплекс подібності – критерій Нуссельта дифузійний для фази «твердий субстрат-рідина» [304]:

$$\beta_y \Delta C D_y \frac{\Delta C}{l} = \frac{\beta_y l}{D_y} = N_{uDy} \quad (3.23)$$

N_{uDy} – дифузійний критерій (число) Нуссельта, що характеризує інтенсивність масообміну на межі розділення фаз, та характеризує міру відношення швидкостей конвективного і молекулярного потоків при перенесенні речовини на межі розділення фаз. Аналогічні математичні перетворення проводимо для фази «газова суміш-біомінеральне добриво».

На основі формули (3.23) визначено коефіцієнти масовіддачі в розглянутих фазах [304]:

$$\beta_y = \frac{N_{uDy} \cdot D_y}{l}; \beta_x = \frac{N_{uDx} \cdot D_x}{l} \quad (3.24)$$

де β_y , β_x – коефіцієнти масовіддачі для фази «твердий субстрат-рідина» та «газова суміш-біомінеральне добриво» відповідно;

D_y , D_x – коефіцієнти дифузії переданої речовини в фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш - біомінеральне добриво» відповідно;

N_{uDy} , N_{uDx} – число Нуссельта дифузійне для фаз «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш - біомінеральне добриво» відповідно;

l – визначальний лінійний розмір, діаметр мішалки, $3,5 \cdot 10^{-3}$ м.

Критерій Нуссельта для фази «твердий субстрат-рідина» знайдено за формулою [304]:

$$N_{uDy} = 0,407Re_r^{0,655}(Pr)^{0,33} \quad (3.25)$$

Критерій Рейнольдса є мірою інерційних сил у потоці до сил в'язкісного тертя знайдено за формулою [305]:

$$Re = \frac{wd\rho}{\mu} \quad (3.26)$$

де w – швидкість руху субстрату, м/с;

ρ – густина субстрату, кг/м³;

μ – динамічний коефіцієнт в'язкості, Па·с.

d – діаметр мішалки, м.

Густину фази «твердий субстрат-рідина», знайдено експериментальним шляхом і вона становить 1150,08 кг/м³; в'язкість фази, визначено допомогою пікнометра – $1,538 \cdot 10^{-3}$ Па·с; швидкість руху субстрату 0,6 м/с [306]; d – діаметр мішалки – $3,5 \cdot 10^{-3}$ м.

$$Re = \frac{0,6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1150,08}{1,538 \cdot 10^{-3}} = 1570.$$

Коефіцієнт дифузії D приймаємо для води при температурі 33°C $1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с [305].

Критерій Прантля знайдено із відношення [305]:

$$Pr = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{1,538 \cdot 10^{-3}}{1150,08 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9}} = 892.$$

Тоді дифузійний критерій Нуссельта розраховуємо за формулою [305]:

$$N_{uDy} = 0,407Re^{0,655}(Pr)^{0,33} = 0,407 \cdot 1570^{0,655} \cdot (892)^{0,33} = 465.$$

Визначено коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «твердий субстрат-рідина» [304]:

$$\beta_y = \frac{N_{uDy} \cdot D_y}{l} = \frac{465 \cdot 1,5 \cdot 10^{-9}}{3,5 \cdot 10^{-3}} = 199,28 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}.$$

Аналогічно знайдено коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «газова суміш - біомінеральне добриво». При цьому враховано динамічний коефіцієнт в'язкості для метану $0,011 \cdot 10^{-3}$ Па·с при температурі 33°C; густину метану, розраховано за

рівнянням Менделєєва-Клапейрона – 32 кг/м^3 ; швидкість руху субстрату $0,6 \text{ м/с}$ [306] діаметр мішалки – $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Критерій Рейнольдса знайдено за формулою [305]:

$$\text{Re} = \frac{0,6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 32}{0,011 \cdot 10^{-3}} = 6109.$$

Коефіцієнт дифузії для фази «газова суміш - біомінеральне добриво» розраховано за формулою [307]:

$$D = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \cdot \sqrt{\mu} (v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (3.27)$$

де v_A і v_B – молярні об'єми, в даному випадку води та метану (із газової суміші), $\text{см}^3/\text{моль}$; 14,8 та $29,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ відповідно.

M_A і M_B – молярні маси води та метану, г/моль ;

A та B – коефіцієнти, що залежать від властивостей вказаних речовин; для метану прийmemo 1, води – 4,7 [307].

Визначено коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{14,7} \cdot (29,6^{1/3} + 14,8^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{1}{18}} = 3,63 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Зроблено перерахунок на температурний коефіцієнт для температури біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів 33°C за формулою:

$$D_{33} = [D_{20} [1 + b(t - 20)]] \quad (3.28)$$

де b – температурний коефіцієнт, для води 0,02 [307].

$$D_{33} = [3,63 \cdot 10^{-9} [1 + 0,02(33 - 20)]] = 4,57 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Критерій Прантля знайдено із відношення:

$$\text{Pr} = \frac{0,011 \cdot 10^{-3}}{32 \cdot 4,57 \cdot 10^{-9}} = 752.$$

Розраховано дифузійний критерій Нуссельта за формулою:

$$N_{\text{uDx}} = 0,407 \text{Re}^{0,655} (\text{Pr})^{0,33} = 0,407 \cdot 6109^{0,655} \cdot (752)^{0,33} = 1093.$$

Визначено коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «газова суміш - біомінеральне добриво»:

$$\beta_x = \frac{N_{\text{uDx}} \cdot D_x}{l} = \frac{1093 \cdot 4,57 \cdot 10^{-9}}{3,5 \cdot 10^{-3}} = 142,72 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}.$$

Процес переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біомінеральне добриво за участю субстрату описано за допомогою рівняння [308]:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = \left(\frac{\mu_1}{a+L} - \frac{\mu_2 b}{b+L} - p \right) X, \\ \frac{dL}{dt} = pL_0 - pL - \frac{\beta \mu_1 L}{a+L} X, \\ \frac{dV}{dt} = \gamma X(t), \end{cases} \quad (3.29)$$

з початковими даними

$$X(0)=X_0, L(0)=L_0, V(0)=V_0=0,$$

де X – концентрація субстрату, кг/м^3 ; L – концентрація поживних речовин, що засвоюються субстратом, кг/м^3 ; V – вихід біогазу, м^3 ; μ_1 і μ_2 – максимально можливі відносні швидкості відповідно приросту і відмирання субстрату, діб^{-1} ; β – безрозмірний коефіцієнт засвоєння сировини; p – відносна швидкість надходження сировини, діб^{-1} ; γ – коефіцієнт швидкості перетворення поживних речовин у біогаз і біодобриво, $\text{м}^3/(\text{діб} \cdot \text{кг/м}^3)$; a і b – емпіричні коефіцієнти, $\text{м}^3/\text{кг}$.

У рівнянні (3.29) враховано швидкості приросту та відмирання концентрації субстрату. Швидкість утворення біогазу як супровідного продукту процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів задано прямо пропорційною концентрації субстрату.

Особливістю системи (3.29) є відсутність змінної V у правій частині рівняння. Тому третє рівняння розглянуто незалежно від інших. Швидкість виходу біогазу становитиме [308]:

$$w = \frac{dV}{dt} = \gamma X \quad (3.30)$$

Установка одержання біомінеральних добрив випробувана у різних режимах. При періодичному режимі реактор наповнювався одноразово і спорожнювався по завершенню процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів. При безперервному режимі здійснювалась постійна подача нової порції N,P,K,Ca-вмісних відходів і одночасного видалення переробленої

порції. У моделі (3.29) у випадку періодичного режиму подачі сировини відповідає $p=0$, безперервного режиму – $p>0$.

Відносну швидкість надходження сировини визначено виразом [308]:

$$p = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt}, \quad (3.31)$$

де Q – об'єм сировини в реакторі одержання біомінерального добрива (при повному завантаженні реактору об'єм сировини дорівнює об'єму ректора і є постійним); $\frac{dQ}{dt}$ – абсолютна швидкість надходження сировини.

У табл. 3.15 представлена оцінка параметрів математичної моделі (3.29), що одержані експериментальним шляхом у мезофільному режимі ($T=306\text{ K}$) при періодичному режимі подачі сировини.

Таблиця 3.15 – Оцінка коефіцієнтів моделі

Коефі- цієнт	N,P,K,Ca-вмісні відходи			
	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , рослинні відходи, ущільнений АМ	Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ	ВТК з добавкою FePO ₄ та AlPO ₄	ПХВ з добавкою FePO ₄ та AlPO ₄
μ_1	0,0487	0,0461	0,036	0,0449
μ_2	0,0083	0,0078	0,00625	0,0076
a	4,851	4,589	3,647	4,471
b	1,937	1,832	1,456	1,7858
β	0,512	0,3763	0,376	0,461
γ	0,051	0,047	0,0378	0,04635

Для отримання стабільного виходу біогазу протягом тривалого проміжку часу знайдено стаціонарні рішення (точки спокою) системи (3.29) і

значення швидкості подачі сировини p , відповідні асимптотичній стабільності системи для безперервного режиму ($p > 0$).

Для знаходження точок спокою праві частини системи (3.29) прирівняно до нуля [308]:

$$\left(\frac{\mu_1}{a+L} - \frac{\mu_2 b}{b+L} - p\right)X = 0; \quad (3.32)$$

$$pL_0 - pL - \frac{\beta\mu_1 L}{a+L} X = 0. \quad (3.33)$$

При $X=0$ перша точка спокою має вигляд

$$a) X^* = 0, L^* = L_0. \quad (3.34)$$

Вважаючи рівним нулю лівий співмножник в рівнянні (3.32), після множення на спільний знаменник одержано квадратне рівняння щодо L , рішення якого дозволить одержати другу і третю точки спокою (виражаючи X із (3.33)) [308]:

$$б) X^* = \frac{p(a+L^*)(L_0 - L^*)}{b\mu_1 L^*}, L^* = \frac{p(a+b) - b(\mu_1 - \mu_2) + \sqrt{D}}{2(\mu_1 - p)}, \quad (3.35)$$

$$в) X^* = \frac{p(a+L^*)(L_0 - L^*)}{b\mu_1 L^*}, L^* = \frac{p(a+b) - b(\mu_1 - \mu_2) - \sqrt{D}}{2(\mu_1 - p)}, \quad (3.36)$$

де дискримінант

$$D = (b(\mu_1 - \mu_2) + p(a - b))^2 + 4\mu_1\mu_2 ab \quad (3.37)$$

Невід'ємний при невід'ємних значеннях параметрів.

Заміна $X = X' + X^*$ і $L = L' + L^*$ в системі (3.29) і розкладання її правої частини у ряд Тейлора по змінним X' і L' після відкидання одночленів з порядком вище першого дозволяє одержати систему першого наближення [308]:

$$\begin{cases} \frac{dX'}{dt} = \left(\frac{\mu_1 L^*}{a+L^*} - \frac{\mu_2 b}{b+L^*} - p\right)X' + \left(\frac{\mu_1 a X^*}{(a+L^*)^2} + \frac{\mu_1 b X^*}{(b+L^*)^2}\right)L', \\ \frac{dL'}{dt} = -\frac{\beta\mu_1 L^*}{a+L^*}X - \left(p + \frac{\beta\mu_1 a X^*}{(a+L^*)^2}\right)L', \end{cases} \quad (3.38)$$

Відповідне характеристичне рівняння відносно λ має вид [308]:

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\mu_1 L^*}{a+L^*} - \frac{\mu_2 b}{b+L^*} - p - \lambda \left(\frac{\mu_1 a}{(a+L^*)^2} + \frac{\mu_1 b X^*}{(b+L^*)^2} \right) X^* \\ - \frac{\beta \mu_1 L^*}{a+L^*} - p + \frac{\beta \mu_1 a X^*}{(a+L^*)^2} L' - \lambda \end{array} \right| = 0 \quad (3.39)$$

Підстановка фазових координат (3.34) першої точки спокою у (3.39) дозволяє одержати рівняння [308]:

$$(\lambda + p) \left(\frac{\mu_1 L_0}{a+L_0} - \frac{\mu_2 b}{b+L_0} - \lambda \right) = 0; \quad (3.40)$$

корені якого

$$\lambda_1 = -p, \lambda_2 = \frac{\mu_1 L_0}{a+L_0} - \frac{\mu_2 b}{b+L_0} - p. \quad (3.41)$$

Для асимптотичної стійкості розглянутої точки спокою необхідно, щоб знайдені корені були негативні, що означає [308]:

$$p > \frac{\mu_1 L_0}{a+L_0} - \frac{\mu_2 b}{b+L_0}. \quad (3.42)$$

Для точок спокою (3.35) і (3.36), з урахуванням рівності (3.32) і (3.33), характеристичне рівняння (3.39) приймає вигляд [308]:

$$\lambda^2 + \frac{p(L^{*2} + aL_0)}{L^*(a+L^*)} \lambda + p(L_0 - L^*) \left(\frac{\mu_1 a}{(a+L^*)^2} + \frac{\mu_2 b}{(b+L^*)^2} \right) = 0; \quad (3.43)$$

Відповідно до критерія Рауса-Гурвіца для характеристичного полінома другого ступеня, точки спокою (3.35) і (3.36) асимптотично стійкі [308], якщо

$$\frac{p(L^{*2} + aL_0)}{L^*(a+L^*)} > 0 \quad (3.44)$$

$$p(L_0 - L^*) \left(\frac{\mu_1 a}{(a+L^*)^2} + \frac{\mu_2 b}{(b+L^*)^2} \right) > 0 \quad (3.45)$$

Для безперервного режиму нерівності (3.44), (3.45) виконуються завжди, адже всі вхідні в них множники позитивні в області допустимих значень розглянутих параметрів. Отже, рішення системи (3.29) асимптотично стійке [308]. Перша точка спокою (3.34) відповідає випадку повного

припинення метаногенезу, тому надалі не розглядається. Підстановка числових значень коефіцієнтів, наведених в таблиці 3.15, у співвідношення (3.36) показує, що для всіх видів сировини фазові координати третьої точки спокою негативні і не мають фізичного сенсу [308].

Тому в подальшому розглянуто стаціонарне рішення системи диференціальних рівнянь (3.29), відповідне другій точці спокою, що визначається співвідношенням (3.35) [308].

При оптимальних значеннях температури і вологості сировини, початкової концентрації субстрату є тільки один параметр, що підлягає оптимізації, середньодобовий вихід біогазу за період $[0, T]$ [308]:

$$\bar{w} = \frac{V(T,p)}{T} \rightarrow \max_p. \quad (3.46)$$

У разі безперервного режиму початковим проміжком встановлення можна знехтувати, і в якості середньодобового виходу розглядати сталі значення швидкості виходу біогазу w^* : $\bar{w} \rightarrow w^*$ при $T \rightarrow \infty$.

Асимптотична стійкість системи рівнянь (3.41) дозволяє уявити задачу оптимального управління (3.46) у вигляді [308]:

$$p_{\text{opt}} = \arg \max_p w^*(p) \quad (3.47)$$

Необхідно знайти точку максимуму для виразу:

$$w^*(p) = \gamma X^*(p) \quad (3.48)$$

Для цього потрібно, щоб дорівнювала нулю похідна функції, яка для стаціонарної точки (3.35) набуває вигляду [308]:

$$\frac{dw^*}{dp} = \frac{\gamma X^*}{p} - \frac{\gamma p}{2\beta\mu_1 - (\mu_1 - p)^2 \sqrt{D(p)}} \left(\frac{aL_0}{L^{*2}} + 1 \right) ((\mu_1 a + \mu_2 b) \sqrt{D(p)} + r(p)) = 0, \quad (3.49)$$

$$\text{де } r(p) = D(p) + (a - b)(\mu_1 - p)[b(\mu_1 - \mu_2) + p(a - b)]. \quad (3.50)$$

Рівняння (3.49) аналітичних рішень не має, тому для його вирішення застосовувався чисельний метод рішення нелінійного алгебраїчного рівняння – модифікований метод Ньютона. Рішенням рівняння (3.49) є оптимальне значення швидкості подачі субстрату p_{opt} , що забезпечує максимальну

середню швидкість виходу біогазу при безперервному режимі подачі сировини [308].

Рішення системи (3.29) у разі використання в якості сировини $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів та ущільненого активного мулу представлено на рис. 3.34 у вигляді сімейства фазових траєкторій, побудованих при різних значеннях параметра p .

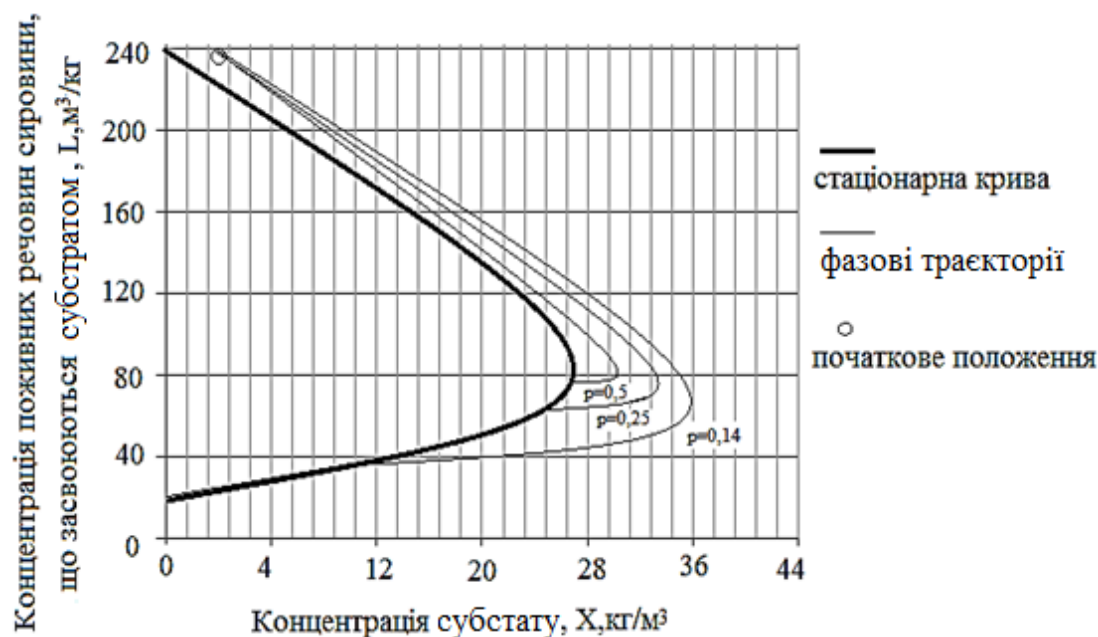
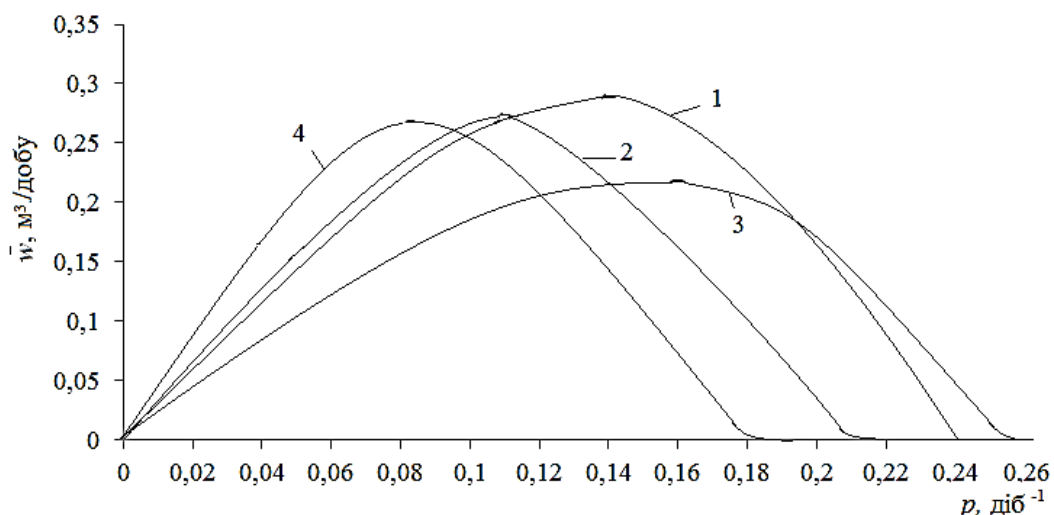


Рисунок 3.34 – Фазові траєкторії для $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів та ущільненого активного мулу

При різних значеннях параметра p точки спокою описують в фазовому просторі стаціонарні криві. Стаціонарна крива, відповідає рішенню (3.35), позначена на рис. 3.34 жирною лінією.

Аналіз стаціонарної кривої показує, що існує оптимальне значення швидкості p_{opt} , яке відповідає максимальному значенню X на стаціонарній кривій (рис. 3.35) відповідно до рівняння (3.36).

Графік залежності середньодобового виходу біогазу від швидкості подачі сировини наведено на рис. 3.35. Максимальні значення залежностей, наведених на рис. 3.35, відповідають оптимальним значенням швидкості подачі сировини p_{opt} , визначеним з рівняння (3.29).



1 – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинні відходи, ущільнений АМ;
 2 – фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ; 3 – ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4 ; 4 – ПХВ з добавкою FePO_4 та AlPO_4

Рисунок 3.35 – Вплив швидкості подачі сировини на середньодобовий вихід біогазу

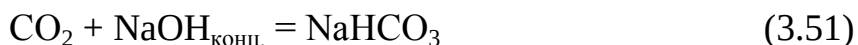
Значення оптимальної швидкості подачі сировини p_{opt} і відповідна швидкість утворення біогазу для різних видів N,P,K,Ca-вмісні відходів представлені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16 – Оптимальні параметри процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

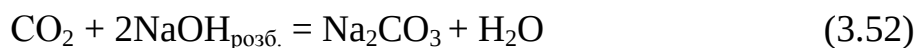
Гомогенізовані та мікробіологічно активовані N,P,K,Ca-вмісні відходи	Характеристики	
	Оптимальна відносна швидкість подачі сировини, діб ⁻¹	Середньодобовий вихід біогазу, м ³ /добу
$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, РВ, АМ	0,14	0,288
Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ	0,11	0,273
ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4	0,16	0,217
ПХВ з добавкою FePO_4 та AlPO_4	0,083	0,266

3.5 Дослідження процесу отримання кальцинованої соди з відходів

До теперішнього часу найбільш поширеним способом виробництва кальцинованої соди є амоніачний, що базується на використанні у якості сировини кухонної солі і вапняку. У той же час технологія одержання кальцинованої соди амоніачним способом недосконала за ступенем використання сировини, наявністю значної кількості рідких, твердих і газоподібних відходів, а також втрат теплової енергії. Тому постає завдання у розробці нового способу одержання кальцинованої соди, що базується на принципах «зеленої» хімії. При використанні у якості сировини або палива метану, вироблено із біогазу після переробки відходів необхідно попередньо вилучити вуглекислий газ, який є баластом даного виробництва. Окрім того, розробка раціонального методу вилучення вуглекислого газу призведе до уникнення парникового ефекту, що обумовлений виділенням CO_2 і є однією з причин глобального потепління [232,309]. Біогаз, що утворювався в процесі біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів розділяли, пропускаючи його через розчин натрій гідроксиду, задля того, щоб відділити метан від вуглекислого газу [309]. В залежності від концентрації натрій гідроксиду взаємодія NaOH з CO_2 біогазу може привести до утворення різноманітних речовин. У випадку концентрованого розчину лугу утворюється кисла сіль – натрій гідрокарбонат за реакцією [232, 309]:

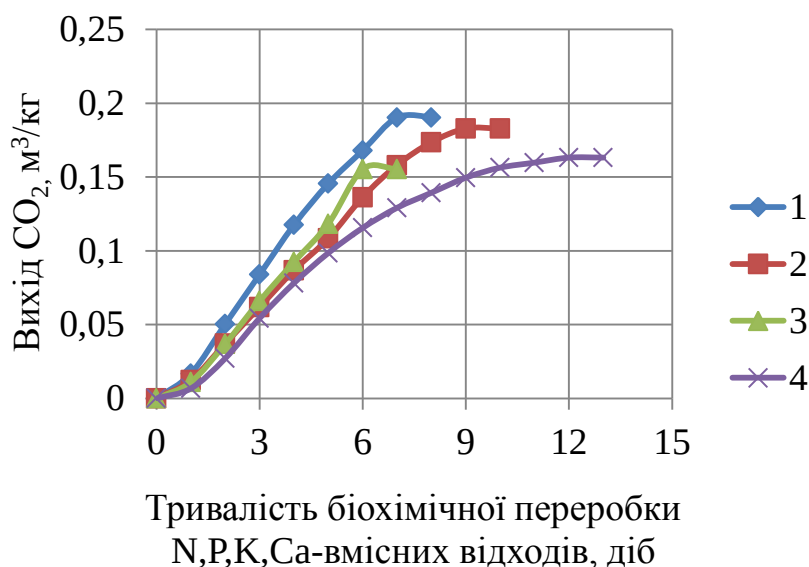


В результаті взаємодії розбавленого розчину NaOH з діоксидом Карбону утворюється цінний для хімічної промисловості продукт – кальцинована сода за реакцією:



Виходячи із цього, вирішується актуальне завдання хімічної промисловості України – отримання кальцинованої соди з одночасним зменшенням викидів парникового газу – CO_2 .

Виявлено експериментальну залежність виходу CO_2 від тривалості біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та вихідної сировини, яку наведено на рис. 3.36 [232, 309].



1 – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинні відходи, ущільнений активний мул; 2 – фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений активний мул; 3 – ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4 ; 4 – ПХВ з добавкою FePO_4 та AlPO_4

Рисунок 3.36 – Залежність виходу CO_2 від тривалості біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та вихідної сировини

Виходячи із одержаних експериментальних даних, найбільший вихід карбон(IV) оксиду $0,1904 \text{ м}^3/\text{кг}$ за 6 діб (крива 1) спостерігається при використанні у якості вихідної сировини $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів, ущільненого активного мулу; вихід вуглекислого газу при переробці фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ та ущільненого активного мулу становить $0,1829 \text{ м}^3/\text{кг}$ за 9 діб (крива 2). Об'єм утвореного вуглекислого газу при переробці ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4 становить $0,1554 \text{ м}^3/\text{кг}$ (крива 3) за 6 діб процесу. При анаеробній переробці ПВ з добавкою FePO_4 та AlPO_4 (крива 4) вихід CO_2 становить $0,1632 \text{ м}^3/\text{кг}$ (крива 4) при тривалості процесу 12 діб. Якість біогазу (% об.) залежно від марки біомінерального добрива наведено у таблиці 3.17[232, 309].

Таблиця 3.17 – Якість біогазу залежно від марки біомінерального добрива

Марка біомінерального добрива	Якість біогазу, % об.		
	CH ₄	CO ₂	Інші гази
А	71	28	близько 1
Б	68	31	
В	62	37	
Г	65	34	

Видно, що найбільша кількість метану 71% спостерігається у біогазі, отриманому з сировини добрива марки А, тобто рослинних відходів, ущільненого активного мулу та осаду після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри; найменша – 62%, з сировини марки Г, тобто ВТК з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів.

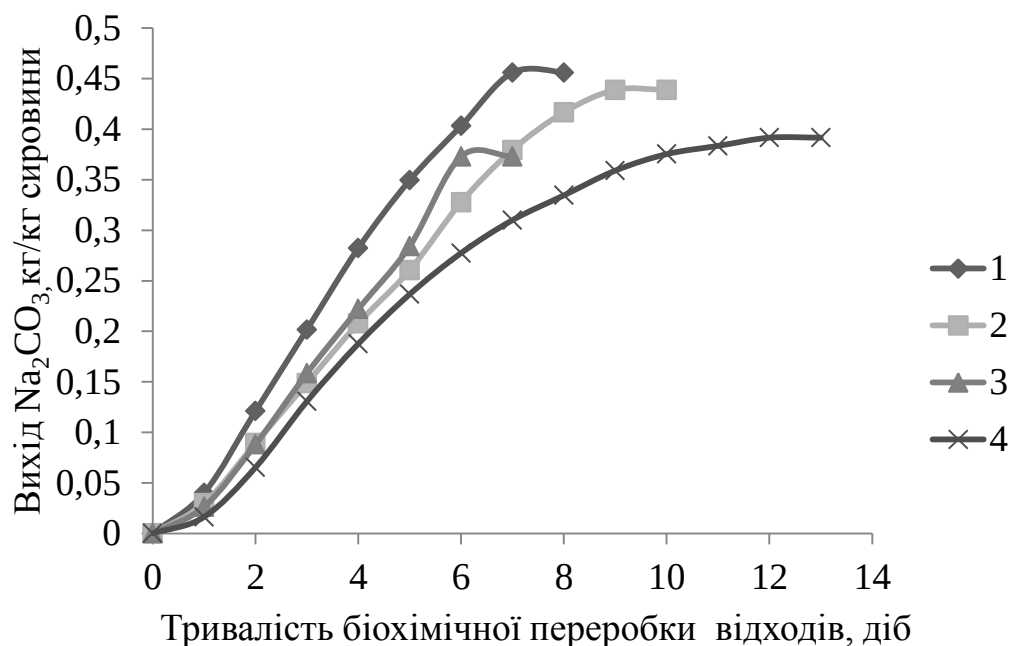
Біогаз для досліджень отримували у лабораторних умовах, внаслідок біохімічної деструкції відходів, а як поглинач CO₂ використовували NaOH з концентрацією 5%, 10%, 15%, 20%, 30%. Одержаний біогаз пропускали через розчин лугу і потім визначали залишковий вміст карбон(IV) оксиду у газовій суміші. У табл. 3.18 показано результати експериментальних досліджень вмісту карбон(IV) оксиду у біогазі до та після поглинання в залежності від концентрації NaOH, % [232, 309].

Встановлено, що найвищий ступінь поглинання CO₂ 98,53–98,71% досягається за концентрації NaOH в інтервалі 10–20 %. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Порівняння експериментальних даних, одержаних при різних концентраціях натрій гідроксиду дозволяють зробити висновок про те, що оптимальною є концентрація NaOH – 10%. Тому подальші експериментальні дослідження процесу одержання кальцинованої соди проведено саме при цій концентрації.

Таблиця 3.18 – Вміст карбон(IV) оксиду у біогазі до та після поглинання в залежності від концентрації NaOH, %

Концентрація NaOH, %	Вміст CO ₂ у біогазі, %		Ефективність вилучення CO ₂ ,%
	До обробки NaOH	Після обробки NaOH	
5	28	0,616	97,80
	31	0,715	97,69
	37	0,851	97,70
	34	0,786	97,68
10	28	0,364	98,7
	31	0,434	98,6
	37	0,452	98,77
	34	0,499	98,53
15	28	0,361	98,71
	31	0,432	98,60
	37	0,449	98,70
	34	0,498	98,53
20	28	0,359	98,71
	31	0,43	98,60
	37	0,442	98,80
	34	0,493	98,55
25	28	0,572	97,95
	31	0,548	98,23
	37	0,565	98,47
	34	0,569	98,32
30	28	0,597	97,86
	31	0,622	97,99
	37	0,678	98,16
	34	0,685	97,98

На рис. 3.37 представлено вихід кальцинованої соди в залежності від типу сировини[232, 309].



1 – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинні відходи, ущільнений активний мул; 2 – фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений активний мул; 3 – ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4 ; 4 – ПХВ з добавкою FePO_4 та AlPO_4

Рисунок 3.37 – Вихід кальцинованої соди від тривалості біохімічної переробки відходів при поглинанні CO_2 із біогазу 10% розчином NaOH

Найбільший вихід кальцинованої соди 0,456 кг виявлено при поглинанні CO_2 , що утворюється при анаеробній переробці $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів та ущільненого активного мулу; найменший вихід Na_2CO_3 – 0,37296 кг спостерігали при обробці 10% розчином NaOH ВТК з добавкою FePO_4 та AlPO_4 (крива 3) [309].

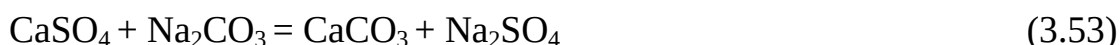
Одержана кальцинована сода за якістю відповідає діючому стандарту і містить 99% Na_2CO_3 ; масова частка втрат при прокалюванні (при температурі 270–300°C) не більше 0,8%; масова частка Феруму (в перерахунку на Fe_2O_3) не більше 0,005%.

Таким чином, технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г передбачають зменшення техногенного навантаження на навколишнє природне середовище за рахунок поглинання CO₂ із біогазу з одержанням кальцинованої соди, а також отримання метану, який можна використовувати як паливо для технологічних цілей або сировину для одержання амоніаку у хімічній промисловості [232,309].

3.6 Переробка рідких відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку із використанням кальцинованої соди

Кальциновану соду, яку одержано в процесі поглинання CO₂ із біогазу натрій гідроксидом використано як реагент для переробки зливних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку. Якість нечищених високомінералізованих рідких відходів, які утворюються у відділенні водопідготовки виробництва амоніаку представлена у табл. 2.8 дисертаційної роботи [265].

Хімізм процесу переробки рідких відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку із використанням кальцинованої соди можна охарактеризувати такими рівняннями реакції:



Залежність вмісту іонів Ca²⁺ та Mg²⁺ від дози соди, часу експерименту та вихідної концентрації у рідких відходах представлена на рис. 3.38 та 3.39. Причому, вихідна концентрація іонів Ca²⁺ відповідно становила: 1 – 74; 2 – 137; 3 – 152; 4 – 204; 5 – 270; 6 – 284 (рис. 3.38) та іонів Mg²⁺: 1 – 10,9; 2 – 15,2; 3 – 43,8; 4 – 17,6; 5 – 36,5; 6 – 33,4 (рис. 3.39) [265].

В результаті експериментальних досліджень знижено постійну жорсткість до нормативних показників якості води, що використовується у технологічних процесах (менше 9 мг·екв/дм³) [310, 311]. Постійна жорсткість

у кожному зразку рідких відходів відповідно становить, мг·екв/дм³: 1 – 7,5; 2 – 8,45; 3 – 5; 4 – 8,75; 5 – 7,9; 6 – 8,75.

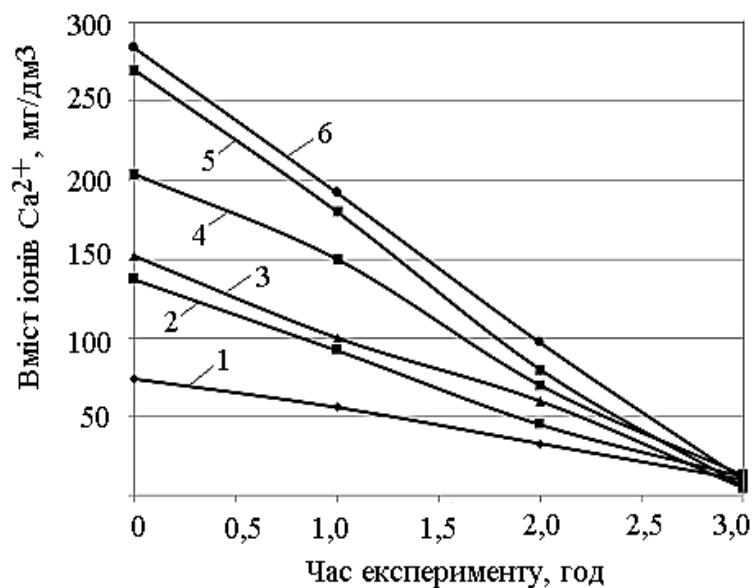


Рисунок 3.38 – Залежність вмісту іонів Ca²⁺ від часу експерименту та вихідної концентрації у рідких відходах при дозі соди, моль/дм³: 1 – 0,0026; 2 – 0,0044; 3 – 0,0110; 4 – 0,0057; 5 – 0,0120; 6 – 0,0110

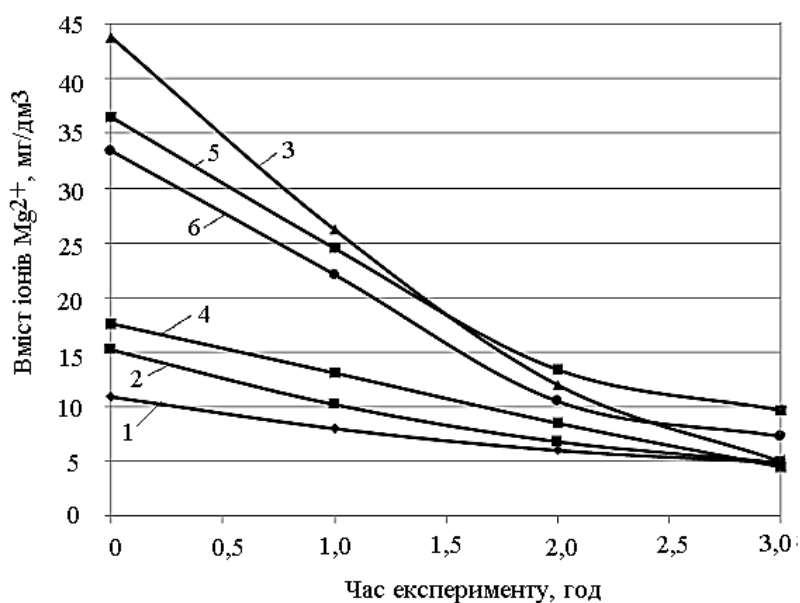


Рисунок 3.39 – Залежність вмісту іонів Mg²⁺ від часу експерименту та вихідної концентрації у рідких відходах при дозі соди, моль/дм³: 1 – 0,0026; 2 – 0,0044; 3 – 0,0110; 4 – 0,0057; 5 – 0,0120; 6 – 0,0110

Дозу соди (в моль/дм³), яка необхідна для зниження постійної жорсткості (J_n), що обумовлена наявністю сульфатів Кальцію та Магнію для всіх досліджених складів рідких відходів переважає розрахункову кількість і її визначено за формулою [312]:

$$D_i = 53(J_n + \frac{D}{E_k} + 1,5) \quad (3.53)$$

E_k – еквівалентна маса активної речовини, мг·екв/дм³;

D – величина, що залежить від кількості зважених речовин у вихідній воді, в моль/дм³ знайдено з виразу:

$$D = 3 \sqrt[3]{C} \quad (3.54)$$

де C – кількість зважених речовин у вихідній воді (в перерахунку на суху речовину), моль/дм³.

У табл. 3.19 наведено дози кальцинованої соди, розраховані за формулою (3.53) і підібрані експериментально[265].

Таблиця 3.19 – Дози кальцинованої соди і якість очищених рідких відходів

№ зразка рідких відходів	Доза соди Na ₂ CO ₃ , моль/дм ³		Якість очищених рідких відходів			
	Розрахункова	Експериментальна	рН	Вміст іонів, мг/дм ³		Обсяг шламу, %
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	
1	0,0026	0,0026	9,7	10,1	4,9	2,2
2	0,0044	0,0044	10,5	12,0	4,9	4,0
3	0,0055	0,0110	8,3	5,0	5,0	3,6
4	0,0054	0,0057	8,3	13,0	4,5	2,1
5	0,0077	0,0120	7,9	6,1	9,7	3,0
6	0,0077	0,0110	8,0	10,2	7,3	1,6

Залежність дози кальцинованої соди від вмісту іонів Магнію показана на рис. 3.40 [265].

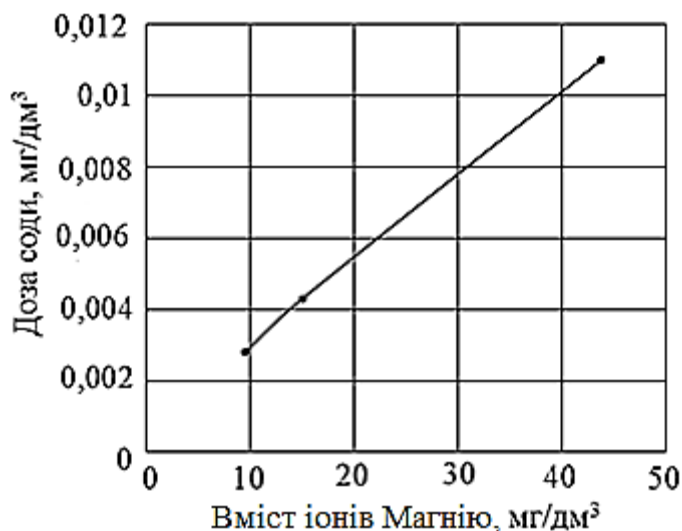


Рисунок 3.40 – Залежність кальцинованої дози соди від вмісту іонів Магнію

Так, для складів відходів № 1, 2, 4, у яких вміст Магнію менше ніж 20 мг/дм³, спостерігається схожість розрахункової і експериментальної дози соди. Для складів відходів № 3, 5 найбільший вміст Магнію 36–48 мг/дм³ і різниця розрахункових та фактичних доз максимальна. Для складу № 6 характерний збільшений вміст Магнію, й висока окислюваність. Для цього зразка різниця дози соди розрахункової і експериментальної також максимальна.

Математична обробка одержаної закономірності дозволила вивести рівняння [265]:

$$\Delta D_c = 0,43 C_2 - 2 \quad (3.55)$$

де ΔD_c – надлишкова кількість кальцинованої соди в порівнянні з розрахунковою, яка необхідна для пом'якшення рідких відходів, моль/дм³;

C_2 – концентрація іонів Магнію, що міститься у рідких відходах, мг/дм³.

Використовуючи знайдену формулу (3.55), у рівняння (3.53) внесено поправку в сторону збільшення розрахункової кількості соди на величину ΔD_c . Тоді рівняння (3.53) має наступний вигляд [265]:

$$D_i = 53 \left(J_n + \frac{D}{E_k} + 0,43C_2 - 0,5 \right) \quad (3.56)$$

За даним виразом (3.56) визначено дозу соди, яка необхідна для пом'якшення рідких відходів (зливної води) із високим солевмістом.

Висновки за розділом

1. Одержано фосфоровмісні компоненти біомінеральних добрив шляхом реагентно-адсорбційного вилучення фосфатів з МРВ із використанням $Al_2(OH)_5Cl$, суміші $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$, шламу виробництва кальцієвої селітри, ПА на основі СЛ. Експериментально визначено питому поверхню поверхні ПА на основі СЛ, що становить $75,45 \text{ м}^2/\text{г}$ при ємності адсорбційного моношару $6,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$.

2. Встановлено залежності процесу вилучення фосфатів з МРВ сумішню $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$ (1:1 мас.) та $Al_2(OH)_5Cl$ при дозі коагулянтів 30 мг/дм^3 в інтервалі температур $281\text{--}303 \text{ К}$. Отримано наступні значення увної енергії активації: суміш $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$ (1:1 мас.) – $15,63 \text{ кДж/моль}$; $Al_2(OH)_5Cl$ – $17,82 \text{ кДж/моль}$, що свідчить про дифузійний характер процесу реагентного осадження фосфатів.

3. Як фосфоровмісну сировину для одержання біомінерального добрива марки А використано осад після вилучення фосфатів з МРВ шламом виробництва $Ca(NO_3)_2$; марки Б – фосфатовмісний осад після обробки МРВ ПА на основі СЛ; В та Г – продукт переробки МРВ сумішню $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$.

4. Встановлено закономірності зниження вологості активного мулу як компоненту біомінеральних добрив із використанням шламу виробництва кальцієвої селітри, $Al_2(OH)_5Cl$ та $FeCl_3$. Показано, що шлам виробництва $Ca(NO_3)_2$ позитивно впливає на процес ущільнення активного мулу, а саме: при дозі шламу $0,5\text{--}2 \text{ г/дм}^3$ вологість активного мулу зменшується до

показника 96,3–94,5% відповідно в порівнянні з відстоюванням без добавки шламу – 97,2%. Найбільш ефективним коагулянтom для ущільнення активного мулу є FeCl_3 дозою 60 мг/дм^3 при часі контактування 30 хв, вологість активного мулу знижується з 97,2% до 95,2%.

5. Експериментально встановлено вплив інтенсивності диспергування компонентів рідкого біомінерального добрива у центробіжному апараті в інтервалі гідродинамічної обробки $\text{Re} = 0,6 \cdot 10^4$ – $5,4 \cdot 10^4$ на вихід біогазу як супровідного продукту одержання біомінеральних добрив. Встановлено, що зі збільшенням інтенсивності диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів (Re від $1,53 \cdot 10^4$ до $4,6 \cdot 10^4$) кратністю обробки 30, зменшується розмір часток сировини з 50,7 до 16,04 мкм. Експериментально показано, що збільшивши кратність час обробки відходів диспергатором до 54, на частоті обертання ротора 50 с^{-1} ($\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$), можна досягти розміру часток сировини ≈ 12 мкм.

6. Виявлено, що зі збільшенням частоти обертання ротора з 16,6 до 50 с^{-1} , вміст Карбону у рідкому біомінеральному добриві після біохімічної переробки відходів зменшується з 72 до 45%, а поживних елементів – підвищується в перерахунку на суху речовину, % мас.: N з 3,8 до 7,2; P з 1,66 до 5,3; K з 12,7 до 16,4; Ca з 7,0 до 14,6.

7. Введення у суміш відходів мікробіологічно активної добавки на стадії диспергування на частоті обертання ротора 50 с^{-1} у співвідношенні 1:30 призводить до скорочення тривалості перебування сировини у реакторі у 4 рази. Запропоновано промислове впровадження центробіжного диспергатора у поєднанні з мікробіологічною активацією у технології одержання рідких біомінеральних добрив з відходів. Оптимальною кратністю обробки вихідної сировини у центробіжному диспергаторі перед подачею у біохімічний реактор є 54 цикли на частоті обертання ротора 50 с^{-1} .

8. Встановлено залежності виходу біогазу, метану та карбон(IV) оксиду від тривалості процесу біохімічної переробки відходів. Виявлено оптимальний час перебування N,P,K,Ca-вмісних відходів у реакторі (6–12 діб) в залежності від вихідної сировини. Встановлено кінетичні параметри процесу біохімічної переробки відходів: константи швидкості та уявну енергію активації реакції мікробіологічного окислення ($24,851 \text{ кДж/моль}$).

9. Одержано 4 види рідких біомінеральних добрив з N,P,K,Ca-вмісних відходів, проаналізовано їх хімічний склад. Розвинені уявлення про механізм процесу одержання біомінерального добрива з N,P,K,Ca-вмісних відходів в складній гетерогенній системі «субстрат-рідина-газова-суміш-біомінеральне добриво», що описано диференціальним рівнянням дифузійно-конвективного переносу; визначено коефіцієнти масовіддачі для фази «твердий субстрат-рідина» – $199,28 \cdot 10^{-6}$ м/с та «газова суміш - біомінеральне добриво» – $142,72 \cdot 10^{-5}$ м/с.

10. Запропоновано математичну модель процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів. Проведено дослідження точок спокою даної моделі для безперервного режиму надходження сировини. Отримано вирази стаціонарних значень швидкості виходу біогазу, концентрацій субстрату і поживних речовин при різних значеннях відносної швидкості їх надходження у реактор. Одержано оптимальні значення відносної швидкості надходження сировини при безперервному режимі роботи реактора для 4-х типів N,P,K,Ca-вмісних відходів, що забезпечує максимальну швидкість виходу біогазу.

11. Досліджено кінетику утворення кальцинованої соди як супровідного продукту процесу біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів. Встановлено, що найвищий ступінь поглинання CO_2 98,53–98,71% при одержанні кальцинованої соди досягається за концентрації NaOH 10–20 %. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV)оксиду із біогазу.

12. Досліджено процес реагентної обробки Ca-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку з використанням содового методу. Знижено постійну жорсткість у рідких відходах до нормативного показника (менше $9 \text{ мг} \cdot \text{екв} / \text{дм}^3$). Виявлено, що оптимальна витрата кальцинованої соди залежить від вмісту іонів Магнію у вихідних рідких відходах, з підвищенням їх концентрації доза Na_2CO_3 збільшується. Виведено рівняння для знаходження оптимальної витрати кальцинованої соди в залежності від якості вихідних Ca-вмісних відходів.

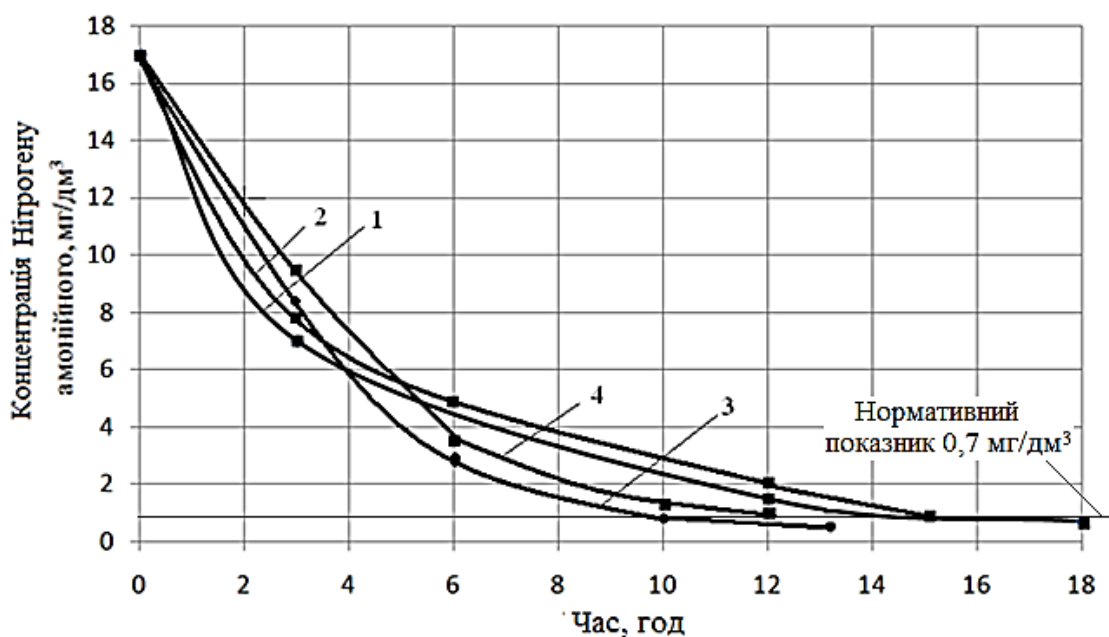
РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ N-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ ТА АМОНІЙ СУЛЬФАТУ

4.1 Переробка рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду

Рідкі відходи виробництва мінеральних добрив представляють собою комплекс хіміко-біологічних сполук різноманітного походження. У виробництві карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з амоніаку і вуглекислого газу утворюються рідкі N-вмісні відходи, які піддають біохімічній переробці [25,26,212–214]. Головними забруднюючим агентами даних рідких відходів є сполуки Нітрогену та зважені речовини. Для переробки даного типу відходів на промислових хімічних підприємствах використовують біохімічний метод, основі якого лежать процеси нітри-денітрифікації. Біохімічна переробка відходів представляє собою процес взаємодії субстрату із забруднюючими речовинами, що супроводжується їх руйнуванням і перетворенням у Карбон, вільний азот і інші речовини. Під час нітрифікації рідких відходів відбувається процес біохімічного окислення нітрифікуючими бактеріями Нітрогену амонійного до нітратів. При денітрифікації рідких відходів нітрати відновлюються групою бактерій виду *Pseudomonas* у вільний азот. Процес протікає за рахунок окислення метанолу Оксигеном нітратів. Хімізм та особливості нітри-денітрифікації зазначено у п. 1.6 дисертаційного дослідження.

Однією із задач, при створенні технологій переробки рідких відходів виробництва карбаміду, є визначення закономірностей окислення Нітрогену амонійного, знаходження кінетичних параметрів даного процесу і оптимального режиму аеробної біохімічної переробки. Для досліджень обрано рідкі відходи виробництва карбаміду ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» наступного складу: Нітроген амонійний – $16,7 \text{ мг/дм}^3$; нітрити – $1,64 \text{ мг/дм}^3$; нітрати – $63,77 \text{ мг/дм}^3$; зважені речовини – 110 мг/дм^3 . Експериментальні дослідження проводилися для чотирьох режимів біохімічного вилучення сполук Нітрогену в залежності від питомої витрати повітря, а саме: 1,4; 2,75; 4,25 та $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води. Четвертий режим співпадає з промисловими

даними. Процес біохімічної переробки рідких відходів в лабораторних умовах вели протягом 12–18 год в залежності від інтенсивності подачі повітря. Через визначені проміжки часу визначали концентрацію розчиненого кисню та Нітрогену амонійного у стоках. На рис. 4.1 надано результати впливу питомої витрати повітря на ступінь вилучення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду [213, 214].



1 – 1,4; 2 – 2,75; 3 – 4,15; 4 – 5,5

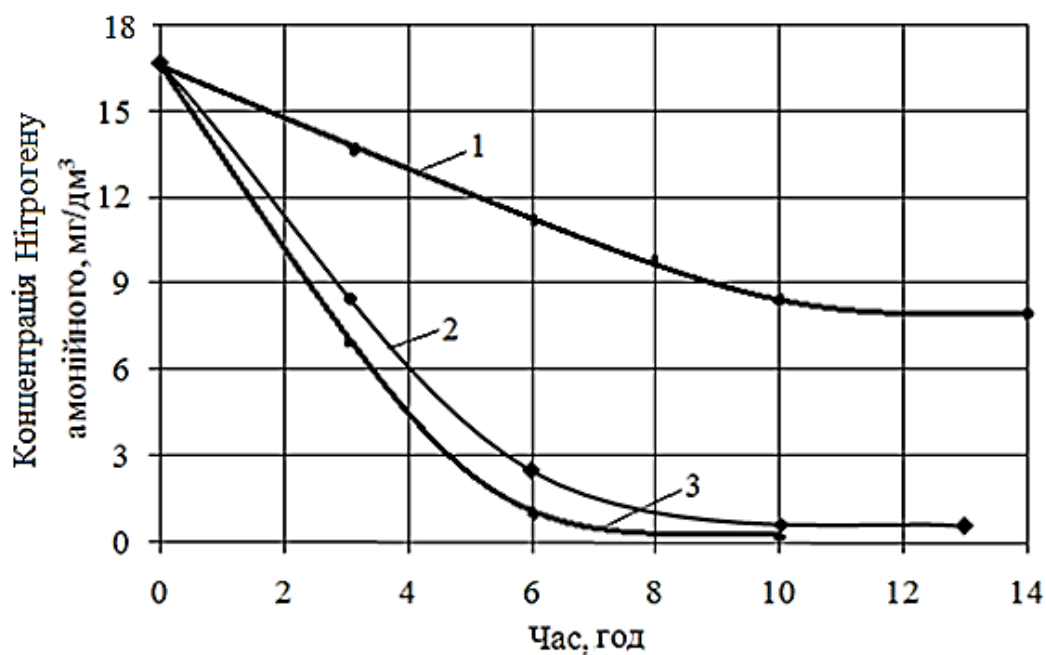
Рисунок 4.1 – Залежність концентрації Нітрогену амонійного від часу при питомій витраті повітря, $\text{м}^3/\text{м}^3$ рідких відходів

Результати випробувань і аналітичні розрахунки показали, що збільшення часу перебування суміші стічної води та активного мулу в аеротенках завжди сприятливо в плані досягнення підвищеного ступеня очищення. Показником якості очищених стічних вод є концентрація Нітрогену амонійного. Якщо його вміст менший $0,7 \text{ мг/дм}^3$, то це свідчить про те, що процес нітрифікації завершено.

Встановлено, що ступінь вилучення Нітрогену амонійного в залежності від питомої витрати повітря є різним. Зокрема, при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$, очистка до показника меншого за $0,7 \text{ мг/дм}^3$ досягається лише за 18 годин; $2,75$ за 15 годин; $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ за 13 годин і $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ за 12 годин.

Виходячи з результатів експериментальних досліджень, останні два режими є близькими, відрізняються лише тим, що очищення у третьому режимі на одну годину довше ніж у четвертому, що співпадає з промисловим, проте енергетичні витрати на подачу повітря у нітрифікатор можна скоротити на 25%.

Тому для промислово впровадження рекомендуємо саме цей режим при питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Результати експериментів підтверджені промисловими випробуваннями (додаток Л) і свідчать про те, що в умовах очисних споруд виробництва карбаміду існує реальна можливість скоротити інтенсивність подачі повітря на 25%, економлячи таким чином витрати енергії на аерацію [213, 214]. З метою визначення кінетичних параметрів процесу окислення Нітрогену амонійного і оптимізації технології, встановлено залежність концентрації $N_{\text{ам}}$ від температури рідких N-вмісних відходів та тривалості біохімічного процесу (рис. 4.2).



1 – 285 К; 2 – 291 К; 3 – 298 К

Рисунок 4.2 – Залежність концентрації Нітрогену амонійного від температури рідких N-вмісних відходів та тривалості біохімічного процесу

В результаті проведених досліджень встановлено, що при температурі рідких відходів 285 К (18°C) концентрація Нітрогену амонійного через 14 год

знижується лише до 8 мг/дм^3 і це говорить про те, що процес нітри-денітрифікації при даній температурі сповільнюється.

При максимальній температурі рідких відходів 298 K вміст Нітрогену амонійного вже через 10 год спадає до рівня $0,7 \text{ мг/дм}^3$, що свідчить про високу швидкість нітри-денітрифікації.

В процесі біохімічного вилучення сполук Нітрогену у рідких відходах виробництва карбаміду важливим показником є розчинений кисень. Одержано експериментальні криві концентрації розчиненого кисню в залежності від часу та питомої витрати повітря (рис. 4.3) [213, 214].

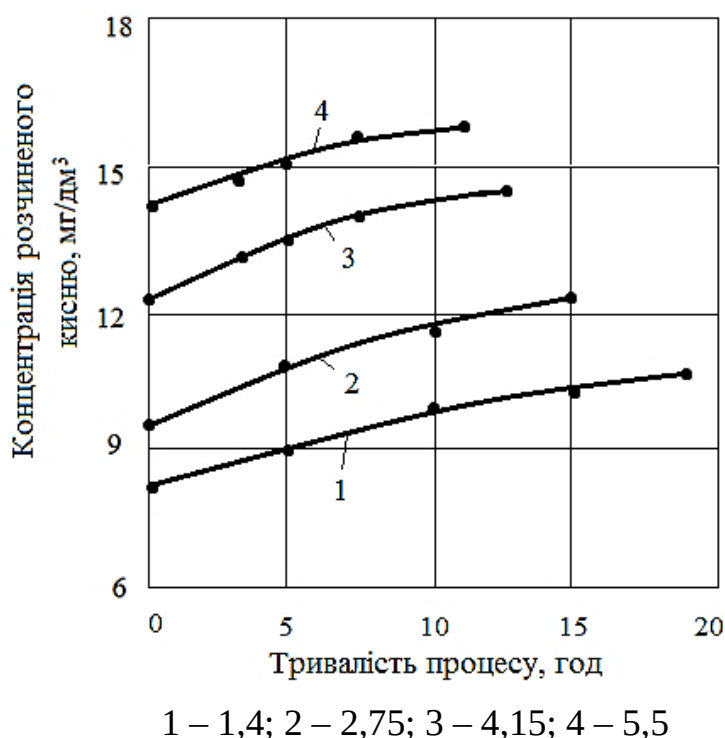


Рисунок 4.3 – Залежність концентрації розчиненого кисню від часу та питомої витрати повітря, $\text{м}^3/\text{м}^3$ рідких відходів

Встановлено, що концентрація розчиненого кисню є найбільшою при максимальній питомій витраті повітря $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ та часі аерації 12 год і становить $15,5 \text{ мг/дм}^3$. Мінімальну концентрацію розчиненого кисню виявили при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ на початку експерименту і вона дорівнює $8,07 \text{ мг/дм}^3$ [213, 214], тобто зі зростанням питомої витрати повітря та часу концентрація розчиненого кисню у рідких відходах підвищується.

4.2 Математичне описання процесу окислення Нітрогену амонійного з рідких відходів

Опишемо процес окиснення Нітрогену амонійного у рідких відходах виробництва карбаміду в інтервалі часу 2–10 годин. Тоді $\tau_1 = 2$ год; $\tau_2 = 10$ год; $C = 0,00088$ моль/дм³ (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Таблиця з експериментальними даними

Т, К	Концентрація Нітрогену амонійного	
	Через $\tau_1 = 2$ год C_1 , моль/дм ³	Через $\tau_2 = 10$ год; C_2 , моль/дм ³
285	0,00065	0,000055
291	0,00055	0,000027
298	0,00082	0,000470

Вихідна концентрація Нітрогену амонійного становить 16,75 мг/дм³ або 0,00088 моль/дм³, $\ln C = -7,03$. Швидкість хімічної реакції в інтервалі температур 285–298 К:

$$W_1 (T = 285 \text{ К}) = 0,00055 - 0,000027 / 8 = 0,000546625 \text{ моль/год.}$$

$$W_2 (T = 291 \text{ К}) = 0,00065 - 0,000055 / 8 = 0,000643125 \text{ моль/год;}$$

$$W_3 (T = 298 \text{ К}) = 0,00082 - 0,00047 / 8 = 0,00076125 \text{ моль/год.}$$

Тоді $\ln W_1 = \ln 0,000546625 = -7,511$; $\ln W_2 = \ln 0,000643125 = -7,349$; $\ln W_3 = \ln 0,00076125 = -7,18$.

Порядок реакції, знайдений за графіком залежності $\ln W$ від $\ln C$ наведено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Порядок реакції n , знайдений за графіком залежності $\ln W$ від $\ln C$

Температура рідких відходів, К	Порядок реакції n
285	$-7,511 / -7,03 = 1,06$
291	$-7,349 / -7,03 = 1,04$
298	$-7,18 / -7,03 = 1,02$

Виходячи з табл. 4.2, порядок реакції є близьким до 1. Кінетичні параметри процесу окислення Нітрогену амонійного у рідких відходах виробництва карбаміду представлено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Кінетичні параметри процесу окислення Нітрогену амонійного у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду

Температура рідких відходів, К	Константа швидкості хімічної реакції k	Логарифм константи швидкості хімічної реакції, lnk
285	0,000546625	-7,511
291	0,000643125	-7,349
298	0,00076125	-7,18

На рис. 4.4 надано залежність логарифму константи швидкості реакції окислення Нітрогену амонійного від $1/T$ в інтервалі температур 283–293 К.

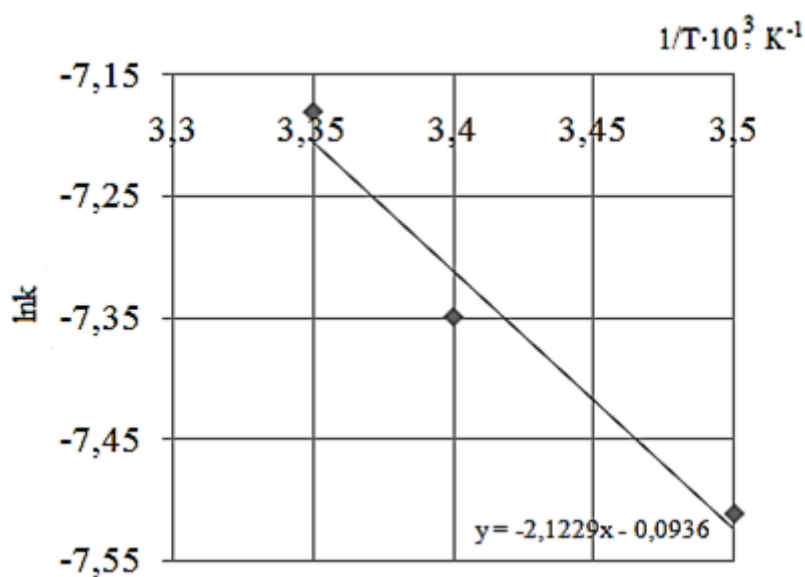


Рисунок 4.4 – Залежність логарифму константи швидкості реакції окислення Нітрогену амонійного (k) від $1/T$ в інтервалі температур 283–293 К

При знаходженні кута перетину прямої з віссю x, визначено величину енергії активації процесу окислення Нітрогену амонійного у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду, яка становить 6,49 кДж/моль.

Процес окислення Нітрогену амонійного до нітратів відбувається у нітрифікаторі, що представляє собою 4-секційний аеротенк-змішувач

глибиною 4,4 м, шириною 9 м довжиною 84 м. Рідкі відходи поступають у нітрифікатор, далі контактують з регенованим активним мулом, перемішуються та аерується повітрям, що подається в розміщеному на дні аеротенка пристрої для розпилення повітря. Для описання процесу нітрифікації запропоновано математичну модель ідеального змішування [313]:

$$V = \frac{dM_1}{dt} = (M_0 - M_1)w + q_M V \quad (4.1)$$

$$V = \frac{dC_1}{dt} = (C_0 - C_1)w + q_C V \quad (4.2)$$

$$\text{з початковими умовами } M_0 = \text{const}, C_0 = \text{const} \quad (4.3)$$

де M_0, M_1 – концентрація субстрату у вихідному потоці і об'ємі нітрифікатора відповідно, г/м³; C_0, C_1 – концентрація Нітрогену амонійного у вихідному потоці і об'ємі нітрифікатора відповідно, г/м³; q_M – швидкість росту субстрату, год⁻¹; q_C – швидкість окислення Нітрогену амонійного активним мулом; V – об'єм нітрифікатора, м³; w – питома витрата повітря, м³/м³; t – тривалість біохімічної переробки відходів, год.

Кінетичні параметри процесу нітрифікації q_M і q_C визначено за рівняннями [313]:

$$q_M = \frac{m_{\max} M \cdot C}{1 + C_{H^+} (K_1 + K_2) C_{H^+} (K_s + S) \exp[(T_{\text{opt}} - T_0)^2 / d] (1 + C_{\text{kat1}} / K_{\text{kat1}} + K_{\text{kat2}} / C_{\text{kat}})} - K_d M \quad (4.4)$$

$$q_C = - \frac{1}{Y_c} \frac{m_{\max} M \cdot C}{1 + C_{H^+} (K_1 + K_2) C_{H^+} (K_s + S) \exp[(T_{\text{opt}} - T_0)^2 / d] (1 + C_{\text{kat1}} / K_{\text{kat1}} + K_{\text{kat2}} / C_{\text{kat}})} \quad (4.5)$$

де $m_{\max}$ – максимальна питома швидкість росту субстрату, год⁻¹; K_d – константа швидкості відмирання субстрату, год⁻¹; K_s – константа напівнасичення, що показує вплив розчиненого кисню на процес нітрифікації, г/м³; Y_c – коефіцієнт, який пов'язує кількості субстрату і поживних речовин, які пішли на його приріст; K_1, K_2 – константи інгібування іонами Гідрогену; K_1 описує інгібування в кислій області ($H^+ > K_1$); K_2 описує

інгібування в лужній області ($K_2 > H^+$); H^+ – концентрація іонів Гідрогену; T_{opt} – оптимальна температура біохімічної переробки, К; T_0 – температура у реакторі, К; d – температурний діапазон, К; K_{kat1}, K_{kat2} – константи інгібування – активації у відповідних областях, pK_1 і pK_2 – константи дисоціації.

На основі обробки експериментальних даних одержано наступні значення параметрів біохімічної переробки відходів: $m_{max} = 0,6$; $K_s = 12$; $pK_1 = 6$; $K_1 = -\lg(pK_1)$; $pK_2 = 10$; $K_2 = -\lg(pK_2)$; $K_{kat1} = 4$; $K_{kat2} = 40$; $T_{opt} = 25^\circ\text{C}$; $d = 12\text{--}25^\circ\text{C}$; $K_d = 0,02$; $Y_c = 1$.

Системи рівнянь (4.1)–(4.2) вирішуються спільно з рівняннями кінетики біохімічного перетворення (4.4)–(4.5) методом Рунге-Кутта [313]. На рис. 4.5 представлені розрахункові дані кінетики процесу біохімічної переробки відходів виробництва карбаміду, що містять Нітроген амонійний, в залежності від питомої витрати повітря.

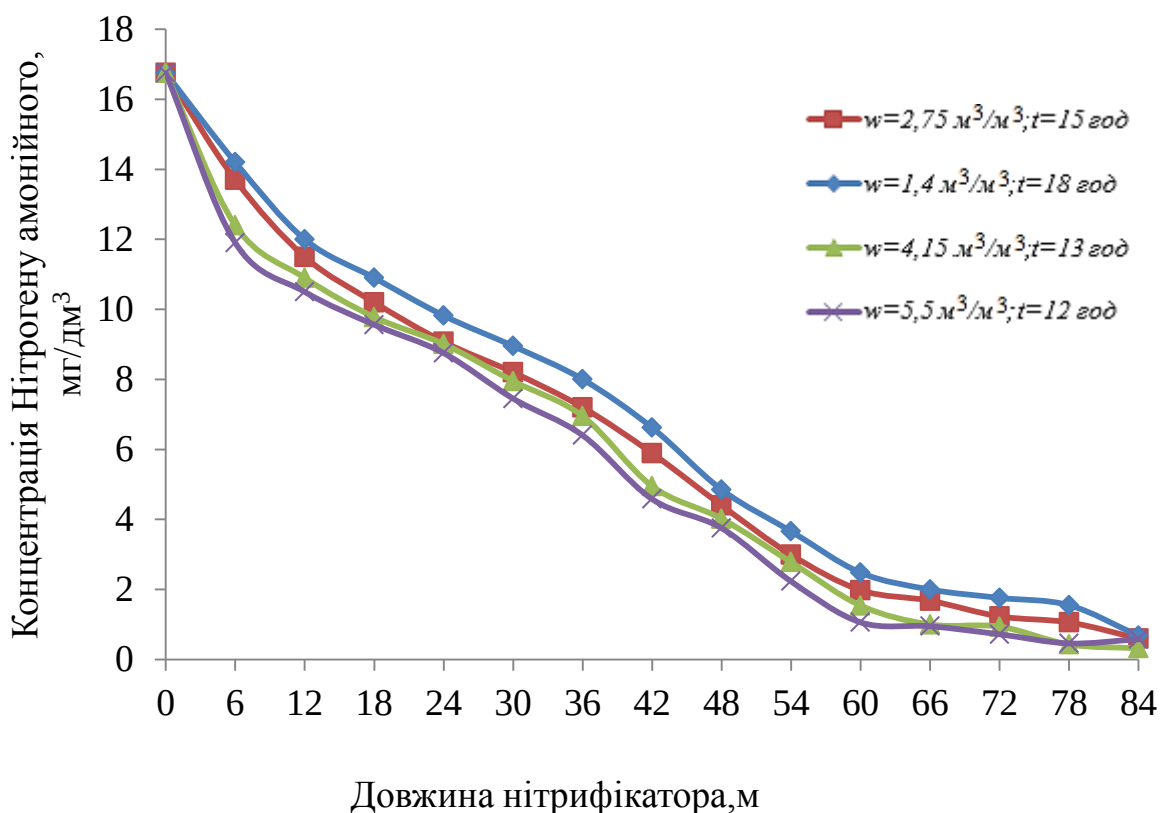


Рисунок 4.5 – Динаміка зміни концентрації Нітрогену амонійного у рідких відходах виробництва карбаміду по довжині нітрифікатора

Розрахунки по моделі показують, що допустимий вміст Нітрогену амонійного у рідких відходах досягається при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ за 18 год; $2,75$ за 15 год, $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ за 13 год і $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ за 12 год, що співпадає з експериментальними даними наведеними на рис. 4.1.

4.3 Дослідження процесу коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду

Для вирішення задачі одержання кінетичних залежностей процесу коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду використані наступні неорганічні коагулянти: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ [257,314–316]. Початковий вміст зважених речовин у рідких відходах складав $110 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Результати впливу дози та часу контактування реагентів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 зі стічною водою на залишковий вміст зважених речовин у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду представлено на рис. 4.6.

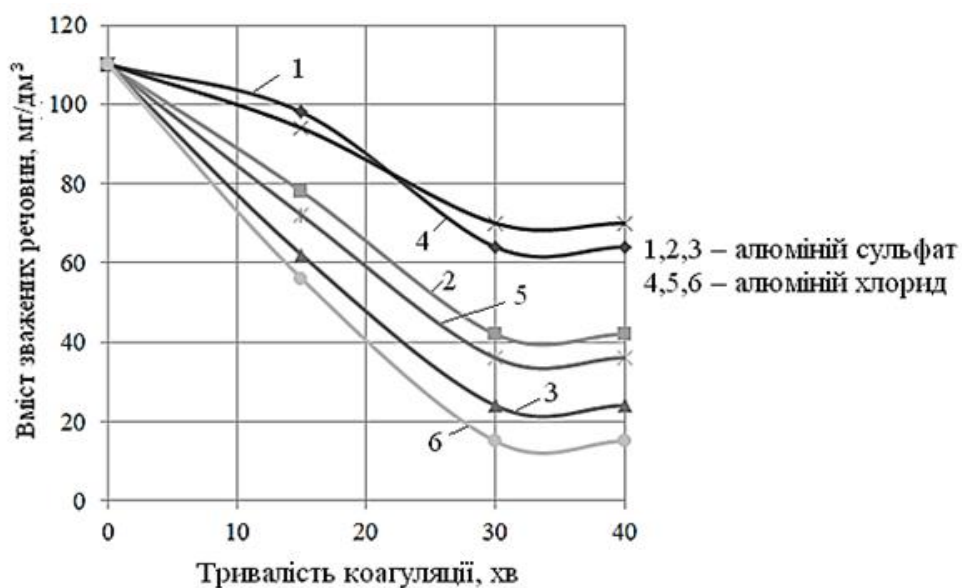


Рисунок 4.6 – Залежність вмісту зважених речовин у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду від тривалості коагуляції та дози алюмінієвих коагулянтів, $\text{мг}/\text{дм}^3$: 1, 4 – 20; 2, 5 – 40; 3, 6 – 60

Встановлено позитивний вплив алюмінію сульфату та алюмінію хлориду на вилучення зважених речовин з рідких відходів, проте в інтервалі

доз вказаних реагентів 20–60 мг/дм³ концентрацію забруднень не доведено до екологічно безпечного показника 8,23 мг/дм³. Тому на наступному етапі експериментальних досліджень використано більш сучасний коагулянт – алюміній гідроксохлорид аналогічними дозами. Залежність вмісту зважених речовин від тривалості коагуляції та дози алюміній гідроксохлориду представлено на рис. 4.7.

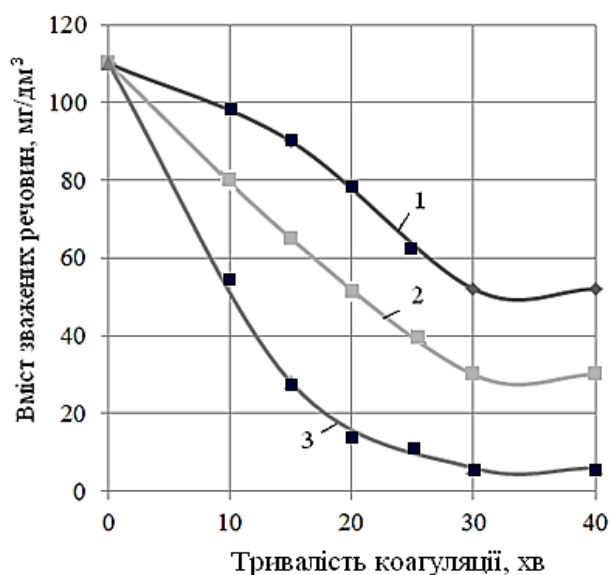


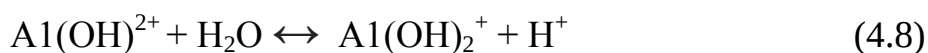
Рисунок 4.7 – Залежність вмісту зважених речовин у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду від тривалості коагуляції та дози алюміній гідроксохлориду, мг/дм³: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

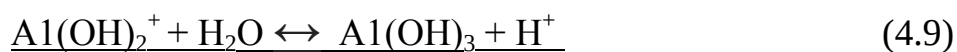
На рис. 4.7 показано, що зі збільшенням тривалості коагуляції, вміст зважених речовин знижується до показника 52, 30 та 6 мг/дм³ при дозі 20, 40 та 60 мг/дм³ відповідно. При цьому 30 хв є оптимальним часом коагуляції.

При додаванні у рідкі відходи алюміній гідроксохлориду, він дисоціює з утворенням іонів Алюмінію [317]:



Потім іони Алюмінію гідролізують за наступними хімічними реакціями [317]:





Ефективність гідролізу підвищується зі збільшенням температури та рН води [317].

Експериментальні дослідження проведено при рН води 7,2. Ступінь вилучення зважених речовин досяг 95% (менше ГДК) при використанні алюміній гідроксохлориду дозою 60 мг/дм³ та часі обробки 30 хв. В результаті коагуляції, утворюються осад алюміній гідроксиду, що сорбує на своїй поверхні зважені речовини, і, таким чином, відбувається освітлення рідких відходів.

Для перевірки достовірності експериментальних даних визначено масову частку Алюмінію у складі солей $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, та AlCl_3 :

$$\omega_{(\text{Al})} = \frac{M_{(\text{Al})} n}{M_{(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}} 100\% = \frac{27 \cdot 2}{342} 100\% = 15,79\%.$$

$$\omega_{(\text{Al})} = \frac{M_{(\text{Al})} n}{M_{(\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl})}} 100\% = \frac{27 \cdot 2}{174,5} 100\% = 30,95\%.$$

$$\omega_{(\text{Al})} = \frac{M_{(\text{Al})} n}{M_{(\text{AlCl}_3)}} 100\% = \frac{27}{133,5} 100\% = 20,22\%.$$

Розрахунки співпадають з експериментальними даними, адже найбільший вміст Алюмінію спостерігається саме у коагулянті $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, тому ефективність вилучення зважених речовин у цьому випадку є найбільшою. Оптимальна доза алюміній гідроксохлориду – 60 мг/дм³, час обробки 30 хв. Даний коагулянт та підібрані технологічні параметри рекомендовано до впровадження у технології вилучення зважених речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду.

Результати експериментальних досліджень підтверджені промисловими випробуваннями в умовах ПАТ «ДНПРОАЗОТ» (м. Кам'янське) – додаток 3 дисертаційної роботи.

4.4 Вплив вакуумування на процес зневоднення активного мулу та біохімічну переробку рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду

Для вирішення задачі дисертаційної роботи із визначення впливу вакуумування на ефективність зневоднення осадів стічних вод та біохімічну переробку промислових N-вмісних стоків, порівняно швидкість осідання частинок активного мулу очисних споруд виробництва карбаміду в залежності від тривалості процесу вакуумування при тиску 49 кПа (рис. 4.8) [272]. Експериментальні дослідження проведено у циліндричній ємності об'ємом 250 см³ висотою 24,5 см [272].

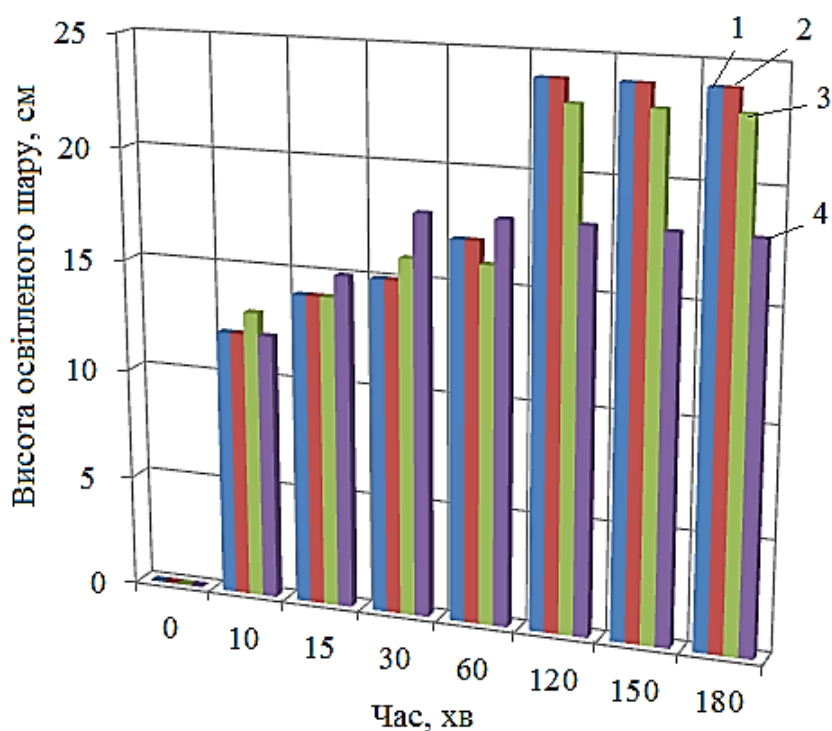


Рисунок 4.8 – Залежність висоти освітленого шару від часу осідання під дією вакууму 49 кПа: 1,2,3 – проби вакуумованого активного мулу; 4 – проба порівняння

Аналізуючи дані рис. 4.8, зроблено висновок, що вакуумування надлишкового активного мулу сприяє підвищенню швидкості його осідання і через 120 хв спостерігається максимальна висота освітленого шару (24) см. В

порівнянні з контрольною пробою (18 см), тобто ступінь осідання, а фактично зневоднення, підвищується на 33% [272].

Шляхом гідробіологічного аналізу визначено видовий склад мікроорганізмів активного мулу до та після вакуумування (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Видовий склад мікроорганізмів активного мулу ($\times 100$) до та після вакуумування

Невакуумований активний мул		Вакуумований активний мул	
Назва мікроорганізму	Кількість особин, шт	Назва мікроорганізму	Кількість особин, шт
<i>Arcella</i>	3	<i>Arcella</i>	5
<i>Spirilla</i>	3	<i>Spirilla</i>	10
<i>Bodo</i>	2	<i>Bodo</i>	5
<i>Notomata</i>	2	<i>Notomata</i>	-
<i>Diffugia</i>	2	<i>Diffugia</i>	-
Циста (коловертки)	2	<i>Aspedisca turrida</i>	1
<i>Eupliphna</i>	1	Циста (коловертки)	1
Зелена водорість	1	<i>Eupliphna</i>	7
<i>Coleps</i>	1	Зелена водорість	5
<i>Beggiota</i>	1	<i>Beggiota</i>	3
Загальна кількість мікроорганізмів	18	Загальна кількість мікроорганізмів	37

В результаті гідробіологічного аналізу встановлено, що кількість видів мікроорганізмів в залежності від часу вакуумування змінюється. Коловертки *Notomata*, *Diffugia* повністю зникли, вміст найпростіших таких як *Arcella*, *Spirilla*, *Bodo*, *Litonotus* інтенсивно збільшився. Зроблено припущення, що вакуумування дає для них нове джерело живлення, внаслідок підвищення вмісту ферментів за рахунок розкладання мікроорганізмів з числа коловерток *Natomata* та *Diffugia* [272].

Тобто дія вакууму на активний мул в залежності від типу мікроорганізму є різною. Мікроорганізми, які не можуть існувати без кисню, зокрема, коловертки, зникають, а інші види інтенсивно розмножуються за рахунок живлення продуктами розпаду.

На наступному етапі експериментальних досліджень встановлено вплив вакуумування на ефективність біохімічної переробки промислових рідких відходів виробництва карбаміду. У ході експерименту рідкі відходи біохімічно очищали у лабораторному нітрифікаторі, який є подібним до промислового при питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ на протязі 8 год, причому експеримент проводили для трьох проб. У першій пробі дегазацію не здійснювали, у другій та третій вихідні стоки вакуумували відповідно при тиску 40 кПа та 60 кПа, а потім проводили біохімічний процес у дегазованій воді. Ефективність очистки відслідковували за концентрацією Нітрогену амонійного, який є показником якості очищених нітрогенвмісних стічних вод. Якщо його вміст менше $0,7 \text{ мг}/\text{дм}^3$, то процес нітрифікації завершено. Залежність концентрації Нітрогену амонійного від тривалості біохімічного процесу у вакуумованій стічній воді при тисках 40–60 кПа представлено на рис. 4.9 [272].

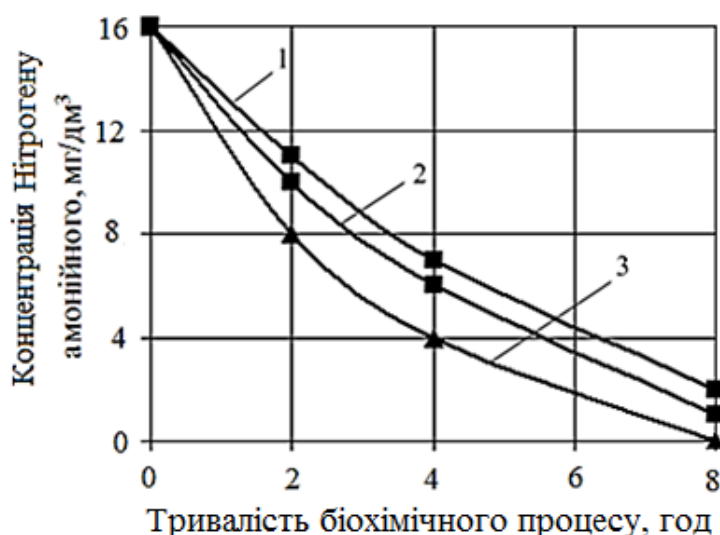


Рисунок 4.9 – Залежність концентрації Нітрогену амонійного від тривалості біохімічного процесу при атмосферному тиску (1) та під вакуумом, кПа: 40 (2) та 60 (3)

Виявлено, що попереднє вакуумування вихідних стоків під вакуумом 60 кПа сприяє підвищенню ефективності біохімічної переробки рідких відходів виробництва карбаміду. Зокрема, через 8 год біохімічного процесу ступінь вилучення Нітрогену амонійного збільшується на $1,75 \text{ мг/дм}^3$ (з 2 до $0,25 \text{ мг/дм}^3$), тобто до гранично допустимого скиду у міську каналізацію.

Таким чином, обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість використання методу вакуумування для прискорення біохімічних процесів в технології переробки промислових рідких відходів та утилізації осадів [272].

4.5 Кінетичні дослідження процесу переробки N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

У виробництві амоній сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ методом уловлювання амоніаку сульфатною кислотою утворюються рідкі N-вмісні відходи, основними забруднюючими агентами яких є смолисті речовини, феноли, амоніак та роданіди [31–33, 220, 266–271, 291, 318–325].

Згідно існуючої технології, смолисті речовини видаляються на стадії механічного очищення у смоловідстійнику та флотаторі. Технологією передбачено застосування FeSO_4 на стадії флотації. Проте дана технологічна операція не призводить до ефективного вилучення СР. Вміст смол та масел у водах перед біохімоочисткою не повинен перевищувати показника 25 мг/дм^3 , а наразі спостерігаються періодичні відхилення, про що свідчать рис. 4.10 і 4.11 [220]. Смоли та масла, не мають природних деструкторів і, передаючись по харчовим ланцюгам, стають небезпечними для людини. Тому пріоритетним напрямком в області дослідження технологій переробки рідких відходів є виявлення закономірностей процесів вилучення саме смолистих речовин, які скидається в природні екосистеми разом з промисловими рідкими відходами виробництва амоній сульфату або попадають у атмосферне повітря при мокрому гасінні коксу.

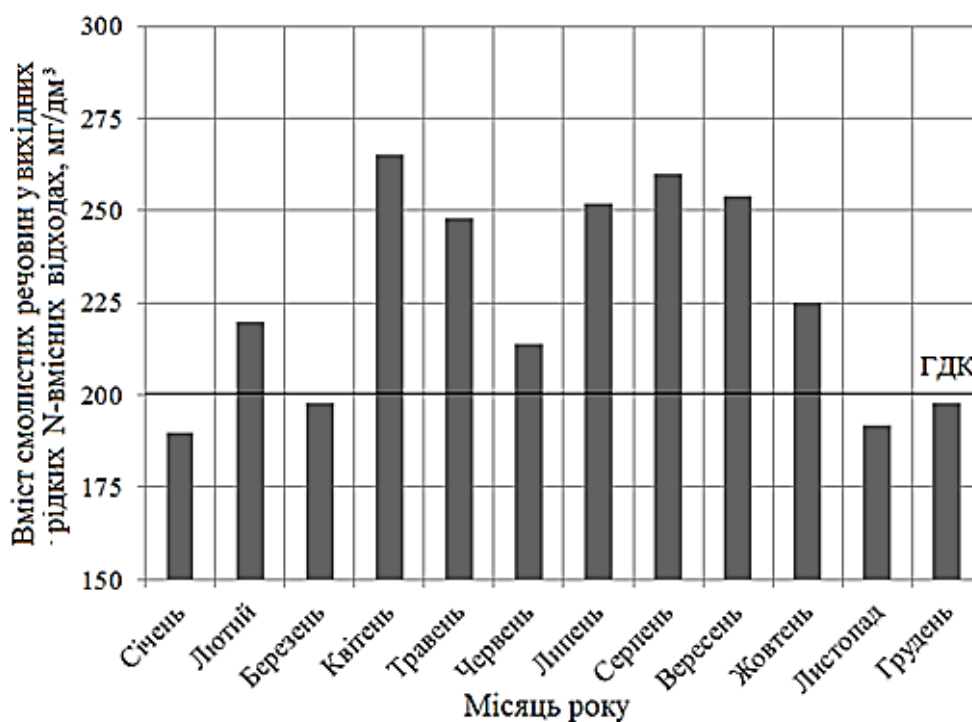


Рисунок 4.10 – Вміст СР у вихідних рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату ПАТ ЄВРАЗ «Дніпровський КХЗ»(2016 рік)

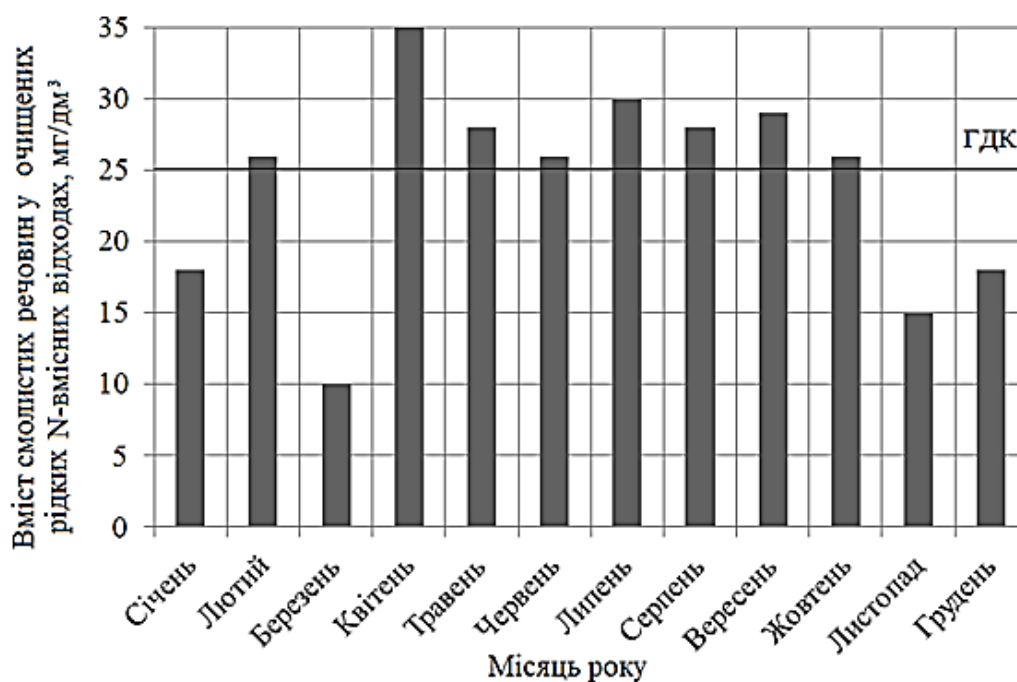


Рисунок 4.11 – Вміст СР у очищених рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату ПАТ ЄВРАЗ «Дніпровський КХЗ» »(2016 рік)

Дослідження процесу вилучення СР з рідких відходів умовно поділено на два етапи: дослідження особливостей видалення політанту методами реагентної флотації та адсорбції.

Експерименти пов'язані із вирішенням однієї із задач дисертаційної роботи, що полягає у проведенні кінетичних досліджень та обґрунтування технологічно доцільного режиму процесу переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату. Для вилучення СР випробувано наступні неорганічні солі $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ та FeCl_3 . У табл. 4.5 представлені результати впливу дози реагентів на залишкову концентрацію СР у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату для ферумвмісних коагулянтів [267].

Таблиця 4.5 – Залежність залишкової концентрації СР у рідких N-вмісних відходах від дози ферумвмісних коагулянтів

Доза реагента, мг/дм ³	Залишковий вміст СР , мг/дм ³		
	FeSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeCl_3
0	265	265	265
30	65	33	19
50	60	20	13
70	59	19	10

У табл. 4.6 показано результати впливу дози реагентів на залишкову концентрацію СР для алюмінійвмісних коагулянтів [267].

Таблиця 4.6 – Залежність залишкової концентрації СР у рідких N-вмісних відходах від дози алюмінійвмісних коагулянтів

Доза реагента, мг/дм ³	Залишковий вміст СР , мг/дм ³		
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	AlCl_3	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$
0	265	265	265
30	130	82	19
50	100	70	13
70	95	67	10

Результати експериментальних досліджень свідчать про те, що необхідний ступінь вилучення СР (менше 25 мг/дм³) досягається при використанні $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ за оптимальної концентрації

відповідно 50, 30 та 30 мг/дм³, в той час як інші реагенти не забезпечують потрібної ефективності очистки.

При додаванні неорганічних коагулянтів у рідкі відходи, зважені колоїдні часточки (смоли, масла, частинки коксу – заряджені негативно) через сили електростатичної взаємодії сорбуються на поверхні колоїдних гідроксидів металів, заряджених позитивно, які утворюються під час гідролізу. Під дією сили тяжіння, укрупнені агрегати питомою вагою більше 1 г/дм³ осідають на дно реактора (переважно, скоагульовані частинки коксу та важкі смоли), а речовини, питома вага яких менша 1 г/дм³, спливають у потоці пропущеного через воду повітря на поверхню у вигляді піни (легкі масла та смоли). У промислових умовах процес можна проводити у великих відстійниках-флотаторах, через які спеціальними аераторами необхідно подавати повітря. Сфлотовані масла у вигляді піни видаляються з поверхні води шкребковим пристроєм, а знемаслена вода через перетік та збірний лоток прямує на подальшу переробку.

Ефективність вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації, розрахована для кожного коагулянту представлена у табл. 4.7 [267].

Таблиця 4.7 – Ефективність вилучення (Е) СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації, %

Доза реаген- та, мг/дм ³	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	Al ₂ (OH) ₅ Cl	AlCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Безреа- гентна флотація
30	95,38	85,25	71,43	92,63	61,75	39,17	36,87
50	97,69	90,78	72,35	94,47	67,74	53,92	36,87
70	98,62	90,78	72,35	95,39	68,66	53,92	36,87

Як свідчать результати наведені у табл. 4.7, найвищою ефективністю володіють ферумвмісні коагулянти: ферум(III) сульфат та ферум(III) хлорид, а також алюміній гідроксохлорид. Оптимальна доза, при якій відбувається доведення вмісту СР до нормативного значення 25 мг/дм^3 , для FeCl_3 та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ складає 30 мг/дм^3 , для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 50 мг/дм^3 . Інші реагенти не забезпечують потрібного ступеня очистки. Суттєвим недоліком використання ферумвмісних коагулянтів є значне збільшення швидкості корозії сталевих апаратури у середовищі фенольних стічних вод, тому рекомендовано застосовувати у промислових умовах алюміній гідроксохлорид $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Цей реагент володіє високою ефективністю в порівнянні з іншими коагулянтами, найменш корозійно активний, не викликає зниження рН та працює в широкому інтервалі значень температур [267].

Досліджено вплив крупності бульбашок повітря на величину вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату при реагентній флотації і доведення концентрації останніх до нормативних значень. Результати експериментальних досліджень процесу вилучення СР з промислових рідких відходів коагулянтами FeCl_3 та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ в залежності від вихідної їх концентрації, діаметру фільтросної трубки та часу контактування представлено на рис. 4.12 та 4.13 [270].

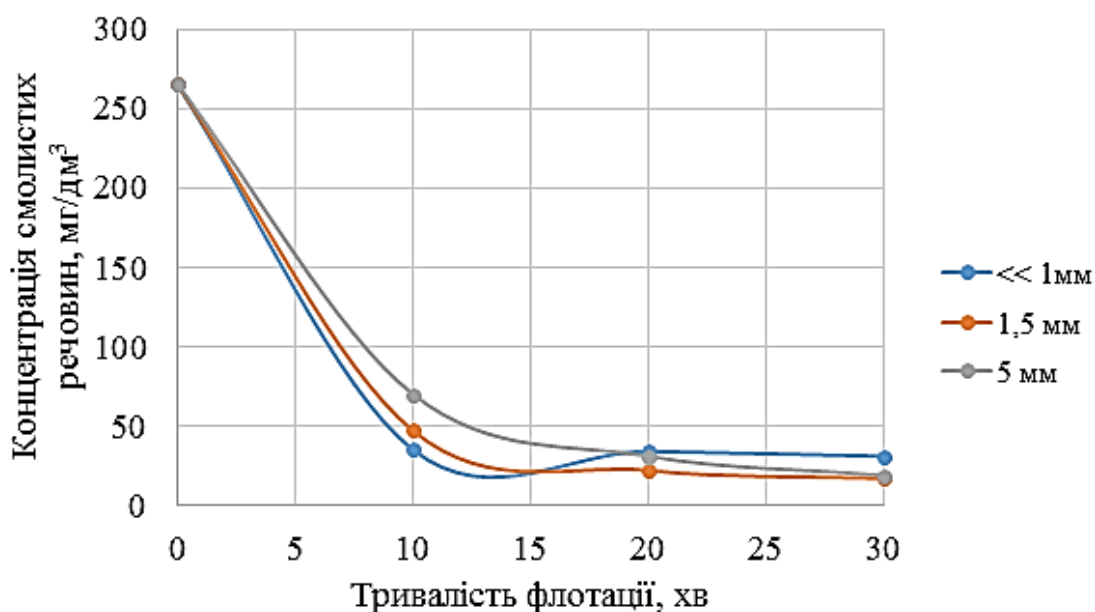


Рисунок 4.12 – Залежність концентрації СР від тривалості флотації при різних діаметрах фільтросної трубки з додаванням коагулянту FeCl_3 у кількості 30 мг/дм^3

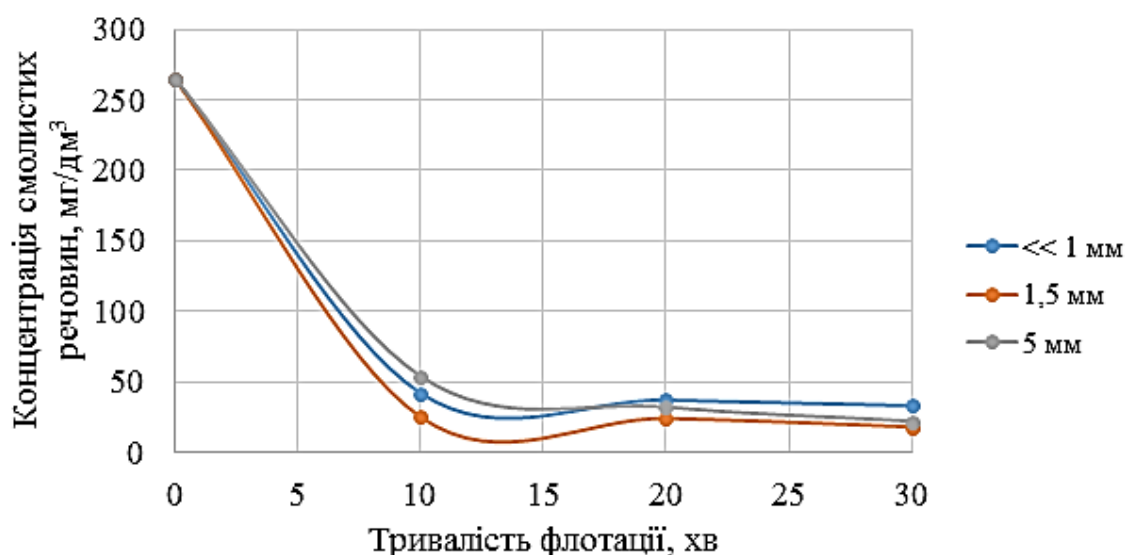
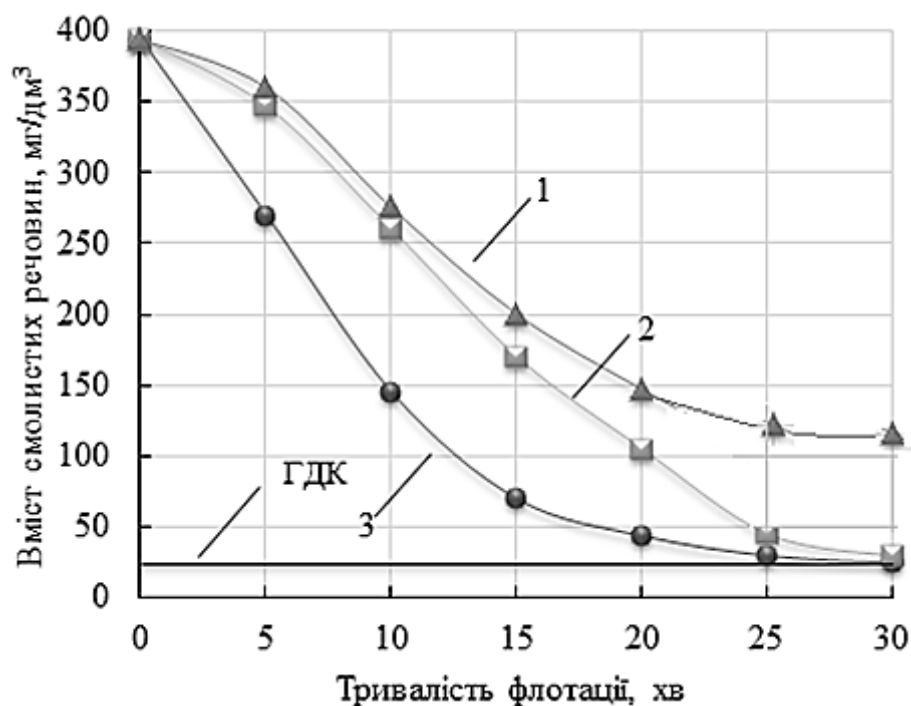


Рисунок 4.13 – Залежність концентрації СР від тривалості флотації при різних діаметрах фільтросної трубки з додаванням коагулянту $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ у кількості 30 мг/дм^3

Як видно з рис. 4.12 та 4.13, для флотації обома коагулянтами при часі обробки 30 хв, оптимальним виявився середній діаметр фільтросної трубки (1,5 мм). Дані умови проведення процесу забезпечили доведення вмісту кам'яновугільних смол до норм ГДК (вміст смол після флотації: FeCl_3 – 17 мг/дм^3 ; AlCl_3 – 18 мг/дм^3). Таким чином, обидва реагенти виявились однаково високоефективними, але перевагу слід надати $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, як менш корозійно-активному [270].

На наступному етапі досліджено ефективність застосування коагулянту $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ в поєднанні з флокулянтами різних типів для підвищення ступеню вилучення СР до нормативних значень [269]. Проведено випробування коагулянту $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ у кількості 25 мг/дм^3 з додаванням аніонного та катіонного флокулянтів (А3330 та СW3279, відповідно) у кількості 4 мг/дм^3 при використанні фільтросної трубки діаметром 1,5 мм для забезпечення диспергування повітря до бульбашок оптимального розміру. Температура рідких відходів становила 284 К. Результати експериментальних досліджень наведено на рис. 4.14 [28].

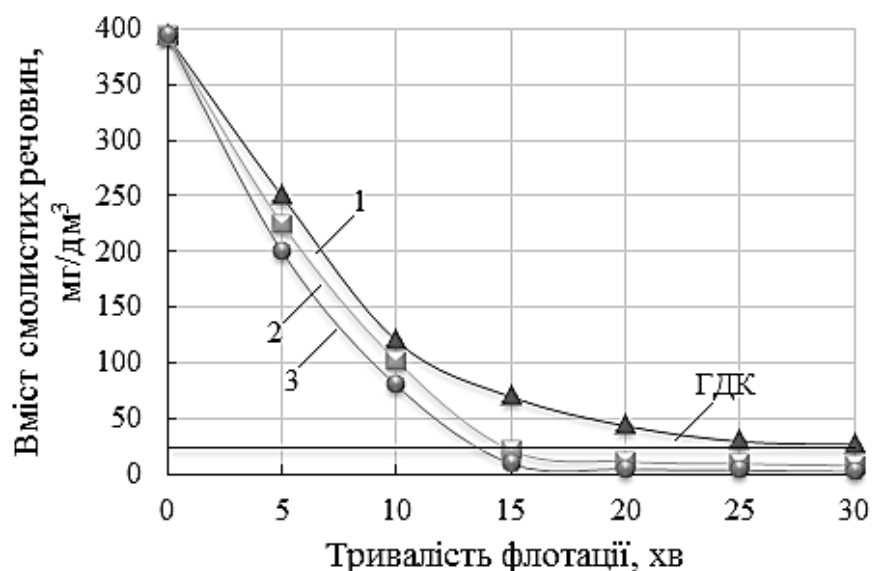


1 – без флокулянту; 2 – катіонний CW3279; 3 – аніонний A3330

Рисунок 4.14 – Залежність вмісту СР від тривалості реагентної флоатації при застосуванні $25 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ з додаванням різних типів флокулянтів

Встановлено, що найвищою ефективністю володіє алюміній гідроксохлорид з додаванням аніонного флокулянту A3330. При таких технологічних параметрах вміст СР знижується до 25 мг/дм^3 . Застосування катіонного флокулянту характеризується меншим ступенем вилучення СР – вміст в очищеній воді 30 мг/дм^3 (на 5 мг/дм^3 більше ГДК). Найменш ефективним є застосування коагулянту без флокулянту ($102,5 \text{ мг/дм}^3$ СР в очищеній воді). Аніонний флокулянт можна застосувати для осадження зважених речовин в первинних відстійниках міських і виробничих стічних вод, а $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ володіє високою ефективністю в порівнянні з іншими коагулянтами, менш корозійно активний ніж ферумвмісні коагулянти, не викликає зниження рН та працює в широкому інтервалі значень температур. Таким чином, рекомендовано поєднання $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ з аніонним флокулянтом A3330 для подальших досліджень [28, 269].

На другому етапі визначено вплив температури рідких відходів в інтервалі значень 284–323 К на процес вилучення СР методом реагентної флотації з додаванням коагулянту $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і аніонного флокулянту А3330. Доза коагулянту становила 25 мг/дм^3 , флокулянту – 4 мг/дм^3 . Результати досліджень представлено на рис. 4.15 [28].



1 – 284 К; 2 – 303 К; 3 – 323 К

Рисунок 4.15 – Залежність вмісту СР від тривалості реагентної флотації із застосуванням 25 мг/дм^3 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і аніонного флокулянту А3330 у кількості 4 мг/дм^3 при різних температурах рідких відходів

З рис. 4.15 видно, що збільшення температури в інтервалі 284–323 К суттєво підвищує ефективність вилучення СР при реагентній флотації та скорочує тривалість переробки до норм ГДК вдвічі (з 30 до 15 хв). Досліди, які проводились при температурі рідких відходів 323 К, тобто в умовах, ідентичних промисловим, демонструють найвищу ефективність очищення порядку 98 % (залишкова концентрація СР в очищеній воді після 30 хв флотації – $7,5 \text{ мг/дм}^3$) [28]. Зростання температури рідких відходів до 303 К забезпечує майже таку саму ефективність очистки, як і при 323 К. Підвищення температури рідких відходів призводить до зростання

ефективності процесу очищення, що є наслідком збільшення швидкості коагуляції високодисперсних часточок СР за рахунок прискорення броунівського руху молекул рідкої фази [28].

Досліджено можливість часткового заміщення $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ більш дешевим FeSO_4 , який у великих кількостях утворюється у процесі сульфатнокислотного травлення Феруму, без збільшення загальної дози коагулянту. Існуючою технологією очистки стоків від СР на ПАТ ЄВРАЗ «Дніпровський КХЗ» передбачене застосування FeSO_4 в якості основного реагенту. Для порівняння використано інший алюмінійвмісний коагулянт – AlCl_3 . Результати дослідження зображено на рис. 4.16 [28].



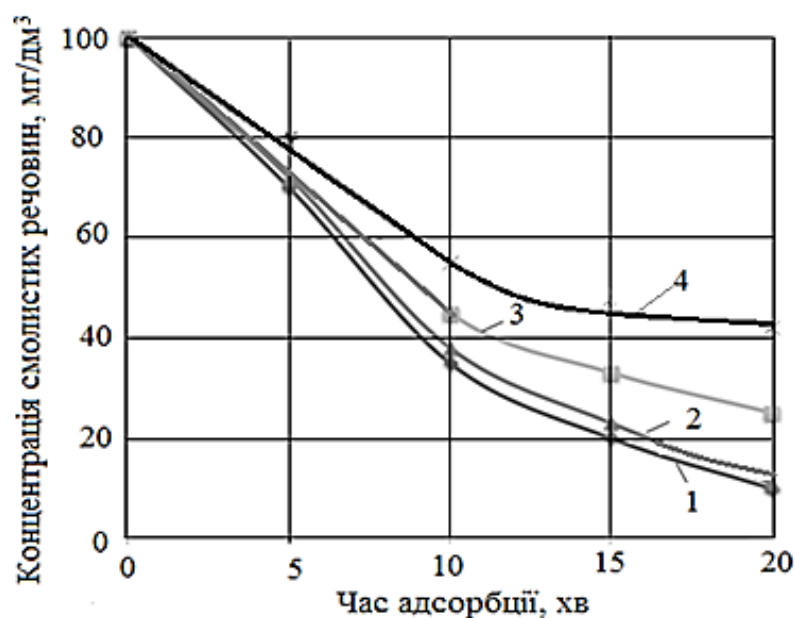
1 – 10 мг/дм³ $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ + 10 мг/дм³ FeSO_4 + 4 мг/дм³ A3330;
 2 – 10 мг/дм³ AlCl_3 + 10 мг/дм³ FeSO_4 + 4 мг/дм³ A3330

Рисунок 4.16 – Залежність вмісту СР від тривалості реагентної флотації для різних комбінацій коагулянтів та флокулянту A3330

Встановлено, що найбільшою ефективністю видалення СР з рідких відходів володіє комбінація $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ та FeSO_4 витратою кожного реагенту 10 мг/дм³ з додаванням аніонного флокулянту дозою 4 мг/дм³, при таких технологічних параметрах вміст СР після 30 хв флотації знижується до 7,5 мг/дм³. Поєднання AlCl_3 та FeSO_4 є менш ефективним (вміст СР в

очищених відходах $9,5 \text{ мг/дм}^3$). Таким чином, сумісне використання $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ та FeSO_4 є технологічно і економічно виправданим, дозволяє використовувати метод реагентної флотації при дозі коагулянту 20 мг/дм^3 [28].

Експериментальні дослідження з виявлення найбільш ефективного адсорбенту для вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату проведено із натрієвим та кальцієвим бентонітами, активованим вугіллям та торфом [27]. Залежність залишкової концентрації СР при вихідному вмісті 100 мг/дм^3 від часу адсорбції при використанні вказаних адсорбентів дозою 2 г/дм^3 представлено на рис. 4.17 [27].

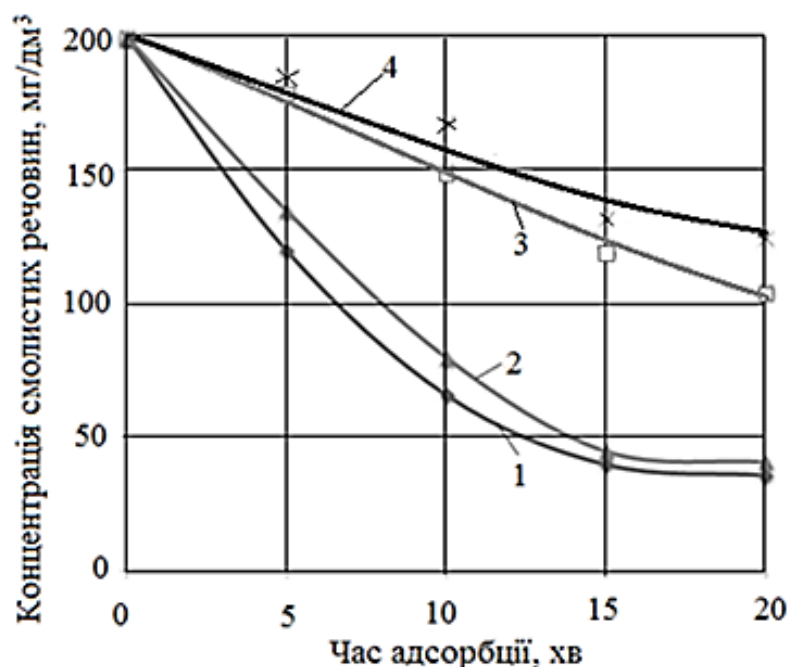


1 – натрієвий бентоніт; 2 – активоване вугілля; 3 – кальцієвий бентоніт;
4 – торф

Рисунок 4.17 – Залежність залишкової концентрації СР при вихідному вмісті 100 мг/дм^3 від часу адсорбції

При вихідній концентрації СР 100 мг/дм^3 і дозі адсорбентів 200 мг/дм^3 знижено вміст масел до 10 мг/дм^3 при застосуванні натрієвого бентоніту, 25 мг/дм^3 – кальцієвого, 11 мг/дм^3 – активованого вугілля, 42 мг/дм^3 – торфу. Виявлено, що найбільш ефективним адсорбентом є натрієвий бентоніт [27].

Залежність залишкової концентрації СР при вихідному вмісті 200 мг/дм^3 від часу адсорбції із застосуванням натрієвого бентоніту, активованого вугілля, кальцієвого бентоніту і торфу у кількості 2 г/дм^3 надано на рис. 4.18 [27].



1 – натрієвий бентоніт; 2 – активоване вугілля; 3 – кальцієвий бентоніт;
4 – торф

Рисунок 4.18 – Залежність залишкової концентрації СР при вихідному вмісті 200 мг/дм^3 від часу адсорбції

При вихідній концентрації СР 200 мг/дм^3 і дозі адсорбентів 2 г/дм^3 вміст кам'яновугільних смол та масел знижено до показника 36 мг/дм^3 при застосуванні натрієвого бентоніту, 105 мг/дм^3 – кальцієвого, 41 мг/дм^3 – активованого вугілля, 125 мг/дм^3 – торфу [27].

Для визначення питомої поверхні вказаних адсорбентів оброблено рідкі відходи з різним вмістом СР, а саме 100, 200, 500 та 1000 мг/дм^3 . Доза адсорбенту становила 2 г/дм^3 . Результати експерименту представлені у табл. 4.8 [27].

Таблиця 4.8 – Результати адсорбційного вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

Початкова концентрація СР, мг/дм ³	Залишкова концентрація СР, мг/дм ³			
	Натрієвий бентоніт	Кальцієвий бентоніт	Активоване вугілля	Торф
100	10	25	11	42
200	36	105	41	125
500	255	400	310	419
1000	750	900	800	918

Обговорений вище процес задовільно описується теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра на межі фаз «розчин-адсорбент». На основі експериментальних даних розраховано граничне значення адсорбції (ємність адсорбційного мономолекулярного шару) та питому поверхню кожного адсорбенту. Розрахунки проведено методом побудови та лінеаризації ізотерм адсорбції Ленгмюра і враховано середню молярну масу СР згідно із табл. 4.9 [30], в якій перелічено основні компоненти СР.

Таблиця 4.9 – Основні компоненти СР

Компонент	Хімічна формула
$\alpha, (\beta)$ -метилнафталіни	C ₁₁ H ₁₀
Нафталін	C ₁₀ H ₈
Дифеніл	C ₁₂ H ₁₀
Інден	C ₉ H ₈
Аценафтен	C ₁₂ H ₁₀
Дибензотіофен	C ₁₂ H ₈ S
Бензотіофен	C ₈ H ₆ S
Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀

Як видно з табл. 4.17, основними складовими СР є нафталін та його гомологи. Розрахунок майданчику, який припадає на одну молекулу у заповненому моношарі на поверхні сорбенту виконано за формулою, запропонованою Брунауером та Емметом [326,327]:

$$\omega = 1,091 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3} = 1,531 V^{2/3}, \quad (4.11)$$

де M – молекулярна маса адсорбату, г/моль;

ρ – густина адсорбату у рідкому стані, г/см³;

V – молярний об'єм адсорбату, см³/моль.

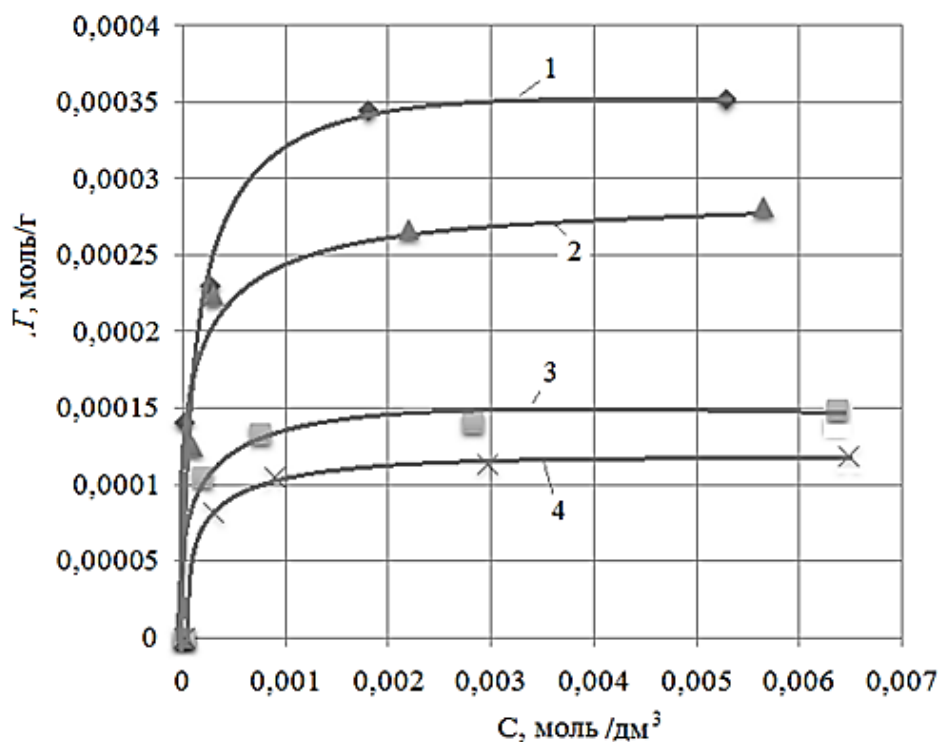
Середня площа молекул СР становить 85 Å².

Вихідні дані для побудови класичної (в координатах Γ –С) та лінеаризованої (в координатах C/Γ – С) ізотерм адсорбції та знаходження питомої поверхні адсорбентів надано у табл. 4.10 [27].

Таблиця 4.10 – Вихідні дані для визначення питомої поверхні адсорбентів

Адсорбент	C_0 , г/ дм ³	C_0 моль/дм ³	C г/дм ³	C моль/дм ³	C_0-C , моль/дм ³	Γ , моль/г	C/Γ , г/дм ³
Натрієвий бентоніт	0,1	0,000704	0,01	0,000070	0,000634	0,000127	0,555556
	0,2	0,001408	0,036	0,000254	0,001155	0,000231	1,097561
	0,5	0,003521	0,255	0,001796	0,001725	0,000345	5,204082
	1	0,007042	0,75	0,005282	0,001761	0,000352	15
Кальцієвий бентоніт	0,1	0,000704	0,025	0,000176	0,000528	0,000106	1,666667
	0,2	0,001408	0,105	0,000739	0,000669	0,000134	5,526316
	0,5	0,003521	0,4	0,002817	0,000704	0,000141	20
	1	0,007042	0,9	0,006338	0,000704	0,000141	45
Активоване вугілля	0,1	0,000704	0,011	0,000077	0,000627	0,000125	0,617978
	0,2	0,001408	0,041	0,000289	0,00112	0,000224	1,289308
	0,5	0,003521	0,31	0,002183	0,001338	0,000268	8,157895
	1	0,007042	0,8	0,005634	0,001408	0,000282	20
Торф	0,1	0,000704	0,042	0,000296	0,000408	0,000082	3,62069
	0,2	0,001408	0,125	0,00088	0,000528	0,000106	8,333333
	0,5	0,003521	0,419	0,002951	0,00057	0,000114	25,8642
	1	0,007042	0,918	0,006465	0,000577	0,000115	55,97561

На рис. 4.19 представлені ізоТЕРМИ адсорбції СР на поверхні адсорбентів [27].

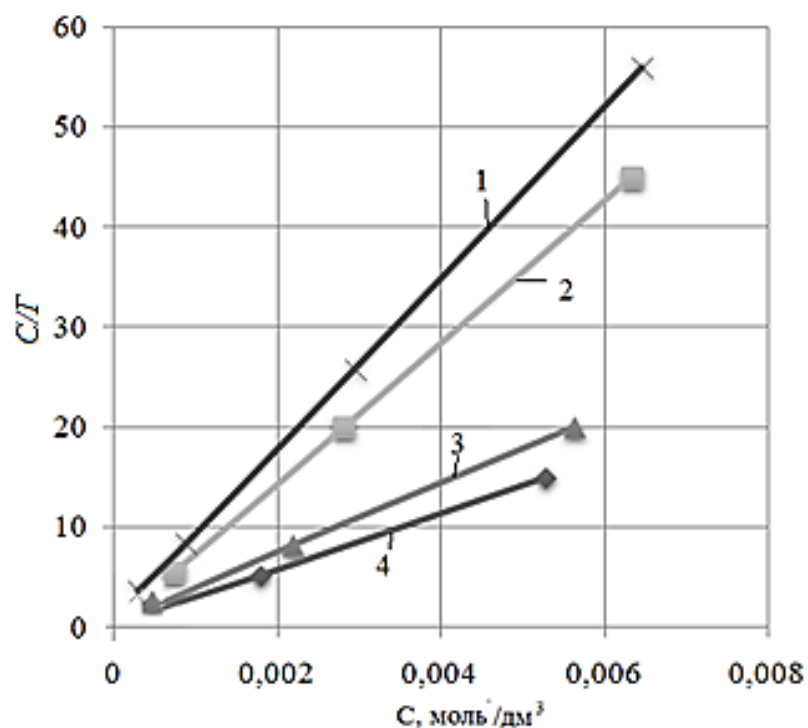


1 – натрієвий бентоніт; 2 – активоване вугілля; 3 – кальцієвий бентоніт;
4 – торф

Рисунок 4.19 – ІзоТЕРМИ адсорбції СР на поверхні адсорбентів

ІзоТЕРМИ адсорбції мають подібну форму і, згідно з класифікацією Гільса [328], можуть бути віднесені до найбільш загального класу L2 (клас Ленгмюра). ІзоТЕРМИ цього класу увігнуті щодо осі концентрацій, причому при досягненні визначеної концентрації адсорбтиву в адсорбаті утворюють криві майже паралельні осі концентрацій сорбованої речовини (досягають стану насичення).

На рис. 4.20 представлені лінеаризовані ізоТЕРМИ адсорбції СР на поверхні сорбентів, на основі яких визначено граничне значення адсорбції [27].



1 – натрієвий бентоніт; 2 – активоване вугілля; 3 – кальцієвий бентоніт;
4 – торф

Рисунок 4.20 – Лінеаризовані ізотерми адсорбції СР на поверхні сорбентів

У табл. 4.11 представлено характеристики адсорбентів для вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату [27].

Таблиця 4.11 – Характеристики адсорбентів для вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

Стаття	Натрієвий бентоніт	Кальцієвий бентоніт	Активоване вугілля	Торф
Граничне значення адсорбції, моль/г	0,000361	0,000142	0,000287	0,000118
Питома площа поверхні адсорбенту, м²/г	184,67	72,78	146,74	60,31

Із табл. 4.11 видно, що найбільшою питомою поверхнею по відношенню до СР володіє лужна бентонітова глина, тому подальші експериментальні дослідження проводили з нею. Встановлено залежність концентрації СР від дози натрієвої бентонітової глини при часі контактування 20 хв, яку надано на рис. 4.21 [329–331].

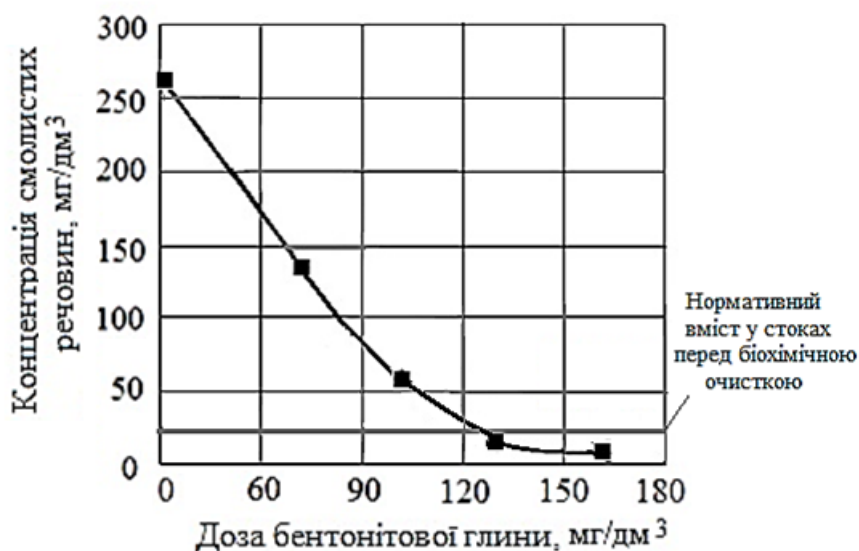
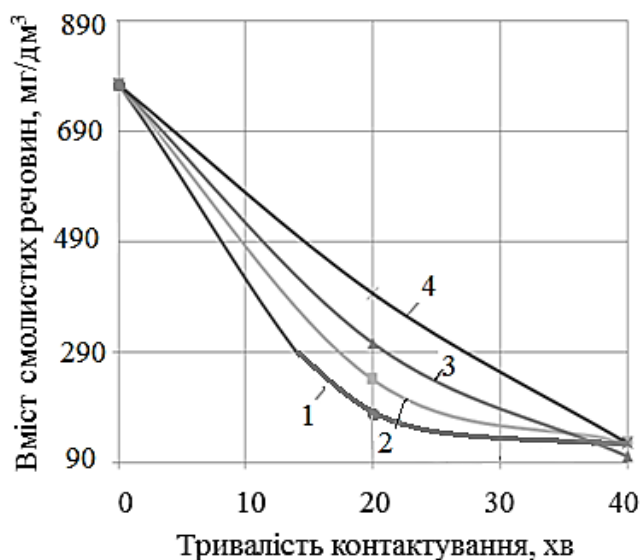


Рисунок 4.21 – Залежність концентрації СР від дози натрієвої бентонітової глини при часі контактування 20 хв

Натрієва бентонітова глина проявляє високу ефективність, при цьому доза адсорбенту 130 мг/дм^3 є оптимальною [331]. За даних умов вміст СР знижується до 15 мг/дм^3 , тобто відбувається доведення концентрації СР до нормативного показника $< 25 \text{ мг/дм}^3$. При внесенні у рідке середовище бентоніт інтенсивно набухає, розвиває велику питому поверхню на якій адсорбується полютант [322].

Враховуючи економічну доцільність, для переробки рідких відходів з підвищеним вмістом СР – 775 мг/дм^3 , поряд з бентонітом випробувано також цеоліт та ПА на основі СЛ і КВ. Дозу адсорбентів обрано в інтервалі $1\text{--}2 \text{ г/дм}^3$. На рис. 4.22 представлено залежність концентрації СР від часу при дозі адсорбентів 1 г/дм^3 [232, 255].

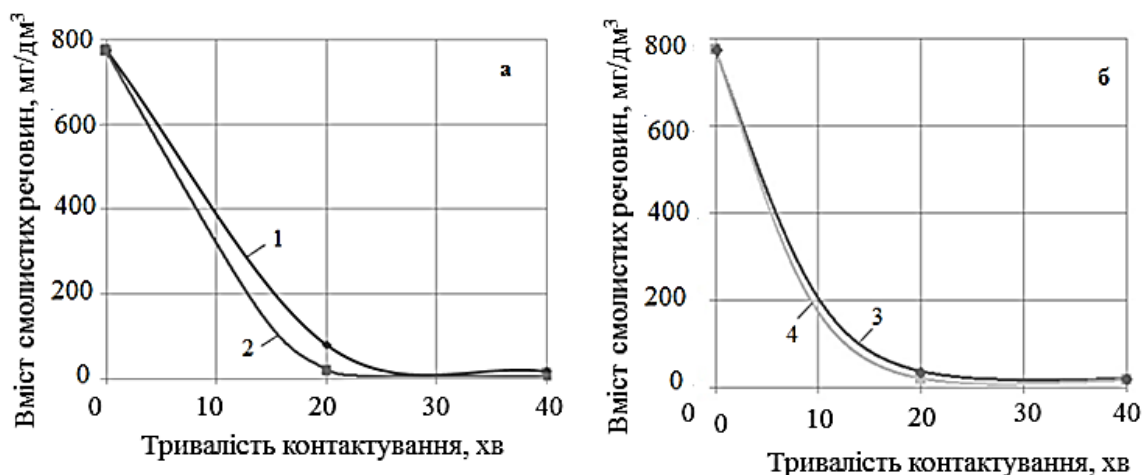


1 – бентоніт; 2 – цеоліт; 3 – ПА на основі СЛ; 4 – ПА на основі КВ

Рисунок 4.22 – Залежність концентрації СР від часу при дозі адсорбентів 1 г/дм³

При дозі сорбентів 1 г/дм³, після 20 хв контактування, у випадку використання бентоніту вміст СР знижено до 146 мг/дм³; цеоліту – до 240 мг/дм³; ПА на основі СЛ та КВ – 306 мг/дм³ і 396 мг/дм³ відповідно.

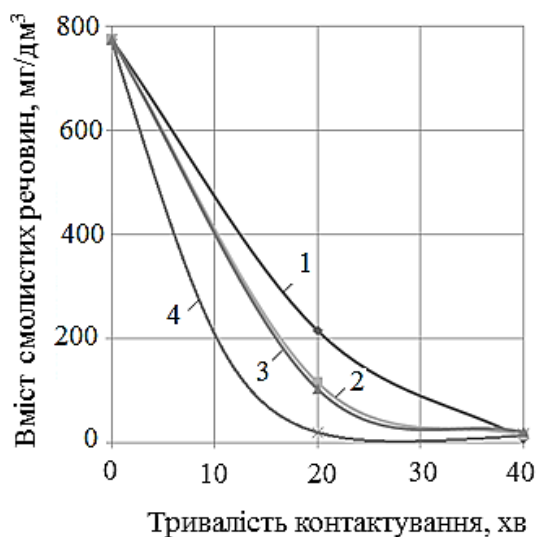
При збільшенні часу контактування на 20 хв концентрація СР наступна: бентоніт – 125 мг/дм³; цеоліт – 125 мг/дм³; ПА на основі СЛ – 101 мг/дм³; ПА на основі КВ – 125 мг/дм³. Найбільш ефективним у даному випадку виявився адсорбент на основі СЛ. Проте, дана доза адсорбентів в усіх чотирьох випадках не є достатньою для обробки рідких відходів з підвищеним вмістом СР [255]. На рис. 4.23 (а та б) представлено залежності концентрації СР від часу при дозі адсорбентів 1,5 г/дм³ [232, 255]. Встановлено, що через 20 хв взаємодії рідких відходів з адсорбентами вміст СР при використанні бентоніту знизився до 80 мг/дм³; цеоліту – 35 мг/дм³; ПА на основі СЛ – 21 мг/дм³; ПА на основі КВ – 19 мг/дм³ [255]. Після 40 хв процесу адсорбції вміст СР значно знизився при використанні бентонітової глини до 17 мг/дм³. У випадку застосування цеоліту концентрація СР становила 18 мг/дм³; ПА на основі СЛ та ПА на основі КВ – 15 мг/дм³ та 18 мг/дм³ відповідно.



1 – натрієвий бентоніт; 2 – ПА на основі СЛ; 3 – цеоліт; 4 – ПА на основі КВ

Рисунок 4.23 – Залежність концентрації СР від часу при дозі адсорбентів 1,5 г/дм³

Результати експерименту свідчать про те, що дана доза є прийнятною, адже забезпечується доведення вмісту СР до нормативних вимог (менше 25 мг/дм³) [255]. Вміст СР при дозі адсорбентів 2 г/дм³ (рис. 4.24) через 20 хв контактування з рідкими відходами знижено до 215 мг/дм³ при використанні бентоніту; цеоліту – до 115 мг/дм³; ПА на основі СЛ – до 102,5 мг/дм³ та до 18 мг/дм³ при застосуванні ПА на основі КВ [232, 255].

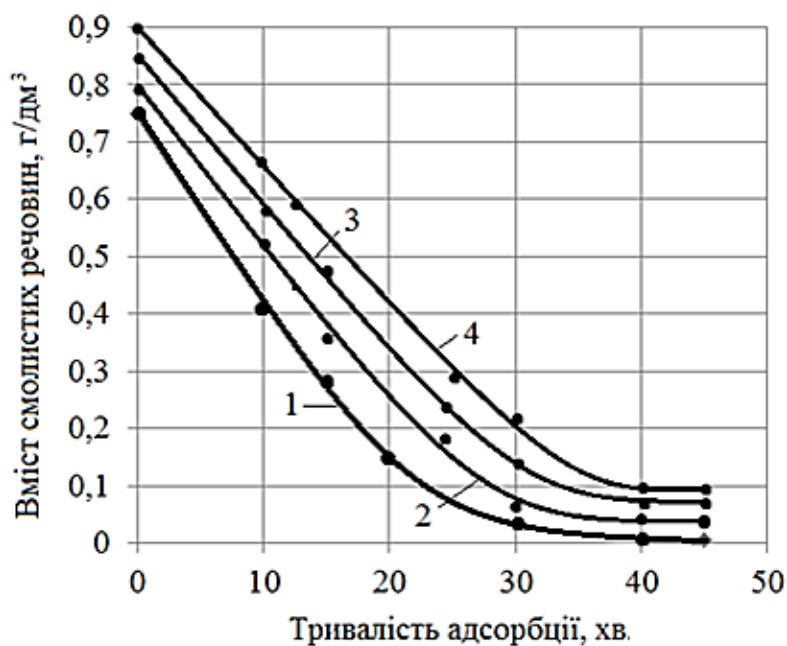


1 – натрієвий бентоніт; 2 – цеоліт; 3 – ПА на основі СЛ; 4 – ПА на основі КВ

Рисунок 4.24 – Залежність концентрації СР від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм³

При збільшенні тривалості контактування вдвічі отримано такі результати: вміст СР при використанні бентоніту зменшується до $7,5 \text{ мг/дм}^3$; цеоліту – $12,5 \text{ мг/дм}^3$; ПА на основі СЛ – 20 мг/дм^3 ; ПА на КВ – 16 мг/дм^3 . Аналізуючи результати експериментальних досліджень, зроблено висновок, що доза адсорбентів 2 г/дм^3 є зовнішньою [255]. Тому, для глибокого видалення СР з рідких відходів виробництва амоній сульфату, при підвищеному їх вмісті, рекомендовано застосовувати ПА на основі СЛ дозою $1,5 \text{ г/дм}^3$ при часі контактування 40 хв; за цих технологічних параметрів вміст СР знижується з 775 мг/дм^3 до 15 мг/дм^3 [255].

Для побудови ізотерми адсорбції СР на поверхні адсорбенту ПА на основі СЛ, досліджено вплив його дози $1,5 \text{ г/дм}^3$ на залишковий вміст СР через 40 хв контактування. В ході проведення експериментального дослідження оброблено рідкі відходи концентрацією смолистих речовин $0,75, 0,8, 0,85$ та $0,9 \text{ г/дм}^3$ (рис. 4.25).



1 – $0,75 \text{ г/дм}^3$; 2 – $0,8 \text{ г/дм}^3$; 3 – $0,85 \text{ г/дм}^3$; 4 – $0,9 \text{ г/дм}^3$

Рисунок 4.25 – Кінетичні криві процесу видалення СР в залежності від вихідного вмісту (г/дм^3) ПА на основі СЛ дозою $1,5 \text{ г/дм}^3$

Експериментальні дані занесено до табл. 4.12 та визначено величину адсорбції.

Таблиця 4.12 – Результати експериментального дослідження процесу переробки промислових рідких відходів ПА на основі СЛ дозою 1,5 г/дм³ та тривалістю адсорбції 40 хв

C_0 , г/ дм ³	C_0 моль/дм ³	C , г/дм ³	C , моль/дм ³	$C_0 - C$, моль/дм ³	Γ , моль/г
0,75	0,000528	0,006	0,0000423	0,0004857	0,0003238
0,8	0,005634	0,045	0,0003160	0,005318	0,0035453
0,85	0,005986	0,078	0,0005490	0,005437	0,0036246
0,9	0,006338	0,01	0,0000704	0,006267	0,0041780

Беручи за основу результати експериментальних досліджень, побудовано ізотеру адсорбції СР з рідких відходів виробництва амоній сульфату ПА на основі СЛ (рис. 4.26).

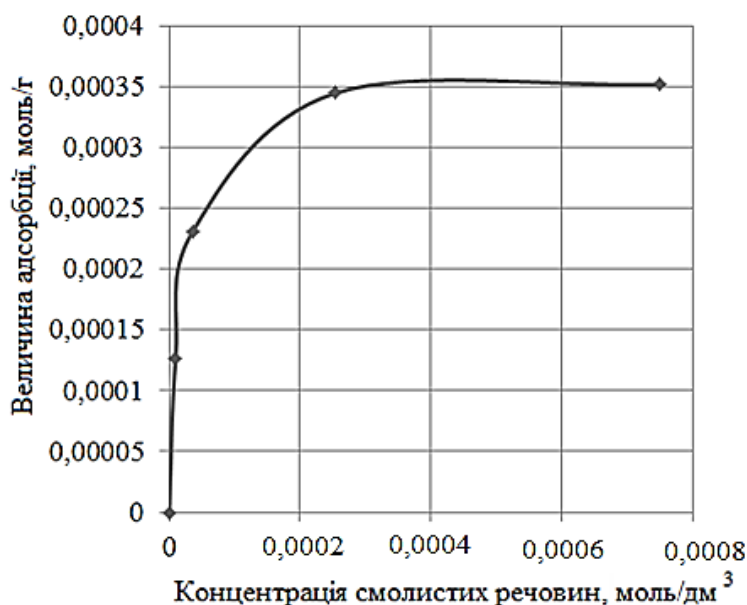


Рисунок 4.26 – Ізотерна адсорбції СР з рідких відходів виробництва амоній сульфату природним адсорбентом на основі СЛ

Даний тип ізотерми вказує на мономолекулярну адсорбцію, що характерна для мікропористих тіл з відносно малою часткою зовнішньої поверхні. При виборі сорбенту, який рекомендовано до промислового впровадження, необхідно орієнтуватись на його ефективність по відношенню

не лише до СР, але і інших поллютантів: амоніаку, роданідів та фенолів, що містяться у рідких відходах виробництва амоній сульфату.

На рис. 4.27 показано вплив добавки сорбентів на залишковий вміст поллютантів у рідких відходах виробництва амоній сульфату [31]. Феноли у рідких відходах визначено фотометричним методом, що базується на утворенні їх забарвлених сполук, похідних і гомологів з 4-аміноантипірином в присутності калій гексацианоферату при рН $10,3 \pm 0,2$.

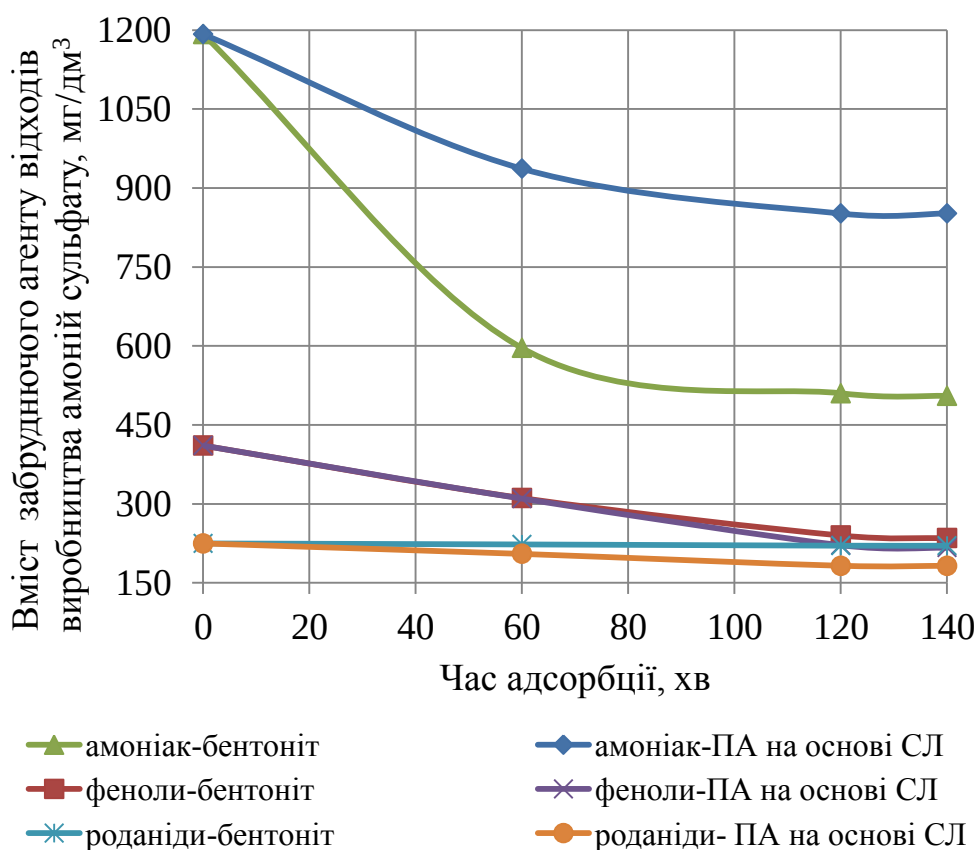


Рисунок 4.27 – Вплив добавки сорбентів у кількості 2 г/дм^3 на залишковий вміст поллютантів у рідких відходах виробництва амоній сульфату

З рис. 4.27 видно, що при використанні ПА на основі СЛ вміст фенолів вихідною концентрації $410,74 \text{ мг/дм}^3$ знижується до $216,52 \text{ мг/дм}^3$, бентоніту – до $234,19 \text{ мг/дм}^3$ [31]. Виявлено, що використання ПА на основі СЛ є ефективнішим по відношенню до фенолів. Загальний амоніак у пробах рідких відходів визначено за допомогою реакції амонійних солей з

формальдегідом. Через 120 хв вміст загального амоніаку знижено з 1192,10 мг/дм³ до 505,09 мг/дм³ при використанні бентоніту, ПА на основі СЛ до показника 851,5 мг/дм³. Для визначення концентрації роданідів використано фотометричний метод, який заснований на взаємодії роданід-іону в кислому середовищі з іонами ферум(III) хлориду. Встановлено, що при використанні бентоніту вміст роданідів вихідною концентрацією 224,87 мг/дм³ знижується до 220,63 мг/дм³, ПА на основі СЛ до 182,44 мг/дм³ [31]. Залишковий вміст амоніаку відповідно до нормативної документації коксохімічних підприємств не регламентується. Роданід-іони з рідких відходів ефективно вилучаються на стадії біохімічної переробки. Наведені вище результати досліджень показали, що найбільшою адсорбційною здатністю щодо фенолів володіє ПА на основі СЛ. Феноли, які містяться у рідких відходах виробництва амоній сульфату із коксового газу є надзвичайно небезпечними речовинами. Дані, наведені на рис. 4.28 свідчать про те, що спостерігаються постійні порушення норм ГДК (1 мг/дм³) по фенолам в очищених відходах [273].

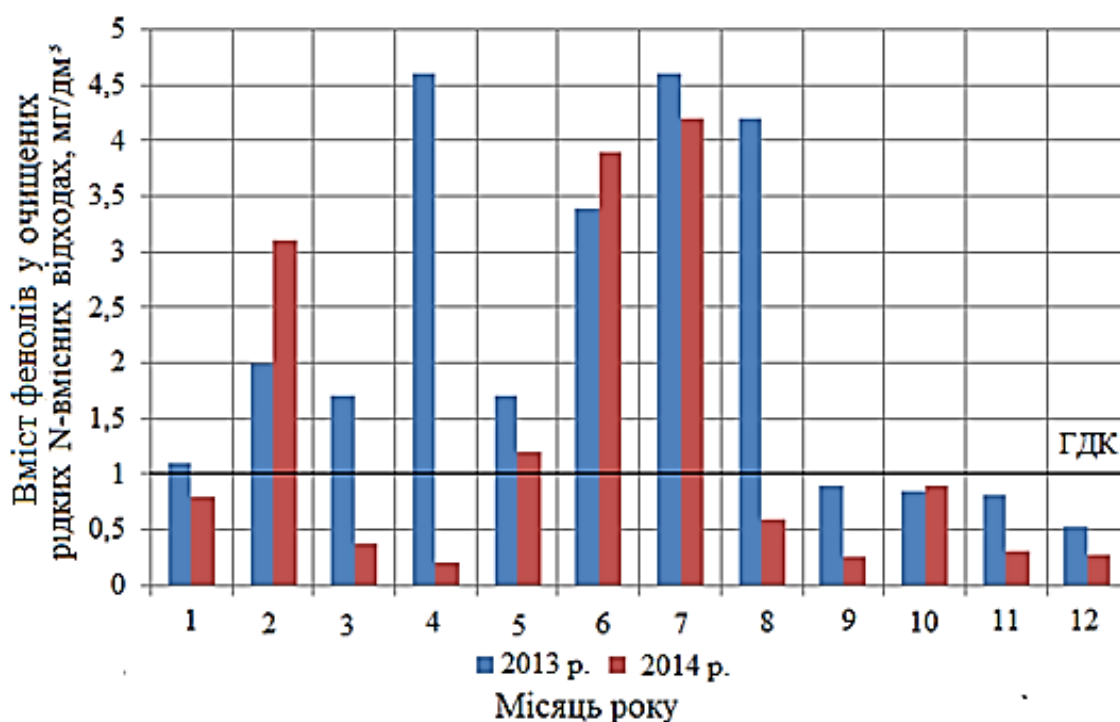


Рисунок 4.28 – Середньомісячний вміст фенолів в очищених рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату ПАТ «Дніпровський КХЗ»

Згідно існуючої технології, феноли з рідких відходів виробництва амоній сульфату вилучаються на стадії біохімічної переробки в аеротенку. Тому важливими є дослідження механізму біохімічного окислення фенолів і створення умов для прискорення цього процесу з метою доведення якості очищених стоків виробництва амоній сульфату до нормативних значень скидання [273]. Руйнування фенолів мікроорганізмами активного мулу у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату йде по наступному ланцюжку: фенол $\rightarrow$ цисмуконова кислота $\rightarrow$ лактон $\rightarrow$ β -кетoadіапінова кислота $\rightarrow$ бурштинова кислота $\rightarrow$ оцтова кислота $\rightarrow$ вуглекислий газ і вода (рис. 4.29) [28, 225].

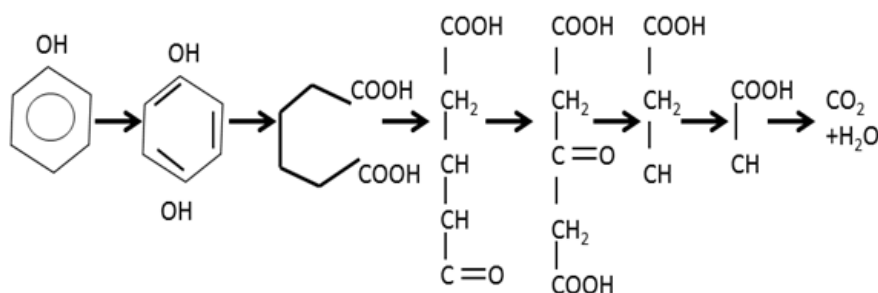


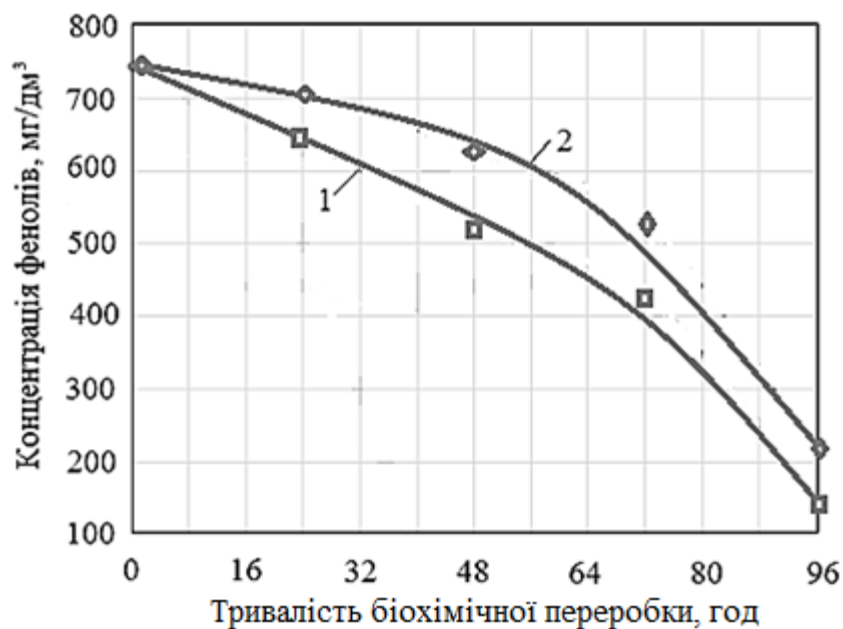
Рисунок 4.29 – Руйнування фенолів мікроорганізмами активного мулу у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату

В основу досліджень закладено гіпотезу, що добавка карбаміду сприятиме стимулюванню життєдіяльності мікроорганізмів, які містяться в активному мулі, і, тим самим, в прискоренні деструкції забруднень [273]. Карбамід завдяки своїй структурі, що включає Нітроген в амідній формі, легко засвоюється клітинами мікроорганізмів. Нітроген є основним елементом структури найважливіших кислот і білків, його наявність у карбаміді прискорює ріст клітин та ферментів, що необхідно для ефективного біорозкладання фенолів. Таким чином, карбамід активно стимулює життєдіяльність мікроорганізмів і пришвидшує біохімічне очищення [332]. Результати впливу добавки карбаміду дозою $0,4 \text{ г/дм}^3$ на біохімічне окислення фенолів концентрацією 335 мг/дм^3 у рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату представлені в табл. 4.13 [273].

Таблиця 4.13 – Вплив добавки карбаміду дозою $0,4 \text{ г/дм}^3$ на біохімічне окислення фенолів концентрацією 335 мг/дм^3 у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату

Тривалість процесу, год	Модельна проба		Проба порівняння	
	pH	Феноли, мг/дм^3	pH	Феноли, мг/дм^3
0	7,6	335	7,6	335
6	7,2	282	7,2	302
12	7,1	136	7,1	155
24	6,95	57,4	7,0	59,8
48	6,95	1,4	7,0	2,2

Показано, що на другу добу вміст фенолів у модельній пробі з карбамідом знизився до $1,4 \text{ мг/дм}^3$ і в порівнянні з контрольною пробой цей показник покращено на $0,8 \text{ мг/дм}^3$. На рис. 4.30 показана залежність концентрації фенолів від тривалості біохімічного окислення рідких відходів з підвищеним початковим їх вмістом (702 мг/дм^3) при добавці $0,8 \text{ г/дм}^3$ карбаміду і без його використання [273].



1 – проба з додаванням карбаміду; 2 – проба порівняння

Рисунок 4.30 – Вплив карбаміду дозою $0,8 \text{ г/дм}^3$ на біохімічну переробку відходів з початковим вмістом фенолів 702 мг/дм^3

Видно, що в пробі з добавкою карбаміду концентрація фенолів менше, ніж в контрольній на протязі усього інтервалу вимірювань і через 2 доби різниця становила 70 мг/дм³. Вміст фенолів на другу добу в пробі з карбамідом зменшився і через чотири доби досяг вже 140 мг/дм³ на відміну від проби порівняння – 218 мг/дм³ відповідно.

Таким чином, підтверджено, що карбамід є ефективною добавкою, яка прискорює біохімічне окислення фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату.

У табл. 4.14 представлені результати експерименту з визначення впливу добавки карбаміду дозою 0,8 г/дм³ на концентрацію амоніаку (леткого, зв'язаного та загального) [273].

Таблиця 4.14 – Вплив добавки карбаміду дозою 0,8 г/дм³ на концентрацію амоніаку

Тривалість процесу, год	Модельна проба				Проба порівняння			
	рН	NH ₃ , мг/дм ³			рН	NH ₃ , мг/дм ³		
		лет-кий	зв'язаний	загальний		леткий	зв'язаний	загальний
0	7,5	85	1088	1173	7,5	85	7,5	1173
24	7,6	85	1224	1309	7,7	85	7,7	1291
48	7,3	68	1181	1249	7,4	85	7,4	1266
72	6,9	68	1181	1249	7,2	85	7,2	1266
96	6,4	68	1181	1249	6,4	85	6,4	1266

Встановлено, що добавка карбаміду впливає тільки на біовилучення леткого амоніаку, що може свідчити про його природне випаровування в атмосферу. У модельній пробі вміст леткого амоніаку за 4 доби знизився до 68 мг/дм³ у порівнянні з контрольною – 85 мг/дм³. Концентрація зв'язаного амоніаку в обох пробах залишилася без змін [273].

У табл. 4.15 представлені результати експерименту впливу дози карбаміду на біоокислення фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату з початковою концентрацією 537 мг/дм³ [273].

Таблиця 4.15 – Вплив дози карбаміду на біоокислення фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату з початковою концентрацією 537 мг/дм³

Доза карбаміду, г/дм ³	Концентрація фенолів, мг/дм ³				
	через проміжок часу, год				
	0	24	48	72	96
Проба порівняння	537	7,43	3,75	1,86	1,19
0,1	537	7,59	1,98	1,77	1,14
0,5	537	2,80	0,98	0,55	0,47
1,0	537	2,70	0,72	0,52	0,44

Сечовина здійснює селективний прискорюючий вплив на біохімічну переробку відходів, тобто збільшує швидкість біорозкладу тільки фенолів, в той час як на інші компоненти рідких відходів помітного впливу не виявлено. Зменшення концентрації амоніаку леткого може свідчити про його випаровування в атмосферу як звичайний природний процес [273].

Встановлено, що зменшення концентрації фенолів з 537 мг/дм³ до 1,98 і 0,72 мг/дм³ відбулося протягом перших двох діб на відміну від проби порівняння – 3,75 мг/дм³. Як видно з табл. 4.15, вже по закінченню першої доби, вміст фенолів з дозою карбаміду 0,5 і 1 г/дм³ менше в 1,9 і 3,5 рази, ніж у пробі контролю. Через 48 годин концентрація фенолів падає до значень менше 1 мг/дм³, тобто до гранично допустимих, тоді як у контролі і пробі з вмістом карбаміду 0,1 г/дм³ наближається до 1 мг/дм³ на 4-ту добу. Враховуючи, що відмінності у швидкості окислення при концентраціях карбаміду 0,5 і 1 г/дм³ не значні, можна рекомендувати дозу карбаміду в 0,5 г/дм³ для застосування в промислових масштабах [273, 332].

Для обґрунтування технологічно доцільного режиму переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату визначено вплив питомої витрати повітря в залежності від початкового вмісту фенолів та тривалості біохімічного процесу у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату. На разі на очисних спорудах виробництва амоній сульфату питома витрата повітря в аеротенках становить $7,14 \text{ м}^3/\text{м}^3$, яка є зовеликою, виходячи з якості вихідних стоків. Показником, що свідчить про оптимальну питому витрату повітря, є залишковий вміст фенолів, вміст яких не повинен перевищувати показника $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Залежність залишкової концентрації фенолів від питомої витрати повітря та тривалості біохімічного процесу у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату при добавці карбаміду у кількості $0,5 \text{ г}/\text{дм}^3$ надано у табл. 4.16.

Таблиця 4.16 – Залежність залишкової концентрації фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату від питомої витрати повітря та тривалості біохімічного процесу при добавці карбаміду у кількості $0,5 \text{ г}/\text{дм}^3$

Вміст фенолів в усереднювачі, $\text{мг}/\text{дм}^3$	Витрата повітря, $\text{м}^3/\text{год}$	Питома витрата повітря, $\text{м}^3/\text{м}^3$	Залишковий вміст фенолів, $\text{мг}/\text{дм}^3$ через проміжок часу, діб			
			12	24	36	48
537	1320	7,14	178,34	2,8	1,32	0,98
	1080	5,84	180,22	2,98	1,34	1,0
	950	5,14	232,82	6,94	3,48	1,4
	890	4,82	249,34	8,42	4,93	1,74
	810	4,38	253,71	9,83	5,72	2,24
428	1320	7,14	152,82	1,74	1,05	0,2
	800	4,32	163,23	2,21	1,45	0,4
	700	3,80	174,9	2,92	1,68	0,45
	675	3,65	223,56	53,72	24,57	7,95
	595	3,22	284,69	92,39	37,45	8,67

Експериментально встановлено, що при тривалості біохімічного процесу 48 год, добавці карбаміду у кількості $0,5 \text{ г/дм}^3$, вихідному вмісті фенолів 537 мг/дм^3 , оптимальною є питома витрата повітря $5,84 \text{ мг/дм}^3$, за початкової концентрації фенолів 428 мг/дм^3 і аналогічних технологічних параметрів – $3,80 \text{ м}^3/\text{м}^3$. За цих умов вміст даних забруднюючих речовин досягає показника менше 1 мг/дм^3 .

Виходячи з результатів експериментальних досліджень, на очисних спорудах переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату можна знизити витрату повітря в аеротенки на 18–47% залежно від початкового вмісту фенолів.

4.6 Утилізація осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу у дорожні покриття

Залучення у виробництво дорожніх покриттів відходів хімічної промисловості є перспективним як з точки зору захисту навколишнього середовища, так і з точки зору розширення сировинної бази. Розглянуто можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату бентонітом та ПА на основі СЛ у якості добавки до бітумомінеральних композицій, що застосовуються для виготовлення дорожніх покриттів. Осади, що використано для досліджень мали наступні показники: густина $0,96 \text{ г/см}^3$, масова частка смолистих речовин 20%; масова частка води – 50%. Поряд з осадами після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату бентонітом та ПА на основі СЛ, також використано фосфогіпс, хімічний склад якого наведено у табл. 4.17 [232].

Таблиця 4.17 – Хімічний склад фосфогіпсу

Найменування показників	Значення
Вміст основної речовини $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	90
Вміст гігроскопічної вологи, %	23
Вміст загального Фосфору, %	1,1
Вміст водорозчинних фосфатів в сухому продукті, %	0,2
Вміст P_2O_5 , %	1,05
Вміст іонів F^-	0,2
Вміст іонів Cl^-	0,2
Вміст магній оксиду MgO , %	1,4
Вміст суми оксидів ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), %	1,2

Теоретичними передумовами застосування фосфогіпсу в якості мінерального наповнювача бітумомінеральних композицій можна віднести такі міркування. Фосфогіпс являє собою високодисперсний інертний (при температурах до $120\text{--}150^\circ\text{C}$) порошковий матеріал з високою питомою поверхнею, що становить в середньому $2500\text{--}3500 \text{ см}^2/\text{г}$, і що володіє порівняно малою пористістю. Фосфогіпс по ряду основних характеристик задовольняє вимогам до мінеральних порошоків для асфальтобетонів. Крім того, як відомо, інертний фосфогіпсдигідрат при нагріванні після досягнення температур $120\text{--}150^\circ\text{C}$ і вище переходить в активну форму фосфогіпсу – напівгідрату, тобто набуває в'язучих властивостей. Можливо зробити припущення, що цей фактор може сприятливо вплинути на фізико-механічні та експлуатаційні показники бітумомінеральних композицій [333].

Вміст бітуму у суміші становив 8 %, час витримки композицій складав 14 діб. У табл. 4.18 представлено фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу [232].

Таблиця 4.18 – Фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу

Ком- пози- ція	Вміст, % об.				Воло- гона- си- чення, %	Набу- хання, %	Межа міцності при стисненні, МПа		
	Щеб- ню	Піс- ку	Фос- фо- гіпсу	Оса- дів			0°С	20°С	50°С
1	49	30	10	3	2,47	0,91	8,42	5,06	2,15
2	40	30	15	7	3,02	0,85	8,55	5,24	2,12
3	50	10	20	12	3,29	0,80	8,62	5,29	2,18
4	45	6	25	16	3,45	0,78	7,28	3,96	1,84
5	15	27	30	20	3,59	0,74	6,49	3,82	1,72

В результаті проведених досліджень виявлено, що бітумомінеральні композиції з вмістом фосфогіпсу 10–20%, осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату 3–12% мають найвищі показники меж міцності при стисненні, при цьому коефіцієнт вологонасичення коливається в межах 2,27–3,29%. Експериментально підтверджено можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату в поєднанні із фосфогіпсом у якості наповнювачів для бітумомінеральних композицій. Одним з основних факторів, що знижують експлуатаційні характеристики дорожніх покриттів є їх передчасне зношування. Внаслідок зношування покриття відбувається його стирання, лущення, а в подальшому можливе утворення вибоїн зі значною втратою рівності. Зносостійкість покриттів, що належать до бітумомінеральних композицій оцінювали по коефіцієнту, який визначали приладом ЛКИ-3М вимірюванням втрати маси дослідних зразків при терті об диск, що обертається в горизонтальній площині. Результати випробувань представлені на рис. 4.31 [232].

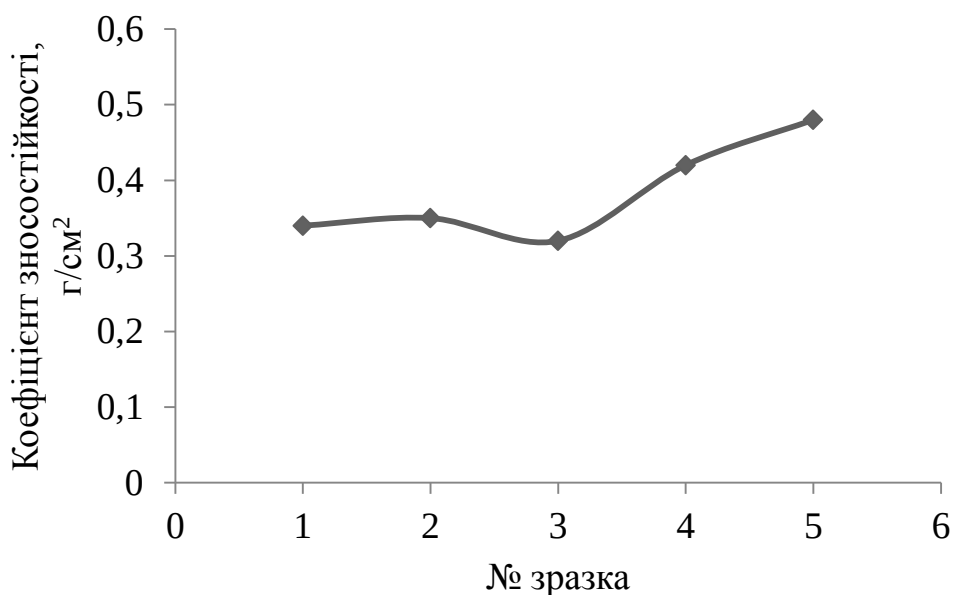


Рисунок 4.31 – Залежність коефіцієнта зносостійкості від № зразка

В результаті експериментальних досліджень виявлено високу зносостійкість модифікованих бітумомінеральних композицій. Мінімальному показнику зносостійкості ($0,32 \text{ г/см}^2$) відповідає композиція № 3, де вміст щебню становить 50%, піску – 10%, фосфогіпсу 20% і осадів 12%. Даний склад запропоновано до промислового застосування. При подальшому збільшенні кількості фосфогіпсу та осадів в композиціях показники міцності знижуються.

Висновки за розділом

1. Одержано експериментальні залежності концентрації Нітрогену амонійного від часу, питомої витрати повітря та температури рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та виявлено, що оптимальним часом нітрифікації при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ є 18 год, $2,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 15 год, $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 13 год і $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 12 год. Запропоновано математичну модель, яка дозволяє розрахувати реактор біохімічного окислення Нітрогену амонійного і технологічні параметри.

2. Показано, що зі збільшенням часу та інтенсивності подачі повітря концентрація розчиненого кисню у рідких N-вмісних відходах виробництва карбаміду зростає; при максимальній питомій витраті повітря $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ та часі аерації 12 год становить $15,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$, при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3 - 8,07 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Експериментально визначено уявну енергію активації процесу окислення Нітрогену амонійного, яка становить $6,49 \text{ кДж}/\text{моль}$.

3. Встановлено позитивний вплив методу вакуумування за утилізацію осадів стічних вод виробництва карбаміду. Під дією вакууму 49 кПа ефективність їх зневоднення підвищується на 33%.

4. Одержано закономірності вилучення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду від тривалості біохімічного процесу у невакуумованій та вакуумованій стічній воді при тиску 40 кПа – 60 кПа та питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Виявлено, що попереднє вакуумування вихідної стічної води сприяє підвищенню ефективності біохімічної переробки, через 8 год процесу ступінь вилучення Нітрогену амонійного збільшується на $1,75 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (з 2 до $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

5. Доведено переваги застосування алюміній гідроксохлориду в порівнянні з іншими алюмінійвмісними коагулянтами концентрацією $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при тривалості процесу 30 хв для вилучення зважених речовин, при вихідному вмісті $110 \text{ мг}/\text{дм}^3$, з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду, що забезпечує їх видалення на 94,55%.

6. Встановлено, що при вихідному вмісті СР $265 \text{ мг}/\text{дм}^3$, застосовуючи алюміній гідроксохлорид у кількості $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та часі контактування 20 хв, відбувається доведення вмісту смолистих речовин до показника $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Доведено, що добавка $4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ аніонного флокулянту А3330 до $25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ алюміній гідроксохлориду при реагентній флоатації дозволяє досягти вилучення СР до рівня $15 \text{ мг}/\text{дм}^3$ і скорочує тривалість процесу очистки на 30% у порівнянні зі стандартним режимом. Показано можливість економії коагулянту $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ шляхом

заміщення частини його дози при флотації більш дешевим ферум(II) сульфатом без зниження ефективності очистки.

7. Встановлено кінетичні закономірності реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату СР, що дозволяють знизити їх вміст до гранично допустимої концентрації ($<25 \text{ мг/дм}^3$).

8. Встановлено, що додавання карбаміду у рідкі N-вмісні відходи виробництва амоній сульфату прискорює ступінь біохімічного вилучення фенолів в 1,9–3,5 рази порівняно з пробою без добавки цієї речовини. При цьому, дозу карбаміду $0,5 \text{ г/дм}^3$ рекомендовано для застосування в промислових масштабах.

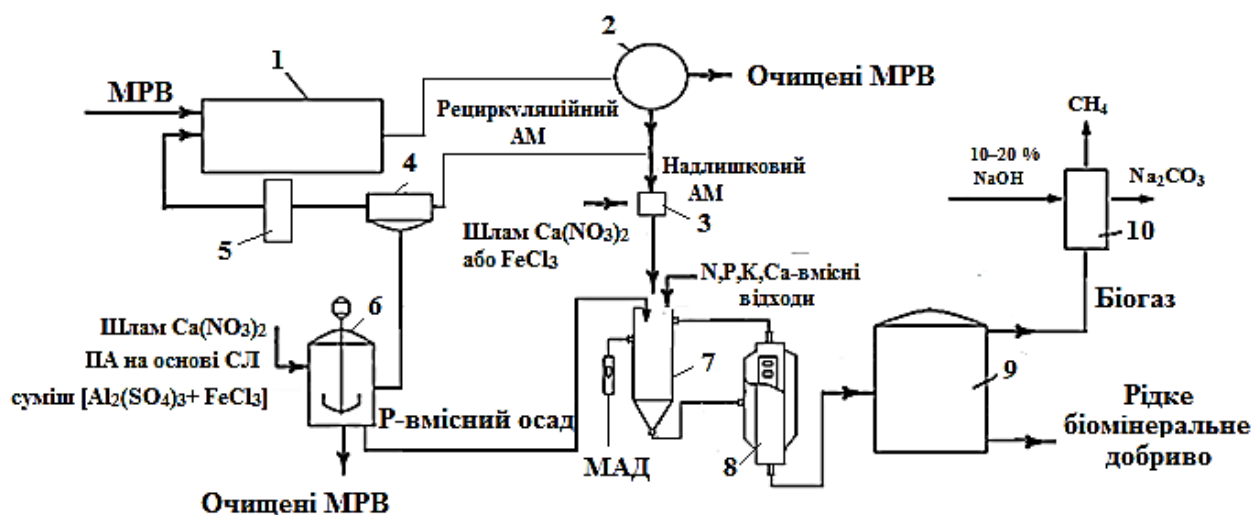
9. Виявлено, що при вихідному вмісті фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату 537 мг/дм^3 оптимальною є питома витрата повітря $5,84 \text{ мг/дм}^3$, 428 мг/дм^3 – $3,80 \text{ мг/дм}^3$. Одержано закономірності між вихідним вмістом фенолів, дозою карбаміду, часом і кінцевою їх концентрацією у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату. Виявлено, що при вмісті фенолів 537 мг/дм^3 , дозі карбаміду $0,5 \text{ г/дм}^3$ за 48 год біоокислення можна досягти значень цих органічних речовин $0,98 \text{ мг/дм}^3$, тобто гранично допустимих (менше 1 мг/дм^3).

10. Запропоновано та експериментально підтверджено доцільність використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату в поєднанні з фосфогіпсом у якості компонентів бітумомінеральних композицій. Мінімальному показнику зносостійкості ($0,32 \text{ г/см}^2$) відповідає композиція, де вміст щебню становить 50%, піску – 10%, фосфогіпсу – 20% і осадів – 12%.

РОЗДІЛ 5. ПІЛОТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ І ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ТА ЇХ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ

5.1 Розробка технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у рідкі біомінеральні добрива

У даному розділі наведено результати практичного впровадження виконаних в дисертації теоретичних і експериментальних досліджень. Розроблено технологічну схему переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням рідких біомінеральних добрив (рис. 5.1) [244, 247, 248,334].



1 – аеротенк; 2 – вторинний відстійник; 3 – ущільнювач; 4 – аноксидний дефосфатизатор; 5 – магнітний активатор; 6 – реактор з мішалкою; 7 – завантажувальний бункер; 8 – центробіжний диспергатор; 9 – біохімічний реактор одержання біомінеральних добрив; 10 – ємність для відділення метану від вуглекислого газу

Рисунок 5.1 – Технологічна схема переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням рідких біомінеральних добрив

Схема функціонує наступним чином. Після завершення механічного очищення (на схемі не показано) MPB направляються до аеротенку 1. ГДК

фосфатів у МРВ, що надходять на очисні споруди повинна складати 10 мг/дм^3 , однак коливається на рівні $13,48\text{--}15,46 \text{ мг/дм}^3$ за офіційними даними КП ДМР «Міськводоканал». Вміст фосфатів у очищених МРВ складає $7,44\text{--}8,36 \text{ мг/дм}^3$, що перевищує ГДК України ($3,5 \text{ мг/дм}^3$) [335–338]. Після аеротенку 1 мулову суміш направляють у вторинний радіальний відстійник 2, де активний мул розділяється на два потоки: рециркуляційний (70%) та надлишковий (30%). У технології біомінерального добрива марки А та Б використовується надлишковий активний мул, який перед подачею до центробіжного диспергатора 8 разом іншими компонентами попередньо ущільнюється шламом виробництва кальцієвої селітри дозою 2 г/дм^3 (марка А) та ферум(III) хлоридом дозою 60 мг/дм^3 (марка Б). Тривалість реагентної обробки надлишкового активного мулу становить 30 хв.

Рециркуляційний активний мул перекачують до аноксидного дефосфатизатора 4, де відбувається вивільнення фосфатів у водну фазу. Тривалість перебування мулової суміші у апараті 4 становить 30 год. Мулова вода після аноксидного дефосфатизатора, з вмістом фосфатів близько $55,28 \text{ мг/дм}^3$, направляється на фізико-хімічне очищення у реактор з мішалкою 6. Для одержання компоненту біомінерального добрива марки А мулову воду обробляють шламом виробництва кальцієвої селітри дозою $1,4 \text{ г/дм}^3$; марки Б – ПА на основі СЛ при дозі сорбенту 90 г/дм^3 ; марок В та Г – сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.) у кількості 140 мг/дм^3 . Тривалість контактування реагентів та сорбенту з МРВ становить 2 год. Активний мул, відділений від мулової води (з підвищеним вмістом фосфатів), направляють у магнітний активатор, де обробляють магнітним полем протягом 1 год. Потім дефосфатизований та магнітно активований активний мул направляють до аеротенку 1, де в присутності розчиненого кисню та живильного субстрату, що надходить зі свіжою стічною рідиною, він активно поглинає Фосфор. В результаті цієї технологічної операції відбувається доведення вмісту фосфатів, що скидаються у природну водойму до ГДК. Передбачається їх залишкова концентрація у очищених МРВ

1,15 мг/дм³. Далі компоненти біомінеральних добрив подаються до центробіжного диспергатора 8. Для одержання біомінерального добрива марки А використовують наступні компоненти: рослинні відходи, ущільнений активний мул шламом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, осад після вилучення фосфатів шламом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; марки Б: ущільнений активний мул ферум(III) хлоридом, осад після вилучення фосфатів ПА на основі СЛ; марки В: відходи тваринницького комплексу та осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.); марки Г: побутові харчові відходи та осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.).

Для прискорення процесу біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та покращення якості біомінерального добрива до вказаних компонентів, що подаються у завантажувальний бункер 7, потім у апарат 8 додають МАД (молочну сироватку) у співвідношенні 1:30 [300]. Вказані компоненти біомінеральних добрив піддають обробці центробіжним диспергатором 8 при $\text{Re} = 4,6 \cdot 10^4$ кратністю обробки 54 цикли. Далі дисперговану суміш N,P,K,Ca-вмісних відходів направляють у біохімічний реактор 9 і підігрівають до температури 306 К. Процес переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів триває від 6 до 12 діб в залежності від марки біомінерального добрива і вихідної сировини. В процесі біохімічної переробки відбувається процес мінералізації відходів в анаеробних умовах, що супроводжується посиленням газовиділенням. Біогаз, що утворюється в процесі біохімічної деструкції відходів розділяють, пропускаючи його через 10–20% розчин натрій гідроксиду у ємності 10 для відділення метану від вуглекислого газу, в процесі чого утворюється кальцинована сода.

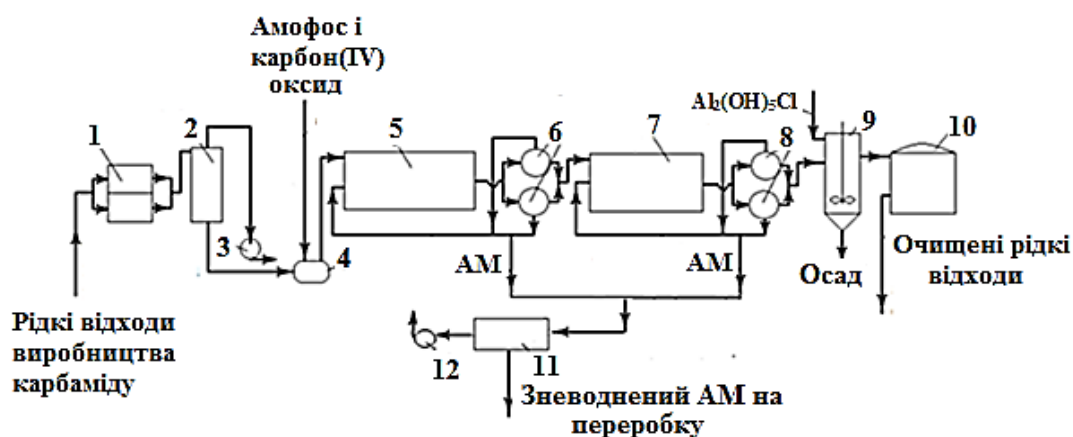
Комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів (при $\text{Re} = 4,6 \cdot 10^4$) та мікробіологічної активації (при співвідношенні МАД:сировина 1:30) дозволяє скоротити час перебування сировини у біохімічному реакторі у 3,3–5,1 рази та підвищити вміст поживних елементів у рідкому біомінеральному добриві.

Після біохімічного реактору 9 рідке біомінеральне добриво фасують та відправляють споживачеві. Технологічні потоки запропонованої схеми замкнені, скидання рідких стоків та «парникових» газів у навколишнє природне середовище відсутнє.

Розроблену технологію рекомендовано до впровадження на міських спорудах переробки відходів та фермерських господарствах. Її промислова реалізація дасть можливість скоротити тривалість роботи установок одержання біомінеральних добрив біохімічним методом і широко застосовувати їх в Україні [245]. Окрім того, вирішується актуальне завдання хімічної промисловості України – отримання кальцинованої соди з одночасним зменшенням викидів «парникового» газу – CO_2 .

5.2 Розробка технології переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду

Розроблено технологічну схему переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду (рис. 5.2), яка функціонує наступним чином.



1 – приймальна камера; 2, 11 – вакууматори; 3, 12 – вакуумні насоси; 4 – контактний усереднювач; 5 – нітрифікатор; 6, 8 – відстійники; 7 – денітрифікатор; 9 – відстійник з мішалкою; 10 – резервуар знешкоджених відходів

Рисунок 5.2 – Технологічна схема переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду

У приймальну камеру 1, яка призначення для гасіння напору води, поступають нітрогеновмісні рідкі відходи виробництва карбаміду, які вакуумують у апараті 2 за допомогою вакуумного насосу 3 при тиску 60 кПа. Потім їх направляють у контактний усереднювач 4, куди в якості біогенного елементу додають розчин амофосу та насичують Карбоном, що поступає з карбон(IV) оксидом. Після насичення карбон(IV) оксидом рідкі відходи відводяться у розподільчий лоток нітрифікатора 5, де змішуються з активним мулом із відстійників 1-го ступеню 6. Загальний час нітрифікації складає 18 год.

Проходячи через два коридори, мулова суміш із секції нітрифікатора через переливні кишені самовиливом прямує у відстійники 1-го ступеню 6. Технологічне повітря для аерації стічних вод у нітрифікаторі подається турбокомпресором при питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ стічної води.

У відстійниках 1-го ступеню 6 проходить відокремлення активного мулу від нітрифікованих рідких відходів. Нітрифіковані рідкі відходи самопливом поступають у розвідний лоток денітрифікатора 7. У якості живильного компоненту у денітрифікатор подається метанол із розрахунку $\text{NO}_3^- : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$. Нітрифіковані рідкі відходи в суміші з метанолом по розподільчим лоткам самовиливом поступають у зону денітрифікації, куди також поступає надлишковий активний мул із відстійників 2-го ступеню 8.

Мулова суміш із денітрифікатора поступає у відстійники 2-го ступеню 8 для відділення рідких відходів від активного мулу. Рециркуляційний активний мул збирається муловідсмоктувачами та ерліфтами і подається у лоток денітрифікатора, а надлишковий активний мул направляють до вакууматора 11, де відбувається його зневоднення при тиску 49 кПа за допомогою вакуумного насосу 12.

Рідкі N-вмісні відходи після апарата 8 самовиливом прямують у відстійник з мішалкою 9, де відбувається глибоке вилучення зважених речовин алюміній гідроксохлоридом дозою $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$ при тривалості

коагуляції 30 хв. Глибоко знешкоджені від сполук Нітрогену та зважених речовин рідкі N-вмісні відходи перекачуються на міські очисні споруди.

Технологія відрізняється від відомих аналогів доведенням вмісту сполук Нітрогену ($< 0,7 \text{ мг/дм}^3$) та зважених речовин ($< 8,3 \text{ мг/дм}^3$) до світових вимог за рахунок застосування алюміній гідроксохлориду на стадії доочищення та вакуумування стоків на різних етапах технологічного процесу. Технологія пройшла позитивне випробування на хімічному підприємстві на ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Кам'янське). Економічний ефект від впровадження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду складає 545 039 грн/рік (додаток Б).

На сьогодні в аеротенках-нітрифікаторах аерація рідких відходів відбувається перфорованими сталевими трубами. Багаторічна експлуатація аераційної системи аеротенків-нітрифікаторів у сприятливому для протікання корозійних процесів середовищі призвела до руйнування металу та збільшення діаметру перфорованих отворів. У зв'язку з цим аерація рідких відходів проходить у крупнобульбашковому режимі при якому коефіцієнт використання кисню не перевищує значення 9%.

У ситуації, яка склалася на очисних спорудах азотної промисловості знизилась ефективність роботи нітрифікаторів, збільшилась енергоємність аерації рідких відходів при зниженні їх якості, зросла ймовірність порушення процесів біоокислення іонів амонію при пікових навантаженнях або інших несприятливих ситуаціях.

У зв'язку з вищезазначеним, рекомендовано модернізувати пневмоаераційну систему із застосуванням сучасних склопластикових дрібнобульбашкових трубчатих аераторів та замінити існуючу потужну повітродувку на менш енергозатратну. Застосування високоефективних дрібнобульбашкових аераторів замість існуючих морально застарілих дозволить:

- підвищити працездатність аераційної системи;
- збільшити приблизно в 2 рази коефіцієнт використання кисню

аераційної системи;

- зменшити енерговитрати для подачі повітря та досягти економії електроенергії;
- збільшити ефективність роботи споруд біохімічної переробки відходів в цілому.

Для сучасних дрібнобульбашкових аераторів при великому різноманітті їх моделей характерні наступні риси: використання полімерних матеріалів, інертних в робочому середовищі; суміщення функцій повітроводу та аератору; відсутність водоскидних стояків; відносно низькі втрати напору повітря в системі; рівномірність подачі повітря по всій довжині аераційної плити.

Аератор, який пропонується, має плоско-пористу аераційну оболонку, яка забезпечує дрібнобульбашкову аерацію. Ця оболонка стійка до специфічних забруднень, що зустрічаються в рідких відходах хімічної промисловості. На відміну від аераторів, які мають об'ємно-пористий диспергуючий шар (кераміка, спінений поліетилен), в склопластикових аераторах не відбувається забруднення пір частками активного мулу або забруднювачами, які містяться в рідині, що аерується, та атмосферному повітрі. Для рівномірного розподілення повітря по довжині аераційної системи (до 40–50 пог. метрів) у внутрішній полості аератора розміщена перфорована трубка з отворами, яка забезпечує відносно невисокі втрати напору повітря. Ще одна перевага – така компоновка цих отворів, при якій внутрішня полость повністю спорожнена та працює в якості повітропроводу. Конструкція склопластикової аераційної труби показана на рис. 5.3.

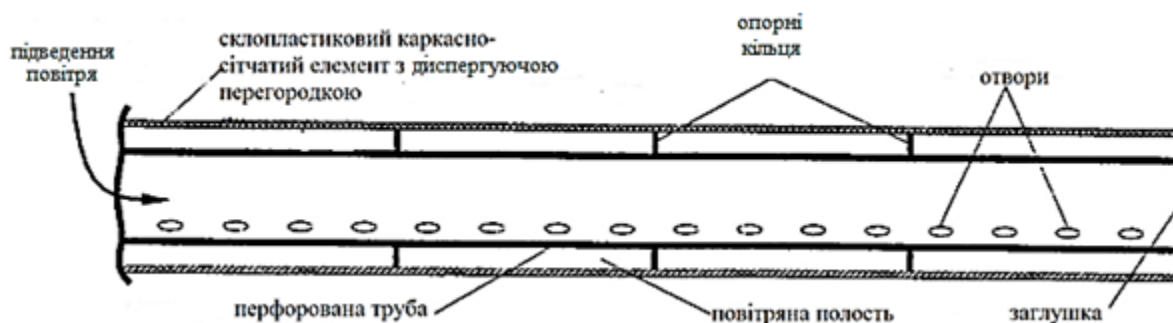
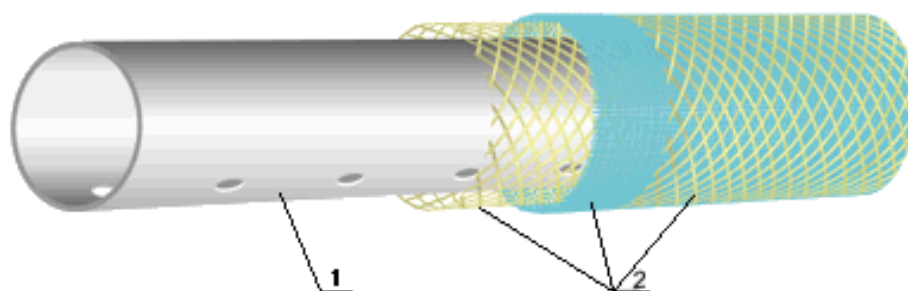


Рисунок 5.3 – Конструкція аераційної склопластикової труби

Для склопластикових аераторів характерна простота монтажу аераційних систем, тому що при цьому не потрібна реконструкція існуючих повітроводів та регулюючої арматури. Монтаж системи можна проводити незалежно від сезонності робіт.

Загальний вигляд склопластикового дрібнобульбашкового аератору представлено на рис. 5.4.



1 – дірчаста трубка; 2 – дренажно-підтримуючий каркас
(склопластик + фільтрувальна сітка + склопластик)

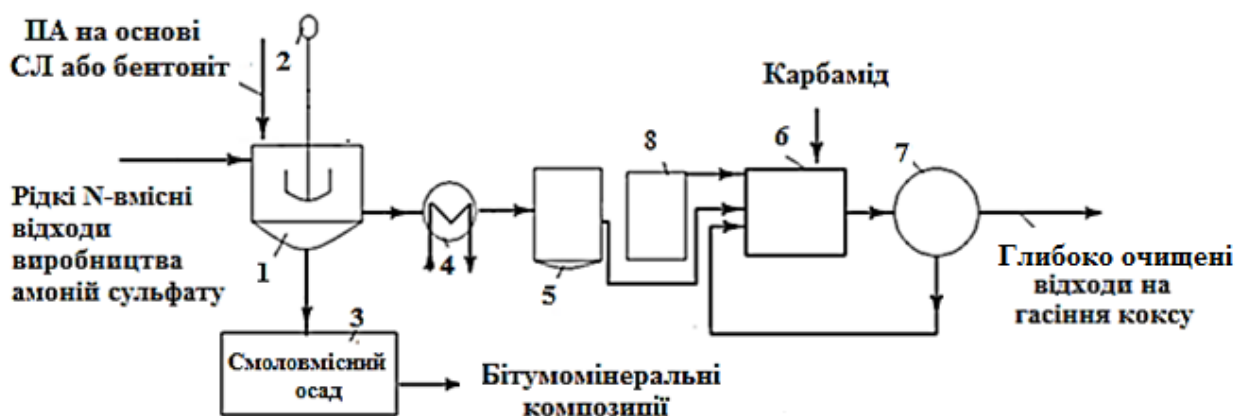
Рисунок 5.4 – Склопластиковий дрібнобульбашковий аератор

Для склопластикових аераторів характерна простота монтажу аераційних систем, тому що при цьому не потрібна реконструкція існуючих повітроводів та регулюючої арматури. Монтаж системи можна проводити незалежно від сезонності робіт. Рекомендовано замінити сталеві трубчаті крупнобульбашкові аератори на склопластикові дрібнобульбашкові. Довжини аераційних плит, діаметр аераторів, розташування системи залишаються проектними.

5.3 Технологія переробки N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату

На основі експериментальних досліджень розроблено технологію переробки N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату із використанням методу адсорбції для вилучення смолистих речовин, схема якої представлена на рис. 5.5. Рідкі відходи виробництва амоній сульфату, що представляють собою фенольні стічні води температурою 50°C, надходять з

насосної станції цеху уловлювання хімічних продуктів коксування і подаються в смоловідстійник 1, куди, в залежності від їх вихідного вмісту, додають бентоніт дозою 130 мг/дм^3 при часі контактування 20 хв або природний адсорбент на основі соняшникового лушпиння у кількості $1,5 \text{ г/дм}^3$ тривалістю адсорбції 40 хв.



1 – смоловідстійник; 2 – електродвигун з мішалкою; 3 – збірник смоли;
4 – холодильник; 5 – преаератор; 6 – аеротенк; 7 – вторинний відстійник;
8 – розплідники активного мулу

Рисунок 5.5 – Технологічна схема переробки N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату

В апараті 1 відбувається повне вилучення смолистих речовини протягом 20–40 хв. В залежності від обраного адсорбенту, осад після обробки рідких відходів натрієвим бентонітом (бентонітовмісний шлам) збирається в збірники смоли [255] і може використовуватись як сировина для виготовлення бітумомінеральних композицій. Розрахунок смоловідстійника для проведення адсорбції смолистих речовин бентонітом надано у додатку В.

У випадку використання ПА на основі СЛ, при обробці стоків з підвищеним вмістом смолистих речовин близько 775 мг/дм^3 , осад планується вилучати та направляти на подальшу переробку у бітумомінеральні композиції [255].

Рідкі відходи, звільнені від смолистих речовин, самопливом надходить у холодильник 4 і преаератор 5, а потім до аеротенку 6, куди також подається активний мул з вторинного відстійника 7. У аеротенку 6 відбувається одночасне знешкодження рідких відходів від фенолів і роданідів.

Аерація рідких відходів здійснюється за допомогою дрібнобульбашкового аератора повітрям при питомій витраті $5,84 \text{ м}^3/\text{м}^3$, оптимальність якої підтверджено експериментально. В аеротенк 6 подається карбамід [318, 332] дозою $0,5 \text{ г}/\text{дм}^3$ для прискорення процесу вилучення фенолів до нормативних значень (менше $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$). Знешкоджені рідкі відходи з аеротенку 6 самопливом надходять у вторинні відстійники 7, де мікробна рідина відстоюється, а потім забирається насосами з вторинного відстійнику 7 і повертається на аеротенк 6. Схемою передбачено створення запасу фенол-родан-руйнуючих мікроорганізмів в ємностях (розплідниках) 8 та виключення вузлу реагентної флотації з технологічного процесу, що дозволить значно заощадити витрати на процес переробки рідких відходів.

В розробленій технології досягається ступінь вилучення смолистих речовин та фенолів з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату до світових стандартів ($< 1 \text{ мг}/\text{дм}^3$) за рахунок використання ефективних адсорбентів, в залежності від вихідного вмісту смолистих речовин, натрієвого бентоніту чи природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння на стадії механічної переробки та карбаміду як добавки, що прискорює процес біоокислення в аеротенку. Технологія позитивно випробувана на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське), про що свідчать додатки К та Л.

У випадку виробничої необхідності та економічної доцільності в удосконаленні методу реагентної флотації на хімічних підприємствах виробництва амоній сульфату для ефективного вилучення смолистих речовин, не впроваджуючи вузол адсорбції, в дисертаційній роботі рекомендовано використовувати комбінацію реагентів алюміній

гідроксохлориду та ферум(II) сульфату в поєднанні з аніонним флокулянт.

У табл. 5.1 надано зведені експериментальні дані по розробці технології вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату [255].

Таблиця 5.1 – Зведені експериментальні дані по розробці технології вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

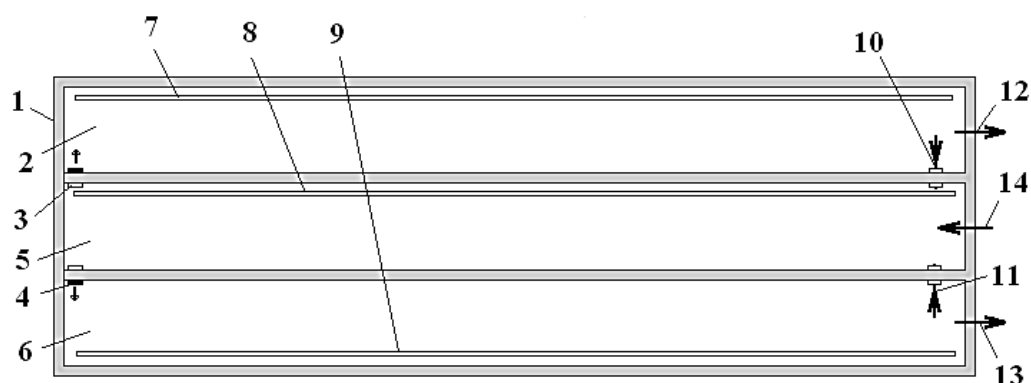
Початковий вміст СР, мг/дм ³	Реагент, адсорбент	Доза, г/дм ³	Тривалість контакту- вання, хв	Залиш- ковий вміст СР, мг/дм ³
265	Алюміній гідроксохлорид	0,07	20	10
265	Натрієвий бентоніт	0,13	20	15
394	Алюміній гідроксохлорид	0,01	30	7,5
	Ферум(II) сульфат	0,01		
	Аніонний флокулянт	0,004		
775	ПА на основі СЛ	1,5	40	15

Аналізуючи складові табл. 5.1 можна побачити, що запропоновано 4 варіанти технологічних рішень по ефективному вилученню смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату в інтервалі їх початкової концентрації 265–775 мг/дм³. Для збору масел з поверхні рідини запропонована конструкція керованого сифону [339] (додаток В). Застосування методу адсорбції чи комбінованої реагентної флотації дозволить довести вміст смолистих речовин з гранично допустимих значень (менше 25 мг/дм³). Економічний ефект від впровадження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату становить 450 534 грн/рік (додаток Б).

5.4 Енергозберігаючі реактори біохімічної переробки відходів

Наразі на промислових очисних спорудах біохімічного вилучення забруднюючих речовин з рідких відходів спостерігається використання застарілих технологій та апаратів в системах їх переробки, які при цьому мають низьку енергоефективність [340].

Розроблена нова енергозберігаюча конструкція трикоридорного аеротенку, компактного апарату біохімічного знешкодження рідких відходів (рис. 5.6) [341].



1 – корпус аеротенка; 2 – перший коридор; 3,4 – перепускні пристрої; 5 – другий коридор, 6 – третій коридор; 7,8,9 – аератори; 10,11 – ерліфти; 12,13 – перепускні пристрої очищеної води з надлишковим мулом з аеротенку у вторинні відстійники; 14 – пристрій для впуску забруднених стічних вод

Рисунок 5.6 – Нова енергозберігаюча конструкція трикоридорного аеротенку

Схема працює наступним чином. Промислові рідкі відходи через пристрій 14 подають в другий коридор аеротенку 5, в якому вони зрошуються стиснутим повітрям через аератори 8 і змішуються з сумішшю стічної води та активного мулу, які поступають туди за допомогою ерліфтів 10 і 11 з коридорів 2 і 6, тобто проводять звичайний аеробний процес біологічної очистки.

Суміш рідких відходів та активного мулу на виході з коридору 5 перетікає через перепускні пристрої 3 і 4 в коридори 2 і 6, в яких здійснюється почергово очистка стоків в аеробному та аноксидному режимах тривалістю кожного 45–70 хв, які забезпечуються почерговим включенням та відключенням аераторів 7 і 8 з інтервалом випуску очищеної стічної води 45–70 хв. Коли в коридорі 2 зменшують подачу повітря до межі, при якій в аератори не може потрапити мулова суміш, включають випуск стічної води з коридору 2 у вторинний відстійник.

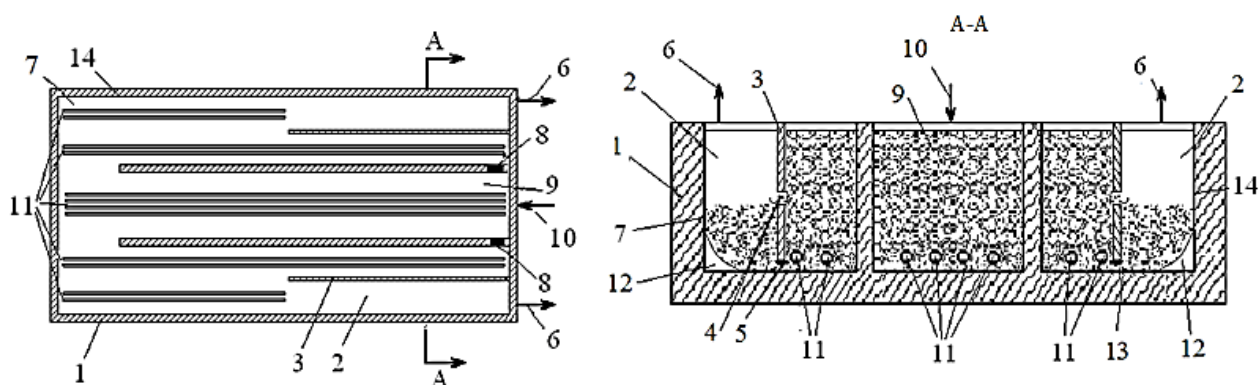
При цьому рівень рідких відходів в коридорі 2 підтримується постійним за рахунок перепуску стічної води коридору 5 через перепускний пристрій 3. Через 45 – 70 хв випуск стічної води через перепускний пристрій 12 закривають, одночасно включають аератор 7 в коридорі 2, виключають аератор 9 і включають в роботу перепускні пристрої очищеної води з надлишковим активним мулом 12 та 13 у вторинні відстійники, де його відстоюють та виводять із системи без рециркуляції. Рівень рідких відходів в коридорі 6 підтримують за рахунок включення в роботу перепускного пристрою 4.

Ще один варіант енергозберігаючої конструкції трикоридорного аеротенку представлено на рис. 5.7 [342].

Аеротенк глибокої біохімічної переробки рідких відходів, що містить окремо розташовані або дотичні до нього розподільчі канали стічної води і зворотного активного мулу, а також збірні канали мулової суміші і рідких відходів перед транспортуванням її на вторинні відстійники, і має декілька зон очистки.

Аеротенк обладнаний ерліфтами для перекачування мулової суміші в початкову ділянку аеротенку для утворення внутрішньої циркуляції активного мулу, і складається з трьох коридорів: середнього та бічних, послідовно з'єднаних з ним через ерліфти, причому бічні коридори мають анаеробні зони відстоювання муловодяної суміші, утворені подовжніми бічними стінками аеротенку і розташованими в бічних коридорах

поздовжніми стінками-перегородками, які не доходять до днища і мають довжину, що дорівнює $1/2$ довжині аеротенку, та горизонтальний ряд наскрізних прямокутних отворів, розташованих по центру, а кут, утворений днищем і подовжніми бічними стінками аеротенку закруглений за допомогою жорстко закріплених гнучких листів, система аерації бічних коридорів має дві секції, одна з яких розташована до початку стінки-перегородки, а друга встановлена на всю довжину бічного коридору [342].



1 – корпус; 2 – зони відстоювання муловодяної суміші; 3 – вмонтовані поздовжні стінки-перегородки; 4 – горизонтальні наскрізні прямокутні отвори; 5 – отвори під стінкою-перегородкою; 6 – трубопроводи відведення очищеної води з надлишковим активним мулом; 7 – бічний коридор; 8 – ерліфт для перекачування мулової суміші з бічних коридорів в початкову ділянку; 9 – середній коридор; 10 – трубопровід підведення вихідної забрудненої стічної води; 11 – система аерації середнього коридору 9 і двох бічних коридорів 7; 12 – кути; 13 – днище і подовжні стінки; 14 – бічні коридори

Рисунок 5.7 – Аеротенк глибокої біохімічної переробки рідких відходів

Оснащення апарату ерліфтами для перекачування мулової суміші в початкову ділянку аеротенку для утворення внутрішньої циркуляції активного мулу сприяє економії електроенергії. Зникає необхідність усереднювати вихідну стічну воду завдяки тому, що в початковій ділянці

аеротенку вода змішується з достатньо великою кількістю активного мулу, який циркулює в аеротенку [342].

Проходження рідких відходів через середній та бічні коридори, послідовно з'єднані з ним через ерліфти, сприяє глибокому ступеню вилучення з рідких відходів від Нітрогену і Фосфору та інших домішок завдяки високому співвідношенню «активний мул:рідкі відходи» та наявності умов нітри-денітрифікації. При використанні двох чи одного коридору аеротенку ступінь переробки рідких відходів знижується, адже зменшується площа для анаеробно-аноксидних зон, а збільшення коридорів більше трьох призведе до зростання часу перебування стічної води в аеротенку, що в свою чергу ускладнить технологічний режим водоочищення та знизить продуктивність аеротенку [342].

Оснащення бічних коридорів поздовжніми стінками-перегородками, які не доходять до днища, утворює зони відстоювання муловодяної суміші і забезпечує можливість кругового її руху при переробці рідких відходів, що покращує якість їх очищення. Утворюється поздовжній рух циркулюючої муловодяної суміші в придонному шарі, при цьому збільшується час роботи кожної зони очищення за період циркуляційного оберту муловодяної суміші. Під кожною поздовжньою стінкою-перегородкою в обох бічних коридорах циркуляційний потік проходить по розрахунковій гідравлічній схемі «витікання з-під щита». Виникає можливість управляти якістю переробки відходів за рахунок інтенсивності циркуляції мулу безпосередньо в аеротенку. В порівнянні з типовими проектами можна економити повітря завдяки зменшенню площі повітряного зрошення в бокових коридорах [342].

Обладнання стінок-перегородок горизонтальним рядом наскрізних прямокутних отворів, розташованих по центру утворює круговий рух муловодяної суміші із аеробної зони очищення в анаеробну зону для відстоювання муловодяної суміші. В порівнянні з типовими проектами можна економити повітря завдяки зменшенню площі повітряного зрошення в бічних коридорах [342].

Розташування поздовжніх стінок-перегородок в бічних коридорах довжиною, що дорівнює $1/2$ довжині аеротенку, сприяє економії витрат на його будівництво, та обумовлюється кінетикою відстоювання мулової суміші. Якщо довжина стінок-перегородок в бічних коридорах буде меншою, зона відстоювання муловодяної суміші буде перевантаженою, що призведе до погіршення якості відстоюної води та підвищенню каламутності. При збільшенні довжини стінок-перегородок більше, ніж $1/2$ довжини аеротенку, зростуть витрати на його будівництво та знизиться ступінь біологічної переробки рідких відходів, адже зони відстоювання будуть встановлені на місці аеробних зон [342].

Використання закруглених кутів в бічних коридорах дозволяє створювати швидкий рух рідини, яка виходить з горизонтальних рядів наскрізних прямокутних отворів в стінках-перегородках та прямує крізь отвори під стінкою-перегородкою, і запобігає появі застійних зон, що існують в аеротенках з прямокутними кутами в коридорах, і призводять до зростання концентрацій Нітрогену амонійного та погіршення якості переробки відходів[342].

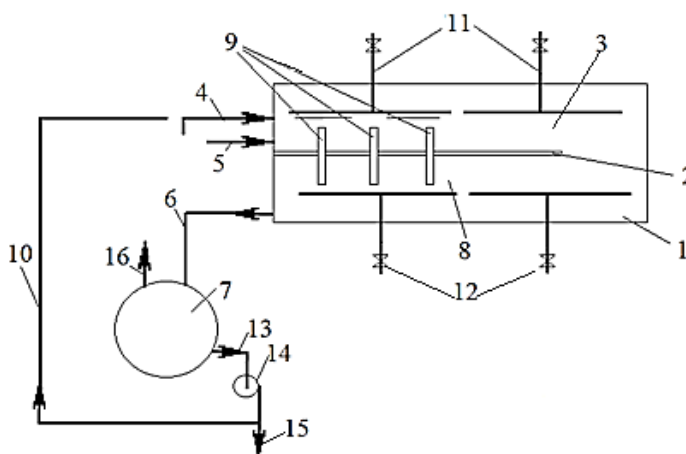
Обладнані в бічних коридорах дві секції системи аерації, одна з яких розташована до початку стінки-перегородки, а друга встановлена на всю довжину бічного коридору, дозволяє економити витрати повітря в зонах відстоювання муловодяної суміші та покращувати якість освітленої води [342].

Аеротенк працює таким чином. Рідкі відходи крізь трубопровід підведення 10 вихідної забрудненої стічної води по корпусу 1 аеротенку подаються в середній коридор 9, змішуються з активним мулом та зрошуються повітрям через систему аерації 11, з якої подається стиснене повітря. Рідкі відходи в середній коридор 9 направляються за допомогою ерліфтів 8. Стічна вода самопливом потрапляє одночасно в бічні коридори 7 аеротенку, де в аеробному режимі очищується за участю системи аерації 11. Рух муловодяної суміші вздовж бічних коридорів 7 одночасно

супроводжується опусканням частини суміші через горизонтальний ряд наскрізних прямокутних отворів 4, розташованих по центру стінок-перегородок 3. До того ж, рух суміші, яка опускається вниз, прискорюється завдяки тому, що з неї відокремлюються бульбашки повітря. Також, закруглені кути 12, утворені днищем 13 і подовжніми 14 стінками бічних коридорів 7, що закруглені за допомогою жорстко закріплених гнучких листів, дозволяють створювати швидкий рух рідини в отворах 5 під стінками-перегородками 3 та запобігають появі застійних зон. Придонний потік рухається в напрямку основного циркуляційного потоку в коридорі аеротенка. В анаеробних зонах циркуляція муловодяної суміші забезпечується за рахунок руху в придонному шарі після витікання циркуляційного потоку з отворів 5, утворених під стінками-перегородками 3, по схемі «витікання з-під щита». Швидкість цього потоку є основною для гарантованого утримання твердої фази муловодяної суміші в зонах дефіциту Оксигену в плавучому стані. В зонах 2 утворюються умови для процесу нітрі-денітріфікації, відбувається відстоювання очищеної води і ця вода безперервно витікає з аеротенку через трубопроводи 6 відведення рідких відходів. Очищені рідкі відходи містять надлишковий активний мул, який у вторинному відстійнику осідає і далі може прямувати на мулові майданчики [342].

Таким чином, використання аеротенку глибокої переробки рідких відходів, дозволить збільшити продуктивність очисних споруд, знизити енерговитрати, отримати високий ступінь очистки стічної води. Промислова реалізація запропонованого аеротенку глибокої переробки рідких відходів може бути здійснена без великомасштабної реконструкції.

Розроблена та рекомендована до впровадження схема енергозберігаючої системи біохімічної переробки міських рідких Р-вмісних відходів (рис. 5.8) [343,344].



1 – аеротенк; 2 – перегородка; 3 – регенератор; 4,5,6,13,15 – трубопроводи; 7 – вторинний відстійник; 8 - анаеробні зони; 9 – ерліфт; 10 – трубопровід рециркуляції мулу; 11 – фільтросні труби; 12 – задвижки; 14 – насос

Рисунок 5.8 – Схема енергозберігаючої системи біохімічної переробки міських рідких Р-вмісних відходів

Пристрій працює в такий спосіб. Міські рідкі Р-вмісні відходи, мулова суміш та рециркулюючий мул надходять в аеротенк 1. В систему аерації подається повітря через фільтросні труби 11 для перемішування рідких відходів з активним мулом та розчинення кисню у воді. В аеротенку 1 відбувається внутрішня циркуляція мулової суміші за допомогою ерліфтів 9 із анаеробної зони 8 в коридор-регенератор 3. Регулювання кількості подачі повітря відбувається за допомогою задвижок 12. Проходячи ємність аеротенку 1, рідкі Р-вмісні відходи по трубопроводу 6 потрапляють до вторинного відстійника 7, де розділяються на очищену воду та активний мул. Очищена вода відводиться по трубопроводу 16. Активний мул, який випав на дно вторинного відстійника, через трубопровід 13 насосом 14 подається до мулового майданчику 15, а інша його частина трубопроводом 10 направляється до аеротенку 1, де відбувається відновлення його активності після довготривалого знаходження у вторинному відстійнику 7. Запропонований пристрій біологічної переробки міських рідких Р-вмісних відходів дозволяє скоротити гідравлічне навантаження на аеротенк та покращити якість стічної води після вторинного відстійника, зменшити

Рідкі відходи разом з активним мулом рухаються коридором 7 і піддаються обробці стиснутим повітрям, яке подають через трубопроводи 13 і 21 у фільтросні труби 9 і 17. На трубопроводах 13 і 21 є засувки 12 і 19, за допомогою яких можливо регулювати подачу повітря в аеротенк на окиснення розчинених у воді домішок. Водно-мулова суміш з коридору 7 перетікає у коридор 8 аеротенку, де продовжується процес окиснення домішок у рідких відходах активним мулом. На половині коридору 8 рідкі відходи з активним мулом піддаються обробці стиснутим повітрям, яке направляють в коридор 8 аеротенку через фільтросні труби 18, що поєднані з трубопроводом 22, на якому встановлена засувка 20 для регулювання подачі стиснутого повітря.

На останній чверті довжини аеротенку стиснуте повітря по трубопроводу 15 через засувку 14 і фільтросні труби 11 подається періодично впродовж 2–5 хв з перервою в 3,5–4,5 год. Тут має місце розшарування мулової суміші, а саме: активний мул осідає на дно аеротенку і за допомогою ерліфта 10 відбувається передача його в коридор 7 для участі в окисненні домішок рідких відходів, які поступають туди по трубопроводу 6.

Поверхневий шар освітленої води з невеликою часткою активного мулу, який не встиг осісти в коридорі 8 по трубопроводу 5 перетікає самопливом у вторинний відстійник 1, де проходить відстоювання. Перероблені рідкі відходи по трубопроводу 3 витікають з вторинного відстійника 1 та виводяться з очисних споруд [345].

5.5 Якість одержаних біомінеральних добрив, порівняння з відомими аналогами та економічна ефективність розроблених технологій

Залежно від вихідної сировини нами рекомендовано одержувати чотири марки біомінеральних добрив (табл. 5.2) [248–250].

Таблиця 5.2 – Марки біомінеральних добрив в залежності від початкової сировини

№ зп	Вихідна сировина	Марка добрива
1	Рослинні відходи, надлишковий ущільнений активний мул, осад після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри	А
2	Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ та ущільнений ферум(ІІІ) хлоридом активний мул	Б
3	Відходи тваринницького комплексу, осад після коагуляційного вилучення фосфатів сумішню суміш $Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3$ (1:1 мас.)	В
4	Побутові харчові відходи, осад після коагуляційного вилучення фосфатів сумішню суміш $Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3$ (1:1 мас.)	Г

На рис. 5.10 представлена світлина загального вигляду рідких біомінеральних добрив, одержаних з N,P,K,Ca-вмісних відходів.



Рисунок 5.10 – Світлина загального вигляду рідких біомінеральних добрив, одержаних з N,P,K,Ca-вмісних відходів

Вихід біомінеральних добрив, біогазу та кальцинованої соди в залежності від початкової сировини надано у табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Вихід біомінеральних добрив та біогазу в залежності від початкової сировини

Марка біомінерального добрива	Маса вихідної сировини, т	Тривалість роботи установки, діб	Кількість завантажень на рік	Маса добрива на виході з установки біохімічної переробки		Кількість сировини, що трансформується в біогаз		Вихід біогазу			Вихід		
											CH ₄	CO ₂	Na ₂ CO ₃
											м ³ /рік	м ³ /рік	т/рік
				т/цикл	т/рік	%	т	м ³ /кг	м ³ /цикл	м ³ /рік	м ³ /рік	м ³ /рік	т/рік
А	28,00	7	52	19,04	342,72	32,00	8,96	0,68	4928,00	88704	62980	24837,12	59,835
Б	9,46	9	40	6,86	144,06	28,00	2,60	0,59	1248,00	26208	17821	8124,48	19,572
В	11,00	6	60	9,68	154,88	12,00	1,32	0,42	356,40	5702	3381	2109,74	5,082
Г	11,00	12	30	9,46	227,64	14,00	1,54	0,48	477,40	11458	7104	3895,72	9,385

В перерахунку на вологість біомінеральних добрив 75 %, їх річний вихід становитиме: марка А – 1370 т/рік; марки Б – 576 т/рік; марки В – 620 т/рік; марки Г – 910 т/рік.

У табл. 5.4 надано вихідні дані для розробки технічних умов на біомінеральні добрива, одержані з N,P,K,Ca-вмісних відходів та їх порівняння з українськими та зарубіжними аналогами. Зберігання рідких добрив передбачається у пластикових герметичних ємностях. Термін зберігання у герметичних умовах складає 18 місяців.

Таблиця 5.4 – Вихідні дані для розробки технічних умов на рідкі біомінеральні добрива, одержані з N,P,K,Ca-вмісних відходів та їх порівняння з українськими і зарубіжними аналогами

Найменування показників	Марка А	Марка Б	Марка В	Марка Г	Відомі аналоги					
					українські			зарубіжні		
					1[48]	2[102]	3[105]	ОМД ₁₅ [84]	ОМД ₁₀ [84]	4 [88]
Вміст поживних речовин на сухий продукт, %:										
Карбон (С)	44,00	40,8	60,5	62,3	26,0	-				
Нітроген (N) загальний	7,20	6,70	3,80	3,0	4,40	3,9–7,2	28–32*	13,0	9,0	14,08
Фосфор (P ₂ O ₅)	8,27	9,36	4,29	4,09	7,90	2,0–2,1		3,8	4,3	3,74
Калій (K ₂ O)	19,02	14,27	4,11	11,31	4,80	3,5–5,0		3,2	3,0	0,05
Кальцій (CaO)	18,76	13,34	14,53	12,82	0,70	-				
Мікроелементи, мг/кг										
Sr	63	28	24	–	-	-				
Cr	-	–	150	–	7	-				
Mn	430	260	620	200	80	-				
Zn	256	700	227	8	450	-				
Cu	67	288	80	16	25	-				
Fe	9079	2040	3920	658	2600	-				
Si	1400	6000	3312	9520	-					
Br	83	-	-	-	-					
Zr	14	-	-	-	-					
Mo	12	-	-	-	-					
Sn	29	-	-	-	-					
Al	-	-	3,4	2,7	-					

*в поєднанні з мікробним препаратом Поліміксобактерин

Під час виконання дисертаційного дослідження напрацьовано 4 партії рідких біомінеральних добрив марок А, Б, В, Г об'ємом 180 дм³ кожна (45 дм³ кожного із добрив випробувано в умовах Ерастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН). Екологічна прийнятність одержаних біомінеральних добрив обумовлена їх хімічним складом. Аналоги, що наведені у табл. 5.4, випускаються у сухому вигляді. В умовах недостатнього зволоження ґрунтового шару за переуцільнення орного, максимальна ефективність саме за рідкими біомінеральними добривами. Як видно із табл. 5.4 одержані рідкі біомінеральні добрива достатньо збалансовані, збагачені N,P,K,Ca-компонентами та мікроелементами Mn, Zn, Cu, Fe.

Обґрунтовування твердження про поживність рідких біомінеральних добрив для рослин обумовлено наступним. Як відомо до основних мінеральних речовин, що необхідні для повноцінного росту, розвитку рослин і формування кінцевої продукції відносяться N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, B, Zn, Mn, Mo, Cu, Co [346].

Нітроген входить до складу білкових речовин, що утворюють основу протоплазми клітини і містяться у складі ферментів. Фосфор (P₂O₅), як і Нітроген, необхідний для росту всіх частин рослини. Фосфор входить до складу хромосом, що знаходяться в ядрах клітин. Перебіг процесів фотосинтезу також є неможливим без присутності Фосфору, він необхідний для розщеплення вуглеводнів і перенесення енергії в рослині. Фосфор сприяє проростанню насіння, стимулює формування кореня і ріст рослини на ранніх стадіях розвитку. Багатосторонні функції Калію (K₂O) в рослинах знаходять своє вираження в тому, що цей поживний елемент підвищує стійкість до хвороб, проти в'янення і холодних погодних умов; перешкоджає вилягання злакових культур, покращує смакові якості, форму і колір овочів [346].

Кальцій (CaO) впливає на обмін вуглеводів і білкових речовин, а також на забезпечення нормальних умов розвитку кореневої системи рослин, є складовою частиною протоплазми. Потреба в Кальції проявляється в найбільш ранні терміни розвитку рослин, його відсутність пригнічує

мобілізацію запасних поживних речовин (крохмалю, білків) і перетворення їх в більш прості сполуки, які використовуються проростками, що може призвести до загибелі рослини. Кальцій регулює активність багатьох ферментів, допомагає в транспортуванні вуглеводів у рослинах [346].

Крім традиційних N,P,K,Ca-елементів, рослини споживають великі обсяги інших речовин Магнію, Силіцію, Феруму і в менших обсягах – Молібдену, Бору, Купруму, Цинку [346]. Кожен елемент забезпечує активність біохімічних процесів, властивих тільки в його присутності. Відповідно присутність супутніх N,P,K,Ca-елементів є корисною та необхідною для повноцінного живлення рослин.

Фізіологічна роль Феруму полягає в тому, що він входить до складу ферментів, забезпечує нормальний перебіг окислювально-відновних процесів і дихання рослин, є необхідним для прискореного утворення хлорофілу за допомогою каталітичних реакцій. Цинк необхідний для нормального обміну речовин в клітинах рослин, сприяє утворенню хлорофілу і відіграє важливу роль в білковому, вуглеводневому і фосфорному обміні, біосинтезі вітамінів і ростових речовин (ауксинів). При його дефіциті спостерігаються різні аномалії – клітини збільшуються в розмірах і розташовуються неправильно, між ними виникають повітряні порожнини [346]. При нестачі Цинку в рослинах затримується утворення сахарози, крохмалю та ауксинів, порушується утворення білків, внаслідок чого в них накопичуються небілкові сполуки Нітрогену і порушується фотосинтез. Манган необхідний елемент для рослин, який сприяє збільшенню вмісту хлорофілу в листках, синтезу вітаміну С, регулює водний режим, підвищує стійкість до несприятливих факторів, впливає на плодоношення та прискорення їх розвитку. Манган виявляє синергетичний ефект по відношенню до інших елементів, що надходять у клітини рослин. Найвища концентрація Мангану спостерігається в тих тканинах рослини, що містять хлорофіл. Гострий недолік Мангану викликає відмирання листя. При його дефіциті спостерігається хлороз – між жилками листка з'являється жовтувато-зелене або жовтувато-сіре забарвлення. Купрум у рослинах виконує безліч складних і різноманітних

функцій, впливаючи на ферментні системи в нових тканинах. Купрум утворює велику кількість органічних сполук з білками, амінокислотами та іншими компонентами. Ці сполуки зазвичай містяться в соку рослин. Мідь має значення для розщеплення білків в процесах росту рослин. Помічено також, що концентрація цього елемента в коренях вище, ніж в листі і в інших тканинах, що дає підставу стверджувати про важливу роль міді в обміні речовин кореневої системи рослини.

Внесення органічних речовин з одержаними біомінеральними добривами є добре доступним джерелом живлення для ґрунтової мікрофлори. При внесенні органічних речовин підвищується мікробіологічна діяльність у ґрунтах і мобілізації запасів поживних речовин, що містяться у них.

Для внесення рідких біомінеральних добрив у ґрунт можна запропонувати наступні конструкції агрегатів, які розроблені і готові до використання [347]. Норма внесення кожного рідкого добрива 15 кг у фізичній вазі на 100 м². Агрегат АВА-8 [347] (рис. 5.11), призначений для внесення рідких біомінеральних добрив з одночасним закладенням їх в ґрунт.

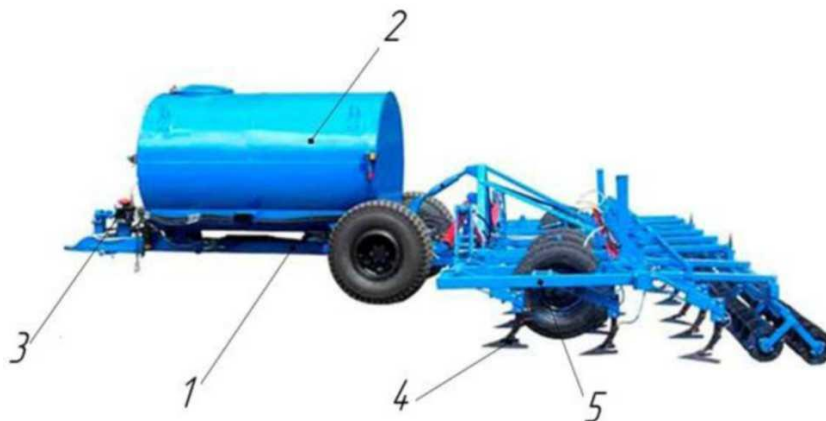


Рисунок 5.11 – Агрегат АВА-8 для внесення рідких добрив

Агрегат складається з шасі 1, на якій встановлена ємність 2 для рідких добрив і мембранний насос 3 для подачі рідкого добрива через трубопроводи до робочих органів 4, які встановлені на рамі культиватора 5. Подача рідких добрив мембранним насосом здійснюється при тиску 1,5 МПа з продуктивністю 70 дм³/хв. Використання рідких біомінеральних добрив

підвищує ефективність засвоєння Нітрогену рослинами, в порівнянні з твердими добривами на 10–20% [347].

Датська фірма «Agrometer A.S.» випускає конструкцію агрегату для внутрішнього внесення рідких біомінеральних добрив [347] (рис. 5.12).



Рисунок 5.12 – Агрегат SN 800 для внутрішнього внесення рідких добрив

Агрегат складається з рами 1 у вигляді поздовжнього бруса, на яку кріпляться робочі органи 2 в два ряди. Робочі органи 2 обробляють шар ґрунту. До вихідного патрубку цистерни 3 прикріплений циліндричний розподільний барабан 5, в циліндричній частині є отвори, навколо яких встановлені патрубки 6, які з'єднуються з трубопроводами ґрунтообробних робочих органів 2 для внесення рідкого біомінерального добрива в ґрунт.

Економічні показники технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних і одержання біомінеральних добрив представлено в табл. 5.5. Детальні економічні розрахунки технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г надано у додатку А дисертаційної роботи.

Таблиця 5.5 – Економічні показники розроблених технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив

Вихідна сировина	Марка біомінерального добрива	Скорочення витрат підприємства		Платежі за скиди фосфатів, грн/рік	Прибуток від реалізації біомінерального добрива, метану та соди, грн/рік	Економічний ефект від впровадження технології, грн/рік
		за складування відходів, грн/рік	внаслідок скиду фосфатів з МРВ, грн/рік			
1	2	3	4	5	6	7
Рослинні відходи, надлишковий ущільнений активний мул, осад після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри	А	1 572 212	41 208	16 910	6 297 010	7 300 780
Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ та ущільнений активний мул	Б	1 572 212	41 208	16 910	2 978 946	3 984 515

1	2	3	4	5	6	7
Відходи тваринницького комплексу з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.)	В	—	41 208	16 910	2 692 536	1 526 537
Побутові харчові відходи з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ (1:1 мас.)	Г	—	41 208	16 910	3 945 293	2 855 620

Розрахунками капітальних і експлуатаційних витрат на виробництво біомінеральних добрив, очікуваного ефекту у грошовому еквіваленті від реалізації продуктів підтверджена доцільність промислової реалізації розроблених технологій.

Висновки за розділом

1. Створено технології переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив, що дають можливість отримати добрива 4 марок: А, Б, В та Г. Особливістю технологій є сукупність послідовних операцій диспергування сировини, концентрування, мікробіологічної активації, біохімічної деструкції, вилучення CO₂ із біогазу NaOH, з одержанням кальцинованої соди та рідких біомінеральних добрив.

2. Економічний ефект від впровадження розроблених технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів становить: для технології одержання біомінерального добрива марки А – 7 300 780 грн/рік.; марки Б – 3 984 515 грн/рік; марки В – 1 526 537 грн/рік; марки Г – 2 855 620 грн/рік.

3. Розроблено технології переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату та надано їх техніко-економічне обґрунтування. Технології відрізняються від відомих аналогів застосуванням алюміній гідроксохлориду на стадії доочищення та вакуумування стоків на різних етапах технологічного процесу; вузлом ефективного вилучення смолистих речовин екологічно безпечним сорбентом – натрієвим бентонітом на стадії механічної очистки та застосування карбаміду як добавки, що прискорює процес біоокислення в аеротенку.

4. Рекомендовано модернізувати систему аерації діючих очисних споруд виробництва карбаміду шляхом застосування склопластикових аераторів у дрібнобульбашковому режимі. Дане рішення підтверджено експериментально. Для аераторів такого типу характерна простота монтажу аераційних систем, тому що при цьому не потрібна реконструкція існуючих повітроводів та регулюючої арматури. Розроблено нові енергозберігаючі конструкції промислових аеротенків двокоридорного та трикоридорного типу, які є компактними та енергоощадними.

5. Економічний ефект при впровадженні енергозберігаючої ефективної технології переробки N-вмісних відходів виробництва карбаміду становить 545 039 грн/рік, амоній сульфату – 450 534 грн/рік. Перевагою розроблених технологій є зменшення на 18–25% затрат енергії на проведення процесу біохімічної переробки за рахунок підбору оптимальної витрати повітря.

6. Застосування розроблених технологій на очисних спорудах хімічного комплексу України дозволить проводити глибоку переробку N-вмісних відходів та довести вміст смолистих і зважених речовин, фенолів та сполук Нітрогену до нормативних вимог ГДК.

РОЗДІЛ 6. ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ, ОДЕРЖАНИХ З N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ

6.1 Умови виробничо-польових випробувань біомінеральних добрив

Виробничо-польові випробування біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г проводилися в період з 20.04.18 р. по 06.07.18 р. в умовах Ерастівської дослідної станції Державної установи Інститут зернових культур Національної академії аграрних наук України. Весняний період до сівби ярого ячменю та гороху був прохолодним та дощовим. За даними Комісарівської метеостанції за березень випало 117,9 мм опадів при нормі 28,7 мм, що склало 410,8% від багаторічної норми. Середня температура повітря березня становила $-1,7^{\circ}\text{C}$ при відносній вологості 83%. За квітень випало 20 мм дощу, при багаторічній нормі 36,1 мм, а середня температура повітря коливалась в межах $12-20^{\circ}\text{C}$, а максимально піднімалась – до 28°C , що спричиняло швидке підсихання посівного шару ґрунту. Запаси продуктивної вологи перед сівбою у шарі 0–100 см складали 146,5 мм.

Біомінеральні добрива, що випробовувались на базі Ерастівської дослідної станції Державної установи Інститут зернових культур Національної академії аграрних наук України являли собою продукт переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів на установці анаеробного зброджування і досліджувались під марками А, Б, В, Г.

За мету ставилося вивчення особливостей росту, розвитку та формування продуктивності ячменю ярого та гороху залежно від застосування біомінеральних добрив; з'ясування ефективності використання біомінеральних добрив за умов внесення їх під передпосівну культивуацію при сівбі ячменю ярого та гороху; визначення індивідуальної продуктивності рослин та врожайність зерна ячменю ярого та гороху залежно від застосування біомінеральних добрив.

Сівбу ячменю ярого та гороху в досліді провели 20 квітня 2018 року, а сходи цих культур отримані відповідно 27 квітня та 3 травня 2018 року.

6.2 Дослідження впливу біомінеральних добрив на поліпшення показників індивідуальної продуктивності, врожайності та якості зерна ярого ячменю

Проведеними обліками та спостереженнями встановлено, що досліджувані біомінеральні добрива не здійснювали помітного впливу на строки настання та тривалість основних фенологічних фаз розвитку рослин ярого ячменю. Фенологічні фази розвитку ярого ячменю представлені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Дати настання фенологічних фаз росту і розвитку рослин ячменю ярого сорту Сталкер у 2018 р.

Сівба	Сходи	Ку- щення	Вихід в трубку	Колосіння	Стиглість зерна		
					молочна	воскова	повна
20.04	27.04	15.05	25.05	11.06	19.06	29.06	6.07

У фазі трубкування ярого ячменю сорту Сталкер в досліді відібрані зразки рослин для виявлення впливу біомінеральних добрив на біометричні показники даної культури. Результати досліджень представлені в табл. 6.2 [250].

Таблиця 6.2 – Біометричні показники рослин ячменю ярого сорту Сталкер залежно від застосування біомінеральних добрив (фаза виходу в трубку)

№ варіанту	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість вузлових коренів, шт/роsl.	Маса 1 рослини, г	Коефіцієнт кущення
1	Контроль	41,5	2,6	1,7	1,5
2	А	44,1	3,8	2,3	1,8
3	Б	46,6	4,4	2,4	2,0
4	В	43,0	3,1	2,1	1,7
5	Г	42,5	3,1	2,0	1,6

Аналіз рослинних зразків показав, що висота рослин на ділянках, де вносили біомінеральні добрива була в середньому більшою на 1,0–5,1 см,

порівняно з контрольним варіантом. Кращі результати одержано від внесення біомінерального добрива марки Б, де висота рослин була на 5,1 см, а маса однієї рослини – на 0,7 г більшою від аналогічної на контрольному варіанті.

При застосуванні цього добрива у рослин збільшувалось на 33,3 % кількість пагонів кущення та на 1,8 шт на 1 рослину вузлових коренів, порівняно з контрольним варіантом. Це, очевидно, пояснюється тим, що в даному добриві (марки Б) помітно більший вміст загального Нітрогену (1,95 %) та фосфорного ангідриду (4,3%), порівняно з іншими біомінеральними добривами, які найбільш необхідні для росту та розвитку рослин ячменю і знаходяться у дефіциті в ґрунтах степової зони. Інші біомінеральні добрива, також мали позитивний вплив на ріст рослин ярого ячменю, порівняно з контрольним варіантом.

Аналіз структури урожайності ячменю ярого показав, що найбільший вплив на елементи продуктивності рослин мали біомінеральні добрива марок Б і А. Застосування добрива марки Б підвищувало висоту рослин на 6,3 см, а довжину колосу – на 2 см; марки А – відповідно на 4,8 см і 0,8 см, порівняно з контролем (табл. 6.3).

Таблиця 6.3 – Елементи структури та врожайність зерна ячменю ярого сорту Сталкер залежно від використання біомінеральних добрив

№ ва-ріанту	Марка доб-рив	Висота рослин, см	Довжина колосу, см	Кіль-кість зерен у колосі, шт.	Маса 1000 зерен, г	Коеф. продук-тивного кущення	Середня врожайність зерна, т/га
1	Конт-роль	60,1	6,3	9,2	45,6	1,30	2,50
2	А	64,9	7,1	10,4	47,1	1,67	2,87
3	Б	66,4	8,3	10,8	47,6	1,70	2,91
4	В	63,1	6,6	9,7	46,7	1,51	2,76
5	Г	62,4	6,5	9,6	46,6	1,44	2,65

При цьому помітно збільшувалися й інші структурні показники. Ці добрива забезпечили також найвищу врожайність зерна – відповідно 2,91 та 2,87 т/га. Прибавка врожайності зерна, порівняно з контролем, склала відповідно 0,41 і 0,37 т/га.

6.3 Поліпшення показників індивідуальної продуктивності, врожайності та якості зерна гороху при застосуванні біомінеральних добрив

В ході експерименту передбачалося проведення фенологічних спостережень за ростом та розвитком рослин гороху. Виявлено, що період вегетації даного сорту по всіх варіантах дослідів у 2018 р. склав 78 діб. Встановлено, що застосування біомінеральних добрив не здійснювало помітного впливу на строки настання та тривалість основних фенологічних фаз розвитку рослин гороху (табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Дати настання фенологічних фаз росту і розвитку рослин гороху сорту Царевич у 2018 р.

Сівба	Сходи	5-6 листів	Бутонізація	Цвітіння	Формування бобів	Повна стиглість
20.04	3.05	11.05	31.05	4.06	8.06	5.07

Під час фази бутонізації гороху проведено відбір рослинних зразків з метою визначення впливу біомінеральних добрив на їх ріст та розвиток. Дані біометричних показників представлені в табл. 6.5 [250].

Аналіз біометричних показників показав, що найбільший ефект, який відобразився на висоті рослин мало застосування біомінерального добрива марки А, так, порівняно з контролем приріст становив 4,3 см або 10,5%. Використання добрива марки Б забезпечило приріст 3,8 см або 9,3%.

Таблиця 6.5 – Біометричні показники рослин гороху сорту Царевич залежно від застосування біомінеральних добрив (фаза бутонізації)

Варіант	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість бутонів на 1 рослині, шт	Кількість листків на 1 рослині, шт	Маса 1 абсолютно сухої рослини, г
1	контроль	41,1	5,2	12,2	7,74
2	А	45,4	8,5	14,0	9,49
3	Б	44,9	7,8	13,6	9,03
4	В	44,8	7,2	13,4	8,66
5	Г	44,5	6,9	13,3	8,24

Габітус рослин у варіанті застосування біомінеральних добрив марок В та Г відрізнявся від контрольного варіанту відповідно – на 3,7 та 3,6 см (табл. 6.5).

Кількість бутонів – важливий показник продуктивності. Кількісний аналіз показав вплив біомінеральних добрив на формування генеративних органів у рослин гороху. Так, найбільше бутонів на одній рослині відмічено при застосуванні добрива марки А та Б, які збільшували даний показник відповідно на 3,3 та 2,6 шт, добрива марок В та Г підвищували кількість бутонів на рослинах відповідно – на 2,0 та 1,7 штук.

Застосування вищезгаданих біомінеральних добрив також вплинуло на кількість листків, які сформувались на рослині в фазі бутонізації. Так, порівняно з контролем, добрива залежно від марки збільшували облистяність рослин гороху на 9,0–14,8%.

Маса рослин гороху при застосуванні добрив найбільш інтенсивно збільшувалась у варіанті із використанням добрива марки А, що порівняно з контролем становило 1,8 г, або 22,6%. Біомінеральні добрива марки Б підвищували абсолютно суху масу рослин на 16,7%, а марки В та Г –

відповідно на 11,9 та 6,5%. Структура та урожайність гороху сорту Царевич залежно від застосування біомінеральних добрив наведена у табл. 6.6.

Таблиця 6.6 – Структура та урожайність гороху сорту Царевич залежно від застосування біомінеральних добрив

Варіант	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість бобів на 1 рослині, шт	Маса 1000 насінин, г	Урожайність, т/га
1	контроль	57,2	2,5	223,3	2,31
2	А	61,4	2,8	226,2	2,60
3	Б	60,5	2,7	225,8	2,57
4	В	59,4	2,6	224,8	2,40
5	Г	58,4	2,6	224,3	2,36

В ході аналізу структурних показників рослин гороху встановлено, що більший вплив на рослини мало застосування біомінерального добрива марки А. При цьому висота рослин у даному варіанті збільшувалась на 4,2 см, а маса 1000 зерен – майже на 3 г. Прибавка урожайності зерна при застосуванні добрива марки А склала 0,29 т/га. Використання інших марок біомінеральних добрив також сприяло підвищенню врожайності зерна гороху.

Висновки з розділом

1. Погодні умови у 2018 р. за зволоженням і температурою повітря були середньо сприятливими для схожості насіння, росту і розвитку рослин ячменю ярого сорту Сталкер та гороху сорту Царевич, які використовували в досліді.

2. Використання в технології вирощування ячменю ярого сорту Сталкер та гороху сорту Царевич біомінеральних добрив позитивно впливало

на формування елементів структури врожайності. В ході проведених досліджень можна зробити висновок про те, що найбільший вплив на рослини гороху сорту Царевич та ярого ячменю Сталкер, здійснювали біомінеральні добрива марок А та Б, що відображалось на всіх біометричних показниках цих культур. Добрива марок В та Г мали менш виражений вплив на розвиток рослин порівняно з контролем, проте й він був помітним.

4. Вищу врожайність зерна ячменю ярого сорту Сталкер у досліді одержано при використанні біомінеральних добрив марки Б – 2,91 т/га, а гороху сорту Царевич – марки А – 2,60 т/га. Прибавка урожайності зерна, порівняно з контролем склала відповідно – 0,41 і 0,29 т/га.

5. На підставі проведених досліджень та випробувань, біомінеральні добрива марки А, Б, В та Г рекомендовано Інститутом зернових культур Національної академії аграрних наук України для вирощування ранніх зернових та зерновобобових культур (додаток М).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі встановлених закономірностей та розвинених уявлень про механізми процесів, вирішено загальнодержавну наукову проблему створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів – CH_4 та CO_2 .

1. Зроблено системний аналіз якості і кількості рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів природного і техногенного походження, що утворюються на території Дніпровського регіону, який є одним із найбільш економічно розвинених в Україні.

2. Одержано фосфоровмісні компоненти біомінеральних добрив шляхом вилучення фосфатів з водної фази міських рідких відходів після аноксидної дефосфатизації активного мулу із використанням суміші $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$, шламу виробництва кальцієвої селітри, природного адсорбенту та основі соняшникового лушпиння. Експериментально визначено питому поверхню природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння, що складає $75,45 \text{ м}^2/\text{г}$. Як фосфоровмісну сировину для одержання біомінерального добрива марки А рекомендовано використовувати осад після вилучення фосфатів з міських рідких відходів шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; марки Б – фосфатовмісний осад після обробки міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння; В та Г – продукт переробки стоків сумішшю $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$.

3. Встановлено, що добавка шламу виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ позитивно впливає на процес ущільнення активного мулу(як компоненту біомінеральних добрив), а саме: при дозі шламу $0,5\text{--}2 \text{ г/дм}^3$ вологість

активного мулу зменшується до показника 96,3–94,5% відповідно в порівнянні з відстоюванням без добавки шламу – 97,2%. Найбільш ефективним коагулянтom для ущільнення активного мулу є FeCl_3 дозою 60 мг/дм³ при часі контактування 30 хв, вологість знижується з 97,2% до 95,2%.

4. Доведено, що зі збільшенням інтенсивності гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів з 16,6 с⁻¹ ($\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$) до 50 с⁻¹ ($\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$) кратністю обробки 30, зменшується розмір часток сировини з 50,7 мкм до 16,04 мкм; при підвищенні кратності гідродинамічної обробки відходів до 54 на частоті обертання ротора центробіжного апарату 50 с⁻¹, досягнуто розміру часток сировини ≈ 12 мкм. Експериментально доведено, що комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів (при $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$) та мікробіологічної активації (при співвідношенні мікробіологічно активна добавка:сировина – 1:30) дозволяє скоротити час перебування продуктів переробки у біохімічному реакторі у 3,3–5,1 рази. Виявлено вплив режимних параметрів роботи центробіжного диспергатора при попередній обробці відходів з додаванням мікробіологічно активної добавки на якість біомінерального добрива та вихід біогазу.

5. Встановлено оптимальний час перебування відходів у біохімічному реакторі (6–12 діб) в залежності від вихідної сировини. Розвинені уявлення про механізм біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у складній гетерогенній системі «субстрат-рідина-газова суміш-біомінеральне добриво»; визначено коефіцієнти масовіддачі для фази «твердий субстрат-рідина» ($199,28 \cdot 10^{-6}$ м/с) та «газова суміш-біомінеральне добриво» ($142,72 \cdot 10^{-5}$ м/с).

6. Досліджено якість біогазу в залежності від початкової сировини. Встановлено залежності виходу карбон(IV) оксиду та кальцинованої соди від тривалості процесу біохімічної переробки відходів. Виявлено, що найвищий ступінь поглинання CO_2 98,53–98,71% при одержанні кальцинованої соди досягається за концентрації NaOH 10–20%. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Доведено можливість застосування кальцинованої соди для

переробки Ca-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку.

7. Одержано кінетичні залежності концентрації Нітрогену амонійного від часу, питомої витрати повітря та температури рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду, визначено уявну енергію активації та час нітрифікації: при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 18 год, $2,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 15 год, $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 13 год і $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 12 год. Запропоновано математичну модель, яка дозволяє розрахувати реактор біохімічного окислення Нітрогену амонійного і технологічні параметри.

8. Виявлено закономірності зневоднення осадів стічних вод виробництва карбаміду. Під дією вакууму 49 кПа ефективність їх зневоднення підвищується на 33%. Отримано закономірності вилучення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду від тривалості біохімічного процесу у невакуумованій та вакуумованій стічній воді при тиску 40 кПа–60 кПа та питомій витраті повітря $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Встановлено, що попереднє вакуумування рідких відходів сприяє підвищенню ефективності біохімічної переробки, зокрема, через 8 год процесу ступінь вилучення Нітрогену амонійного збільшується на $1,75 \text{ мг}/\text{дм}^3$ (з 2 до $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$). Доведено можливість застосування алюміній гідроксохлориду концентрацією $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$, при тривалості коагуляційного процесу 30 хв, для вилучення зважених речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду, що забезпечує їх видалення на 94,55%.

9. Одержано кінетичні закономірності реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату смолистих речовин, що дозволяють знизити їх вміст до ГДК ($<25 \text{ мг}/\text{дм}^3$). Доведено можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату в поєднанні із фосфогіпсом у якості наповнювачів для бітумомінеральних композицій. Виявлено, що бітумомінеральні композиції з вмістом фосфогіпсу 10–20%, осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату 3–12% мають найвищі показники меж міцності при стисненні, при цьому коефіцієнт

вологонасичення коливається в межах 2,27–3,29%. Мінімальному показнику зносостійкості ($0,32 \text{ г/см}^2$) відповідає композиція, де вміст щебню становить 50%, піску – 10%, фосфогіпсу – 20% і осадів – 12%. Даний склад запропоновано до промислового застосування.

10. Встановлено, що при вихідному вмісті фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату 537 мг/дм^3 оптимальною є питома витрата повітря $5,84 \text{ мг/дм}^3$, 428 мг/дм^3 – $3,80 \text{ мг/дм}^3$. Одержано закономірності між вихідним вмістом фенолів, дозою карбаміду, часом і кінцевою їх концентрацією у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату. При дозі карбаміду $0,5 \text{ г/дм}^3$ за 48 год хіміко-біологічної переробки досягнуто ГДК фенолів у рідких відходах (менше 1 мг/дм^3).

11. Економічний ефект від промислової реалізації технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В і Г та кальцинованої соди становить 1,5–7,3 млн. грн/рік в залежності від початкової сировини. Економічна ефективність енергозберігаючих технологій переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду складає 0,54 млн. грн/рік, амоній сульфату – 0,45 млн.грн/рік. Застосування розроблених технологій на очисних спорудах хімічного комплексу Дніпровського регіону дозволить проводити глибоку переробку рідких відходів одночасно з економією енергетичних затрат на процес очищення на 18–25%.

12. В умовах Ерастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН проведено успішні дослідні випробування одержаних біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г для вирощування зернових і зерновобобових культур. Врожайність ячменю ярого сорту Сталкер при внесенні добрив підвищилась на 0,15–0,41 т/га; гороху сорту Церевич – на 0,05–0,29 т/га. На підставі проведених досліджень та випробувань, біомінеральні добрива марок А, Б, В та Г рекомендовано ІЗК НААН України для вирощування ранніх зернових та зерновобобових культур.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища у Дніпропетровській області за 2017 рік. Департамент екології та природних ресурсів Дніпропетровської облдержадміністрації. Дніпро. 2018. 317 с.
2. Мошнягул В.В., Надворний Б.Є., Сабірзянов Т.Г. Шляхи комплексної переробки електропічного шлаку феронікелевого виробництва. *Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин*. 2010, вип. 40, част. 1. С. 75–85.
3. Баклажко В.А., Колябіна І.Л., Перкатий К.Є. Можливості використання шлаків дніпродзержинського металургійного комбінату в якості сорбційних матеріалів. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. 2016. Вип. 25. С. 82–88.
4. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Калмыкова Ю.С. Химический состав отвальных доменных шлаков. *Украинский химический журнал*. 2015. Т. 81, № 6. С.101–105.
5. Авраменко С.Х., Волох Ю.В. Напрямки використання металургійних шлаків *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2009. № 1 (11). С. 192 – 197.
6. Добриво «КОМПЛЕКТ-2001» на основі шлаків металургійного виробництва та спосіб його отримання: пат. 48927 Україна : МПК C05D11/0. № 2002064485; заявл. 03 06 2002; опубл.15.08.2002, Бюл. № 8.
7. Зубик С.В. Техноекологія. Джерела забруднення і захист навколишнього середовища : навч. посіб. Львів: Оріяна-Нова, 2007. 400 с.
8. Химия в сельском хозяйстве/ под ред. Пейве Я.В. и А.В. Петербургского. Москва, 1964. 383 с.

9. Савіцька І.О., Грицюк Ю.І. Вловлювання цементного пилу на промислових об'єктах. *Збірник науково-технічних праць Національного лісотехнічного університету України*. 2011, Вип. 21. С. 74–81.
10. Ковальчук О.В., Лазурко З.П. До питання одержання кальцієвмісних термофосфатів. *Вісник державного університету «Львівська політехніка»*. 2000, № 395. С. 17–20.
11. Спосіб виготовлення в'язучого на основі пилу-виносу печей випалу цементного клінкеру: пат. 78826 Україна : МПК C04B 28/14. № u 2012 01120; заявл. 03.02.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7.
12. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навч. посіб./ Волошин М.Д. та ін. Дніпродзержинськ, 2016. 354 с.
13. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. Фосфогипс и его использование. Москва, 1990. 224 с.
14. Филин В.Н., Нестерчук Н.Т., Шевченко А.А. Использование в цементном производстве фосфогипса, полученного из фосфоритного сырья. *Экология и промышленность*. 2005. № 4 (5). С. 54–56.
15. Онопрієнко Д.М., Макарова Т.К. Вплив хімічної меліорації на сольовий режим ґрунтів (на прикладі Дніпропетровської області). *Вісник Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету*. №3 (37). С. 53–57.
16. Наркевич И. П., Печковский В. В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. Москва, 1984. 240 с.
17. Спосіб переробки фосфогіпсу: пат. 92756 Україна : МПК C01B 25/00. № а 2011 02455; заявл. 02.03.2011; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17.
18. Спосіб двостадійної переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням карбонату амонію та екстракційної фосфатної кислоти: пат. 101428 Україна : МПК C05B 3/00, C01B 25/26, C01C 1/26. № u 2015 02806; заявл. 27.03.2015; опубл. 10.09.2015, Бюл. № 17.
19. Власян С.В., Волошин М.Д., Шестозуб А.Б., Іванченко А.В. Дослідження можливості застосування шламу кальцієвої селітри для

очищення міської стічної води від фосфатів. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2012. № 39. С. 174–179.

20. Власян С. В., Шестозуб А. Б., Волошин М. Д. Технологія одержання азотного добрива з кальційвмісного відходу виробництва кальцієвої селітри. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 6(10). С. 13–16.

21. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве. Ташкент, 2001. 280 с.

22. Розміщення продуктивних сил України: навч.-метод. посібник / С. І. Дорогунцов та ін. Київ, 2000. 364 с.

23. Бондарев А.А. Биологическая очистка промышленных сточных вод от соединений азота: атореф. дис. на соиск. научн. степени докт. техн. наук: 05.23.04. Москва, 1990. 50 с.

24. Пан Л.С., Бахирева О.И., Зелина М.А., Кочина Е.А. Микробиологический метод очистки сточных вод от аммонийного азота. *Вестник ПНИПУ*. 2017. № 4. С. 37–47.

25. Семенова Е.Н., Сироткин А.С. Процессы биотрансформации азота в технологиях очистки сточных вод. *Вестник Казанского технологического университета*. 2008. № 1. С. 42–52.

26. Иванченко А.В., Волошин Н.Д., Гуляев В.М. Разработка эффективных методов улучшения качества биологической очистки сточных вод химических предприятий г. Днепропетровска. *Экология ЦЧО РФ*. 2013. № 1–2 (30–31). С. 66–71.

27. Ivanchenko A.V., Yelatontsev D.O. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production. *Pratsi Odes'kyi Politechnichniy Universytet*. 2016. №3(50). P. 62–68.

28. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В., Зінченко І.В. Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній

сульфату методом реагентної флотації. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2018. № 1(22). С. 37–48.

29. Кагасов В.М., Дербышева Е.К. Очистка сточных вод коксохимических предприятий. Екатеринбург: Полиграфист, 2003. 189 с.

30. Пастернак А.А., Андреев Н.Ю., Белонощенко В.П. Дисперсионный анализ надсмольных вод коксохимического производства. *Углекислотный журнал*. 2013. № 3–4. С. 64–71.

31. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2019. № 2. С. 27–34.

32. Іванченко А.В., Дупенко О.О., Криворот М.А., Волошин М.Д. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 1 (18). С. 195–197.

33. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів та смолистих речовин з промислових рідких відходів коксохімічного підприємства методом адсорбції. *Екологічна безпека. Науковий журнал*. 2018. № 2/(26). С. 32–38.

34. Кринична І. П., Костенко В. О. Пріоритети регіональної політики у сфері екологічної безпеки України (на прикладі Дніпропетровської області). *Державне будівництво*. № 1/2017. С. 1–13.

35. Куфтов А.Ф., Девисиллов В.А., Котельников Ю.В. Переработка отходов птицеводства, животноводства и осадков городских сточных вод. *Экология и промышленность России*. 1998. С. 9–20.

36. Шевчук В.Я., Чеботько К. О., Разгуляев В.М. Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини. К.: УАННП «Фенікс», 2001. 203 с.

37. Дишлюк В. Є. Вплив осадів стічних вод і продуктів їх переробки на мікробне угруповання та біологічну активність ризосферного ґрунту рослин кукурудзи. *Сільськогосподарська мікробіологія*. 2010. Вип. 12. С. 68–86.

38. Хомяков Д. М. Некоторые проблемы использования осадка сточных вод на удобрение. *Земледелие*. 1991. № 8. С. 62–65.

39. Багно А.О., Волошин М.Д. Дослідження якісного складу осаду міських стічних вод в залежності від терміну зберігання на мулових картах. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2010. № 10. С. 57–65.

40. Евилевич А.З., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. Л.: Стройиздат, 1988. 248 с.

41. Клевцов К.О., Клевцова Н.В. Дослідження дії модифікованих органо-мінеральних добрив на схожість і ріст пшениці. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету*. 2006. С. 268–325.

42. Касатиков В.А. Осадки сточных вод. Что сдерживает их применение? М.: Колос, 1984. С. 60–61.

43. Технологічні та агроекологічні нормативи використання осадів стічних вод міських очисних споруд у сільському господарстві: КНД 33.-3.3-02-99. К.: Аграрна наука, 2000. 38 с.

44. Сачко В.В., Ютіна А.С., Бондарь И.Л. Нормативное обеспечение утилизации осадков сточных вод некоторых городов Украины. *Збірка доповідей Міжнародного Конгресу «ЕТЕВК-2003»*. Харків: Вокруг цвета, 2003. С. 284–286.

45. Полетаева Т.Н. Утилизация осадков сточных вод малых очистных сооружений. *Вісник Харківської академії комунального господарства*. 2006. № 72. С. 151–154.

46. Плахотнік О.М. Одержання органо-мінеральних добрив з осадів стічних вод : автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. техн. наук : 05.17.01. Дніпропетровськ, 2006. 20 с.

47. Іванченко А.В. Одержання органо-мінеральних добрив з продуктів очистки міських стічних вод від фосфатів : дис...канд. техн. наук : 05.17.01 /Дніпродзержин. держ. техн. ун-т.Дніпродзержинськ, 2010. 181 с.

48. Белянська О.Р. Одержання комплексного NPKCa-добрива на основі техногенних відходів : дис...канд. техн. наук : 05.17.01 /Дніпродзержин. держ. техн. ун-т. Дніпродзержинськ, 2015. 156 с.

49. Сергієнко М. І., Бондаренко М. В. Виробництво паливних брикетів із відходів активного мулу. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2015. Вип. 1/ (90). Ч. 2. С. 128–132.

50. Левицька О.Г. Переробка відходів очисних споруд в будівельні матеріали: дис...канд. техн. наук : 21.06.01 /Дніпродзержин. держ. техн. ун-т. Дніпродзержинськ, 2014. 164 с.

51. Хенце М. Очистка сточных вод. М.: Мир, 2008. 471 с.

52. Щербинин А.М. Технологическое моделирование комбинированного процесса биологического удаления фосфора из сточных вод: автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук : 03.01.06. Щелково, 2011. 26 с.

53. Чому в Дніпрі позеленіла вода або забруднення як національна проблема. Веб-сайт.URL: <https://www.radiosvoboda.org/a/29413797.html>

54. Стан головної річки налякав не лише дніпровських вчених: загроза для всієї України. Веб-сайт. URL: <https://dnepr.politeka.net/ua/dnepr/1085572-sostojanie-glavnoj-reki-napugalo-ne-tolko-dneprovskih-uchenih-ugroza-dlja-vsej-ukrainy/>

55. Зберегти воду: українські водойми потерпають від забруднення. Веб-сайт. URL: <https://www.unian.ua/ecology/naturalresources/1455473-zberegiti-vodu-ukrajinski-vodoymi-poterpayut-vid-zabrudnennya.html>

56. Богиня О.С. Аналіз екологічних проблем малих річок середнього Придніпров'я. *Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук*. м. Одеса, 25–26 серпня 2017. С.31–34.

57. Никифоров В. В., Малеваный М. С., Козловская Т. Ф., Новохатько О. В., Дегтярь С. В. Исследование путей комплексной биотехнологической переработки синезеленых водорослей. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. Т. 5, №10 (83). С. 11–18.

58. Синельников О.Д. Забезпечення екологічної безпеки водосховищ шляхом використання мікроводоростей для виробництва енергоносіїв : дис..канд. техн. наук : 21.06.01/НУ «Львівська Політехніка». Львів. 2016. 144 с.

59. Хвесик М. А., Горбач Л. М. Пастушенко П.П. Розміщення продуктивних сил та регіональна економіка: навч. посібник. К. 2009. 344 с.

60. Дідух М. І. Біодобрива від біогазових установок – один із основних факторів інноваційного розвитку органічного землеробства. *Органічне виробництво і продовольча безпека* : зб. матеріалів доп. учасн. II Міжнар. наук.-практ. конф. Житомир : Полісся, 2014. С. 240–244.

61. Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б., Ходаківська Т.В. Дослідження ефективності метаногенезу при анаеробному зброджуванні гною ВРХ з рослинними рештками. *Відновлювана енергетика*. 2010. № 1. С. 83–89.

62. Урбоекологія / Василенко І.А. та ін. Дніпро : Акцент ПП, 2017. 309 с.

63. Твердые отходы (возникновение, сбор, обработка и удаление) / Под ред. Ч. Мантелла. М. : Стройиздат, 1979. 519 с.

64. Tsaia S., Liuc C., Yangab S. Microbial conversion of food wastes for biofertilizer production with thermophilic lipolytic microbes. *Renewable Energy*. Vol. 32, Issue 6. P. 904–915.

65. Мислюк Є.В., Столяренко Г.С., Сень О.М. Підвищення ефективності переробки і утилізації рідких органічних відходів. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2003. №2. С. 50–53.

66. Спосіб термобіологічної утилізації суміші побутових та промислових відходів і мулів міських стічних вод та установка для його реалізації : пат. 74681 Україна : МПК В 09 В 3/00. № 2004 021309 ; заявл. 23.02.04 ; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.

67. Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива на основі побутових відходів : пат. 50419 Україна : C05F9/00. № 2002 010141 ; заявл. 03.01.2002; опубл. 15.10.2002, Бюл. № 10.

68. Дахновська О.В. Шляхи використання соняшникового лушпиння. *Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету*. 2012. т. 2 (66), №11. С.156–160.

69. Семірненко Ю.І., Бондаренко С.М. Утилізація золи лушпиння соняшника. *Вісник Сумського національного аграрного університету*. 2016. №3(28). С. 152–155.

70. Павличенко А.В., Борисовська О.О. Дослідження властивостей рослинних відходів та обсягів їх утворення на території м. Дніпропетровськ. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2012. № 39. С. 207–214.

71. Попик О.В. Еколого-економічні аспекти поводження з опалим листям на урбанізованих територіях. *Економічні інновації*. № 58. С. 266–272.

72. Виробництво цукрових буряків (фабричних) за регіонами у 2016 році (попередні дані). Веб-сайт. URL: http://sugar-journal.com.ua/custom/files/Vestnik_ua/2017/02/8-15.pdf

73. Гром А.А., Судакова Д.О., Іванченко А.В. Перспективи одержання біомінерального добрива з відходів цукрового виробництва. *Майбутній науковець-2017* : матеріали VIII Всеукр. наук.-практ. конф., 1 грудня 2017 р. Сєверодонецьк : СНУ ім. В. Даля. С. 90–91.

74. Судакова Д.О., Гром А.А., Іванченко А.В. Одержання біомінерального з відходів цукрового виробництва з додаванням ферментативної добавки. *Технологія–2018* : матеріали XXI Міжнар. наук.-техн. конф., 20–21 квітня 2018 р. Сєверодонецьк : СНУ ім. В. Даля. С. 82–83.

75. Голуб Г.А., Гох В.В. Використання жому і меляси в суміші з соломою для виробництва біогазу. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України*. 2012. Вип. 170(2). С. 74–80.
76. Лебедев С.І. Фізіологія рослин. К. : КДУ, 1960. 341 с.
77. Максимов Н.А. Краткий курс физиологии растений. М. : ОГИЗ «Сельхозгиз», 1941. 528 с.
78. Починок Х.Н. Методы биохимического анализа растений. К. : Наук. думка, 1976. 334 с.
79. Єлізаров О. І., Лисенко О. І. Отримання біогазу з опалого листя. *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*. 2013. №4(81). С. 166–169.
80. Мельников Л. Ф. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения : монография. Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2007. 306 с.
81. Organomineral phosphate fertilizer from sugarcane byproduct and its effects on soil phosphorus availability and sugarcane yield / B. Montes and oth. *Geoderma*. 2019. Vol. 339. P. 20-30.
82. He L., Zhong Z., Yang H. Effects on soil quality of biochar and straw amendment in conjunction with chemical fertilizers. *Journal of Integrative Agriculture*. 2017. Vol. 16. P. 704–712.
83. Очеретнюк О. Р., Волошин М. Д., Кармазіна В. В. Оптимізація методів отримання екологічно чистих біомінеральних добрив. *Науковий вісник Національного гірничого університету*. 2013. № 6. С. 104–110.
84. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. The Possibility of Organo-Mineral Fertilizer Production from Sewage Sludge. *Waste and Biomass Valorization*. 2017. Vol. 8. P. 1781–1791.
85. Mathioudakis D., Premetis I., Michalakidi S., Papadopoulou K., Lyberatos G. Anaerobic Co-digestion in a Pilot-Scale Periodic Anaerobic Baffled Reactor (PABR) and Composting of Animal By-Products and Whey. *Waste and Biomass Valorization*. 2019. Vol. 10, Issue 6. P.1469–1479.

86. Kalinichenko K. V., Nikovskaya G. N. Principles of Municipal Sewage Sludge Bioconversion into Biomineral Fertilizer. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*. 2014. Vol. 8, № 1. P. 5–7.

87. Koutev V., Slavov D. Technology of Organic and Organic-mineral Fertilizers Production from Poultry Manure. Ecology And Future. *Bulgarian Journal of Ecological Science*. 2009. Vol. 8, № 3. P. 24–27.

88. A new sludge-derived organo-mineral fertilizer gives similar crop yields as conventional fertilizers / Lynda K. Deeks and oth. *Agronomy for Sustainable Development*. 2013. Vol. 1. P. 539–549

89. Method for producing organic and organo-mineral fertilisers with high carbon concentration using physical and biological process. Pat. 2798880 Canada : C02F17/00, C02F15/00 ; stated 07.05.2009, posted 08.11.2012.

90. Гайдай С. С. Гідродинаміка у грануляторах із псевдозрідженим шаром при одержанні органо-мінеральних добрив : дис. канд. техн. наук : 05.17.08 / Нац. техн. ун-т України "КПІ ім.І.Сікорського". Київ, 2018. 253 с.

91. Способ получения органоминеральных удобрений : пат. 2350587 Российская Федерация : № 2007125368/12 ; заяв. 05.07.2007 ; опубл. 27.03.2009 ; Бюл. №9.

92. Способ подготовки сырья для анаэробной переработки органических отходов и установка для его осуществления : пат. WO 2015/030624 A1 Российская Федерация. № 2006110378/15, РСТ/RU2014/000103; заявл. 19.02.2014, опубл. 05.03.2015.

93. Яппаров И. А., Газизов Р. Р., Исмагилов З. Р. Разработка удобрительного состава на основе наноразмерных бурого угля и глауконита и влияние его на урожайность сельскохозяйственных культур. *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19, № 23. С. 170–173.

94. Пындак В.И., Помогаев Е.Ф. Нетрадиционные высокоэффективные комплексные удобрения, их действие и последствие при возделывании картофеля. *Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса*. 2011. № 2 (22). С. 1–6.

95. Пупин В. Б. Производство органоминеральных удобрений – путь к экономии ресурсов, повышению эффективности сельхозпроизводства и решению экологических проблем. *Промышленная теплотехника*. 2009. т. 31, № 5. С. 97–101.

96. Органо-мінеральне добриво : пат. 14104 Україна : МПК C05F 11/02. № 2005 09237 ; заявл. 30.09.2005 ; опубл. 15.05.2006 ; Бюл. № 5.

97. Карпенко В.І., Козлов В.В., Городок Л.П., Горлінський О.В. Утилізація відходів з отриманням біопалива та добрив. *Проблеми екологічної біотехнології*. 2012. № 2. С. 97–123.

98. Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива : пат. 53597 Україна : МПК C09F 9/00. № 2010 04628 ; заявл. 19.04.2010 ; опубл. 11.10.2010, Бюл. № 19.

99. Органо-мінеральне добриво : пат. 88797 Україна : МПК C05F 3/00. № 2013 15356 ; заявл. 27.12.2013 ; опубл. 25.03.2014 ; Бюл. № 6.

100. Органо-мінеральне добриво та спосіб безперервного його виробництва : пат. 93913 Україна : МПК C05F 3/00. № 2008 14523 ; заявл. 16.12.2008 ; опубл. 25.03.2011 ; Бюл. № 6.

101. ДСТУ 7369-2013. Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрювання. [Чинний з 2014.01.01]. Київ, 2014. 7 с. (Інформація та документація).

102. Спосіб одержання біомінеральних добрив : пат. 71268 Україна : МПК C05B 1/00. № u 2011 15003 ; заявл. 19.12.2011 ; опубл. 10.07.2012 ; Бюл. № 13.

103. Ткаченко С.Й., Янович В.П., Любін М.В. Сосновська Л.В. Розробка технологічної схеми вібраційного млина для виробництва органо-мінеральних добрив. *Вібрації в техніці та технологіях*. 2018. № 2(89). С. 58–66.

104. Биоорганический препарат для обработки растений : пат. 2011/084085 Российская Федерация: МПК A1C0SF11/10. №РСТ/RU2010/000738 ; заявл. 07.12.2010 ; опубл. 14.07.2011.

105. Завалин А.А., Чеботарь В.К., Ариткин А.Г., Сметов Д.Б. Биологизация минеральных удобрений как способ повышения эффективности их использования. *Достижения науки и техники АПК*. 2012. № 9. С. 45–47.
106. Комбіноване рідке біомінеральне добриво : пат. 110246 Україна : МПК C05C 1/00. № и 2016 06727 ; заявл. 21.06.2016; опубл. 26.09.2016, Бюл. № 18.
107. Рищенко І. М. Теоретичні основи і технології комплексних добрив із фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду : дис. д-ра техн. наук : 05.17.01 / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». Харків, 2014. 200 с.
108. Волошин М.Д., Іванченко А.В. Аналіз запасів фосфатної сировини в Україні та за її межами. *Сучасний університет – перспективи розвитку* : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. 18–21 жовтня 2010 р. Черкаси. С. 58–61.
109. Кресин В.С., Еременко Е.В., Захарченко М.А. Динамика поступления соединений фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря и комплекс водоохраных мероприятий. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2008. № 5. С. 28–34.
110. Крючихин Е.М., Николаев А.Н., Жильникова Н.А., Большаков Н.Ю. Методы очистки городских сточных вод от биогенных элементов. *Водоочистка*. 2007. № 1. С. 30–34.
111. Гомеля Н.Д., Красильников Т.Н., Яцюк П.А. Получение и оценка эффективности новых алюминиевых коагулянтов в процессах обесцвечивания воды. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2006. № 3. С. 51–55.
112. Жалдакова З.И., Полякова О.Е., Синицина О.О. Гигиеническая оценка безопасности реагентов. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2004. № 1. С. 9–11.

113. Гандурина Л. В., Пислегина О. А. Очистка концентрированных сточных вод с применением коагулянтов и флокулянтов. *Вода, технология и экология*. 2007. № 2. С. 39–42.
114. Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Дешко И. И. Эффективность использования смешанных реагентов на основе солей алюминия и железа для очистки воды. *Химия и технология воды*. 2006. Т. 6, № 6. С. 582–592.
115. Степанова С. В., Шайхиев И. П., Шакиров Ф. Ф. Использование отработанных катализаторов сероочистки на базе Al_2O_3 для получения коагулянтов, используемых в процессах очистки сточных вод. *Ресурсоэффективность и энергосбережение* : междунар. симп. нояб. 2005 г. Казань, 2005. С. 424–428.
116. Запольский А. К., Мильнер А. А., Рыжук Н. П. Синтез высокоосновных коагулянтов на основе сульфата железа (III). *Химия и технология воды*. 1985. Т. 7, № 6. С. 70–73.
117. Запольский А.К. Физико-химическая теория коагуляционной очистки воды : монография. Житомир : ЖНАЭУ, 2013. 71 с.
118. Богданов Б. А., Ивакин Д. Н. Особенности применения оксихлорида алюминия производства ЗАО «Сибресурс». *Водоснабжение и санитарная техника*. 2006. № 3. С. 13–15.
119. Мамченко А. В., Дешко И. И., Бондарь Л. А. Комплексный реагент для очистки природных вод. *Химия и технология воды*. 2005. Т. 27, № 5. С. 471–477.
120. Шкавро З. М., Антонюк Н. Г. Теорія та практика використання коагулянтів у технології водоочищення (огляд). *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології*. 2014. Т. 157. С. 65–78.
121. Долина Л. Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов : монография. Днепропетровск : Континент, 2011. 198 с.
122. Волошин М. Д., Иванченко А. В. Реагентне очищення стічних вод від фосфатів хлоридами алюмінію, заліза та кальцію. *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. № 1. С. 127–128.

123. Беляев А. Н., Васильев Б. В., Маскалева С. Е. Удаление азота и фосфора на канализационных очистных сооружениях. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. № 9. С. 39–43.

124. Гандурина Л. В. Реагентный способ удаления соединений фосфора из сточных вод. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2001. № 6. С. 18–20.

125. Амбросова Г. Т., Матюшенко Е. Н., Синеева Н. В. Места дефосфатирования городской сточной жидкости и эффект удаления фосфора реагентами. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2017. № 4 (72). С. 13–25.

126. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. М. : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 760 с.

127. Зейфман Е. А., Лебедева Е. А., Тихановская Е. А. Интенсификация процессов очистки сточных вод от биогенных элементов : учебное пособие. Вологда : ВоГТУ, 2003. 146 с.

128. Дрожалина Н. Д. Углеродные молекулярные сита на основе торфа М. : Наука и техника, 1984. 150 с.

129. Александров Б. М. Глубокая физико-механическая и химическая переработка торфа. *Известия ВУЗов. Горный журнал*. 1996. № 5–6. С. 109–116.

130. Барышникова Т. Н., Арканова М. А., Корюкин Б. И. Торф – природный ионообменник – средство для очистки вод Урала. *Известия ВУЗов. Горный журнал*. 1996. № 5–6. С. 139–153.

131. Белькевич П. И., Чистова Л. Р. Торф и проблема защиты окружающей среды. Минск : Наука и Техника, 1979. 60 с.

132. Гревцев Н. В. Горбунов А. И. Использование торфа и продуктов его переработки в природоохранных технологиях. *Известия ВУЗов. Горный журнал*. 1996. № 5–6. С. 135–139.

133. Лиштван И. И. Торфяные ресурсы и их использование. *Природные ресурсы*. 1996. № 1. С. 62–72.

134. Манк В. В. Марцін І. І., Фіалковська Л. В. Про можливість використання природних дисперсних мінералів для відбілювання соняшникової олії. *Хімічна промисловість України*. 1997. № 4. С. 30–33.

135. Сакалова Г.В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів : автореф. дис. на здобуття наукового ступеня док. техн. наук: спец. 21.06.01. Івано-Франківськ, 2016. 32 с.

136. Maliovany M., Gumnitsky Y., Sannikov M. Experience of using natural dispersiblis adsorbents of Ukraine for cleaning industrial drains. *Mikrozanieczyszczenia w srodowisku w swietle przepisow unii europejskiej*: mater. konf. Ustron : 2000. P. 90–93.

137. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. : Наука, 1976. 234 с.

138. Обуздина М. В. Процессы очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием модифицированных цеолитов: автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.17.08. Томск, 2011. 20 с.

139. Гивлюд А.Н., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів. *Вісник ЛДУ БЖД*. 2015. № 12. С.185–190.

140. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М. : Мир, 1979. 568 с.

141. Сидорчук О. В., Мацуська О. В., Сабадаш В.В., Гумницький Я.М. Паралельно послідовні процеси адсорбції фосфатів природними сорбентами. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. № 6/6 (72). С. 56–60.

142. Krol M., Morgawa W., Pichor W. Immobilizacja kationow metal ciezkich w materialach wypalanych na baize smektytu i zeolite naturalnego. *Materialy Ceramiczne*. 2010. №62(2). P. 218–223.

143. Яновська Е. С., Затовський І. В., Слободяник М. С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від

сумішей іонів важких металів. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2008. №5. С. 50–54.

144. Грицик В. Е. Новые бентонитовые (сапонитовые) провинции Украины и перспективы их освоения. Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украины. Тезисы докладов респ. науч.техн. сов. г. Берегово. К. : 1987. С. 38–41.

145. Концур А. З., Думас І. З., Сиса Л. В. Очищення водних систем від надлишку фосфатів за допомогою бентоніту, активованого надвисокочастотним випромінюванням. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. № 28(7). С. 78–82.

146. Общая химическая технология / Мухлёнов И. П. и др. Под ред. И. П. Мухлёнова. М. : Высшая школа, 1964. 930 с.

147. Далимова Г. Н., Штырлов П. Ю., Якубова М. Р. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными. *Химия природных соединений*. 1998. № 3. С. 362–363.

148. Беляев Е. Ю., Беляева Л. Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. № 8. С. 755–761.

149. Беляев Е. Ю., Беляева Л. Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. № 8. С. 763–772.

150. Никифорова Т. Е., Козлов В. А. Сорбция ионов Cu(II) соевым шротом, модифицированным монохлоридом натрия. *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81, № 2. С. 428–433.

151. Безденежных Л. А., Алексеева Т. Н., Шалугин В. С. Новые адсорбенты из растительных отходов для адсорбционной очистки растительных масел. *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*. 2007. № 5. (46). С. 122–125.

152. Гармаш С.М. Біоконверсія рослинних відходів агропромислового комплексу та агроекологічна оцінка застосування біодобрих у північному Степу України : дис... канд. с.-г. наук : 03.00.16 / Український держ. хіміко-технологічний ун-т. Донецьк, 2006. 172 с.
153. Громыко Н. В. Применение подсолнечной лузги в качестве сорбента для очистки природных вод от ионов тяжелых металлов. *Инновационная Наука*. 2016. № 1. С. 41–42.
154. Щербаков В.Г., Ксандогиуло С. Ю., Александрова А.В. Сорбционные свойства плодовой оболочки современного подсолнечника к растительному маслу и другим неполярным органическим жидкостям. *Известия Вузов. Пищевая технология*. 2003. № 5–6. С. 27–28.
155. Розміщення продуктивних сил України : навч.-метод. посіб. / С. І. Дорогунцов та ін. К. : КНЕУ, 2000. 364 с.
156. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов : учеб. пособие / А. С. Клинков и др. Тамбов : ТГТУ, 2015. 188 с.
157. Габитов Р.Н. Повышение эффективности термической переработки твердых коммунальных отходов : автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.14.04. Ростов-на-Дону, 2013. 24 с.
158. Жилинская Я. А. Рекультивация полигонов захоронения твердых бытовых отходов продуктами механо-биологической переработки отходов : автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук : 03.00.16. Пермь, 2010. 16 с.
159. Штриплинг Л. О., Туренко Ф. П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов : учеб. пособие. Омск : ОГТУ, 2005. 192 с.
160. Фосфат-мобилизующая активность эндофитных штаммов *Bacillus subtilis* и их влияние на степень микоризации корней пшеницы / А.А. Егоршина и др. *Научный журнал Сибирского федерального университета*. 2011. № 1. С. 172–182.

161. Эффективность использования фосфатрастворяющих микроорганизмов в составе гранулированных биоудобрений с фосфоритной рудой / И. А. Дунайцев и др. *Научн. журн. КубГАУ*. 2016. № 117(03). С. 18.
162. Трунин А.С., Беленов М.Ю., Еремеев Е.А., Лосева М.А. Моделирование элементов фазового комплекса многокомпонентных систем. *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 1999. № 7. С. 107–115.
163. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С. Д. Эвенчика и А. А. Бродского. М. : Химия, 1987. 464 с.
164. Шацький В.В., Скляр О.Г., Скляр Р.В. Вплив структури субстрату на вихід біогазу при метановому зброджуванні. *Праці Таврійського державного агротехнологічного університету*. 2013. Т. 3, № 13. С. 3–12.
165. Сорокіна К.Б., Козловська С.Б. Технологія перероблення та утилізації осадів : навч. посіб. Харків : ХНАМГ, 2012. 226 с.
166. Добрынина О. М., Калинина Е. В. Технологические аспекты получения биогаза. *Вестник Пермского государственного технического университета*. 2010. № 2. С. 33–40.
167. Зиганшин А.М. Анаэробные микробные сообщества, участвующие в конверсии органических отходов : автореф. дисс. на соискание научн. степени докт. биол. наук : 03.02.03. Казань, 2015. 52 с.
168. Ошуркова В.И. Метанобразующие археи из многолетнемерзлых отложений Арктики : автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. биол. наук : 03.02.03. Пущино, 2017. 22 с.
169. Лысак В.В. Микробиология : учеб. пособие. Минск : БГУ, 2007. 430 с.
170. Концевая И.И. Микробиология: метаболизм бактерий. Чернигов : Десна Полиграф, 2017. 52 с.
171. Никифоров В.В., Козловская Т.Ф., Дегтярь С.В. Химическая биология метаногенеза синезеленых водорослей и положительные эффекты их утилизации. *Екологічна безпека*. 2008. № 2(2). С. 83–91.

172. Мхитарян Н. М. Энергетика нетрадиционных и возобновляемых источников. Опыт и перспективы. К. : Наукова думка, 1999. 315 с.
173. Авершин Д. А. Оцінка та використання вторинних матеріальних ресурсів. *Науковий вісник Національного університету ДПС України (економіка, право)*. 2009. № 4(47). С. 141–147.
174. Бородіна О., Шевчишин М. Відновлювана енергетика – перспективи для сільського господарства України. *Пропозиція*. 2008. № 10. С. 90–94.
175. Суслов Д. Ю. Получение биогаза в биореакторе с барботажным перемешиванием : автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.17.08. Иваново, 2013. 16 с.
176. Чайковська Є. Є. Розробка енерго-зберігаючої технології функціонування біогазової установки у складі когенераційної системи. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2015. №3/8 (75). С.44–49.
177. Хрокало Л. А., Обушенко Т. І., Перерва Є. С., Козловець О. А. Визначення компонентного складу біогазу волюмометричним методом. *Наукові вісті НТУУ КПІ*. 2013. № 3. С. 93–99.
178. Климчук О. В., Грох Н. В. Виробництво біогазу: досвід зарубіжних країн та перспективи розвитку в Україні. *Збірник наукових праць ВНАУ*. 2012. № 2 (64). С. 50–54.
179. Друкований М. Ф. Розвиток комплексу біотехнологій – головний шлях розвитку аграрного сектора України. *Збірник наукових праць ВНАУ*. 2012. № 1 (58). С.33–38.
180. Кучерук П. П., Матвеев Ю. Б., Ходаківська Т. В. Дослідження ефективності метаногенезу при анаеробному зброджуванні гною ВРХ з рослинними рештками. *Відновлювана енергетика*. 2010. № 1. С. 83–89.
181. Сидоров Ю. І. Сучасні біогазові технології. *Biotechnologia Acta*. 2013. Т. 6, № 1. С. 46–61.

182. Лісничий В. М., Цаплін Ю. О. Сучасний стан та перспективи розвитку отримання біогазу в Україні. *«Енергія із біомаси»* : Матеріали IV міжнар. конф., 22–24 вересня 2008 р. Київ : ІТТФ НАНУ, 2008. – С. 299–300.
183. Желих В., Пьянікова А. Енергетична ефективність біогазових установок. *Вісник НТУ «Львівська політехніка»*. 2002. № 460. С. 131–134.
184. Lakatos B., Nagy G., Boboescu P., Maroti I. Metagenomics investigation of anaerobic degradation ecosystems. *Journal of Central European Green Innovation*. 2016. № 4 (2) P.73–88.
185. Гелетуха Г.Г., Кучерук П. П., Матвеєв Ю. Б. Перспективи виробництва та використання біогазу в Україні. *Аналітична записка БАУ*. 2013. № 4. С. 22.
186. Ратушняк Г. С. Джеджула В. В., Анохіна К. В. Енергозберігаючі відновлювальні джерела теплопостачання : навч. посіб. Вінниця : ВНТУ, 2010. 170 с.
187. Біогазовий реактор : пат. 34016 Україна : МПК C02F 11/04. № u 2008 01976 ; Заявл. 18.02.200 8; опубл. 25.07.2008, Бюл. № 14.
188. Ратушняк Г. С., Джеджула В. В. Інтенсифікація теплообміну та термостабілізація біореакторів. *Вісник ВПІ*. 2006. № 2. С. 26–31.
189. Панцхава Е. С., Кошкин Н. Л. Биоэнергетические установки по конверсии органических отходов в топливо и органические удобрения. *Теплоэнергетика*. 1993. № 4. С. 20–23.
190. Амон Т., Амон Б., Дубровин В. Технология использования биомассы в биогазовых установках. *Зб. наук. праць НАУ*. 2003. № 60. С. 18–25.
191. Седнин В. А., Седнин А. В., Прокопеня И. Н., Шимукович А. А. Анализ факторов, влияющих на производство биогаза при сбраживании осадка сточных вод. *Научно-технический и производственный журнал*. 2009. № 5. С. 49–58.

192. Карпенко В. І., Козлов В. В., Городок Л. П., Горлінський О. В. Утилізація відходів з отриманням біопалива та добрив. *Проблеми екологічної біотехнології*. 2012. № 2. С. 97–123.
193. Карпенко В. І., Маслич Б. К. Отримання високоякісних добрив та біогазу з відходів тваринництва. *Україна: людина, суспільство, природа : міжнар. наук. студ. конф. К. : ВД «Києво-Могилянська академія», 1995. С. 7.*
194. Форстер К. Ф., Вейз Д. А. Экологическая биотехнология. Л. : Химия, 1990. 384 с.
195. Сорокіна К.Б. Аналіз впливу параметрів метанового зброджування осадів стічних вод на ефективність процесу. *ScienceRise*. 2016. № 12/2 (29). Р.61–64.
196. Дичко А.О., Євтеєва Л.І., Ополінський І.О. Інтенсифікація процесу біоенергетичної трансформації біомаси у біогаз. *Управління розвитком складних систем*. 2015. № 22. С. 193–198.
197. Спосіб інтенсифікації процесу двостадійного анаеробного зброджування органічних відходів : пат. 108800 Україна : МПК C02F11/04. № и 2016 02134 ; Заявл. 04.03.2016 ; Опубл. 27.07.2016, Бюл. № 14.
198. Скляр О.Г., Скляр Р.В. Методи інтенсифікації процесів метанового зброджування. *Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету*. 2014. Вип. 4, Т. 1. С. 3–9.
199. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа. М. : Издательский центр «Академия», 2003. 256 с.
200. Протопопов А. В., Комарова Н. Г. Химическая кинетика. Катализ. Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2011. 76 с.
201. Ершов Ю. А., Попков В. А., Берлянд А. С., Книжник А. З. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М. : Высшая школа, 2000. 560 с.
202. Курс лекцій з біохімії. Розділ «Біохімія ферментів» / Л. І. Гребеник, І. Ю. Висоцький. Суми : Сумський державний університет, 2011. 71 с.

203. Александрова К. В., Шкода О. С., Васильев Д. А., Юрченко Д. М. Механізм дії ферментів та кінетика ферментативних реакцій. Регуляція активності : метод. посіб. Запоріжжя : 2015. 50 с.
204. Губський Ю. І. Біологічна хімія : підручник. Київ-Тернопіль : Укрмедкнига, 2000. 508 с.
205. Идигенов А. Б., Филатов М. И., Идигенов А. Б. Установка комбинированной очистки биогаза. *Вестник СГТУ*. 2013. Вып. 2, № 2(71). С. 94–101.
206. К вопросу о хемосорбции диоксида углерода раствором гашеной извести / М. В. Куликов и др. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. XXIX, № 2. С.80–82.
207. Волова Т. Г. Биотехнология. Новосибирск : СО РАН, 1999. 252 с.
208. Комиссаров Ю. А., Гордеев Л. С., Нгуен С. Н. Анализ и синтез систем водообеспечения химических производств : учеб. пособие. М. : Химия, 2002. 496 с.
209. Борисова В. Ю. Анализ процесса биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов. *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2015. № 1(18). С.52–53.
210. Ветошкин А.Г., Таранцева К. Р. Технология защиты окружающей среды (теоретические основы) : учеб. пособ. Пенза : ПТИ, 2004. 660 с.
211. Карюхина Т.А. Химия воды и микробиология. М.: Стройиздат, 1974. 218 с.
212. Постоянный технологический регламент участка нитриденитрификации цеха карбамид-2.Днепродзержинск. 2005. 101 с.
213. Іванченко А.В., Фішбейн О.О., Волошин М.Д. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ «ДніпроАзот». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2012. № 1 (18). С. 195–197.
214. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Дослідження технології очистки стічних вод виробництва карбаміду (на прикладі ПАТ «ДніпроАзот»,

м. Дніпродзержинськ). *Хімічні технології*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 20–21 берез. 2014 р., Дніпропетровськ. С. 21.

215. Козачек А.В., Авдашин И.М., Лузгачев В.А. Исследование математической модели процесса аэробной очистки сточных вод как стадия оценки качества окружающей водной среды. *Вестник ТГУ*, т.19, вып.5, 2014. С.1683–1685.

216. Борисова В.Ю. Анализ процесса биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов. *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2015. № 1 (18). С.52–53.

217. Химия промышленных сточных вод/ Под ред. А.Рубина. М.: Химия, 1983. 359 с.

218. Проектирование сооружений для очистки сточных вод/Всесоюз. Комплекс. н.-и. и конструктор.-технолог. ин-т водоснабжения, канализации, гидротехн. сооружения и инж. гидрогеологии. Справ. пособие к СНиП. 2.04.03.85. М.: Стройиздат, 1990. 192 с.

219. Виробнича інструкція апаратника очистки стічних вод ділянки біохімічного ПРАТ «Дніпровський КХЗ». Кам'янське, 2016. 90 с.

220. Klymenko I.V., Yelatontsev D.A., Ivanchenko A.V. and oth. Developing of effective technology of the phenolic wastewater. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. V. 3, № 10 (81). P. 29–34.

221. Денисенко Г.Ф., Губонина З.И. Охрана окружающей среды в черной металлургии. Москва, 1989. 300 с.

222. Винарский Н.С., Миргородская А.В., Близнюкова М.И. и др. Применение коагулянтов для очистки сточных вод коксохимического производства. *Углекислотный журнал*. 2000. № 1–2. С. 40–42.

223. Винарский Н.С., Близнюкова М.И., Ханин А.М. и др. Влияние коагулянтов на коррозионную активность фенольной сточной воды. *Углекислотный журнал*. 2000. № 1–2. С. 48–50.

224. Taghizade T., Najafpour G., Asgari A., Khavarpour M. Biological Treatment of phenolic wastewater in an anaerobic continuous stirred tank reactor.

Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. 2013. № 19 (2). P. 173–179.

225. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.:Химия. 1977. 464 с.

226. Sharifullin V.N., Zitdinov N.N. Intensification of biochemical treatment of phenolic wastewater. *Химическая промышленность*. 2000. № 4. P. 41–43.

227. Спосіб деструктивного очищення стічних вод від фенолів: пат. 74733 Україна: МПК C02F 1/72. № u20040705939; заявл. 19.07.2004; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.

228. Спосіб очистки стічних вод від фенолів: пат. 71484 Україна: МПК C02F 1/46. № 20031213264; заявл. 31.12.2003; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11.

229. Спосіб очищення стічних вод від фенолів: пат. 29455 Україна: МПК C02F 1/00. № u200710973; заявл. 04.10.2007; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.

230. Sally N. Jabrou Extraction of Phenol from Industrial Water Using Different Solvents. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2012. № 2(4). P. 1–12.

231. Zhang Jin. Phenol Removal from Water with Potassium Permanganate Modified Granular Activated Carbon. *Journal of Environmental Protection*. 2013. № 4. P. 411–417.

232. Василенко І.А., Чупринов Є.В., Іванченко А.В. та ін. Зелені технології у промисловості: монографія. Дніпро: Акцент ПП, 2019. 366 с.

233. Коростелёва А. В. Способы очистки сточных вод от фенолов. М.: Химия, 2013. 169 с.

234. Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М., Насимов А.М. Биосорбция фенола из водных растворов с использованием клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. *Вода: химия и экология*. 2014. № 1. С. 56–65.

235. Часова Е. В., Ивчук В. В. Эколого-химическая характеристика и методы защиты окружающей среды от фенола. *Вісник Криворізького національного університету*. 2013. Вип. 34. С. 209–213.
236. Ефимов В. И. Производство и окружающая среда. М.: МГТУ, 2012. 336 с.
237. Синев О.П. Интенсификация биологической очистки сточных вод. К.: Техника, 1983. 110 с.
238. Юрченко В. А., Смирнов А. В., Есин М. А. Опыт повышения энергоэффективности работы очистных сооружений канализации. *Коммунальное хозяйство городов*. 2013. № 107. С. 176–183.
239. Ковальчук А.М., Романець О.П. Шляхи зниження експлуатаційних витрат на електричну енергію для підприємств очищення стічних вод. *Енергетика: економіка, технології, екологія*. 2014. № 4. С. 105–107.
240. Благодарная Г.И. Энергосбережение при биологической очистке сточных вод. *Ресурсосбережение и энергоэффективность инженерной инфраструктуры урбанизированных территорий: материалы международной конференции*. Харьков, 1–28 февраля 2013 г. С. 111–114.
241. Иванченко А.В. Судакова Д.О., Гром А.А., Крюковська О.А. Дослідження процесу одержання біогазу з рослинної сировини та його вплив на організм людини. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Технічні науки*. 2019. № 1, т. 30 (69), ч. 2. С. 36–40.
242. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., Иванченко А.В. Энерготехнология одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод, курячого посліду та шламу хімводопідготовки. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. 2011. № 31. С. 141–148.
243. Дика Н.Ю., Иванченко А.В., Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з органічних відходів. *Наукова Україна: 2015 рік: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р.* С. 262.

244. Іванченко А.В., Макарова Т.М., Очеретнюк О.Р. Дослідження процесу анаеробного зброджування осадів стічних вод та опалого листя з одержанням органо-мінерального добрива та біогазу. *Хімія та хімічна технологія: 2012 рік*: матеріали IV наук.-практ. конф., 4–16 квіт. 2012 р. Київ: НТУ «КПІ», 2012. С. 227.

245. Ivanchenko A.V. Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products. *Pratsi Odes'kyi Politechnichnyi Universytet*. 2015. № 3(47). Р. 126–132.

246. Іванченко А.В., Белянська О.Р. Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод. *Вісник Національного технічного університету ХПІ*. 2015. № 30 (1139). С. 39–45.

247. Белянська О.Р., Іванченко А.В., Волошин М.Д. Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2015. № 3/6 (75). С.43–47.

248. Іванченко А.В., Волошин М.Д. Дослідження та розробка ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з добавкою опалого листя. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2016. № 2(28). С. 131–136.

249. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біомінерального добрива з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2017. № 1(30). С. 170–175.

250. Іванченко А.В., Гром А.А., Судакова Д.О. Використання молочної сироватки в технології одержання біомінеральних добрив з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2018. № 1(32). С. 119–127.

251. Червяков В.М., Юдаев В.Ф. Гидродинамические и кавитационные явления в роторных аппаратах: монография. Москва: Машиностроение-1, 2007. 128 с.

252. Іванченко А.В., Карлаш В.І., Єлатонцев Д.О., Данельська А.С. Застосування кислотно-активованого цеоліту в технології очищення стічних вод від нітратів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2018. № 5. С. 13–17.

253. Стандартизація та контроль за дотриманням вмісту фосфатів у міських стічних водах/ А.В. Іванченко та ін. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2011. № 2(17). С.293–296.

254. Іванченко А.В., Клименко І.В. Перспективні методи вилучення фосфатів з міських стічних вод при підвищеному їх вмісті. *Хімія та хімічна технологія: 2012 рік*: матеріали IV наук.-практ.конф., 4–16 квіт. 2012 р. Київ: КПІ, 2012. С. 254.

255. Іванченко А.В., Пінчук Д.В., Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2017. № 6. С. 15–20.

256. Пінчук Д.В., Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях водопідготовки. *Хімія та сучасні технології*: зб.матеріалів доп. VIII Міжнар. наук.-техніч. конф. Дніпро, 2017. С. 45.

257. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Дослідження технології вилучення зважених речовин з міських та промислових стічних вод методом коагуляції. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2016. № 1(28). С. 169–173.

258. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В., Крюковська О.А. Дослідження та математичний опис впливу температури на кінетику вилучення фосфатів і зважених речовин зі стічних вод. *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*. 2016. № 2/(97). С. 70–75.

259. Громыко Н.В. Применение подсолнечной лузги в качестве сорбента для очистки природных вод от ионов тяжелых металлов. *Инновационная наука*. 2016. № 1. С. 41–42.

260. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В. Шляхи утилізації шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення: 2017 рік*: матеріали XX Всеукр. наук.-техніч. конф., 27–29 берез. 2017 р. Вінниця, 2017. С. 200.

261. Іванченко А.В., Гошовська Л.В., Назаренко О.В. та ін. Застосування природних адсорбентів в технології вилучення фосфатів з міських стічних вод. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн.V Міжнар. наук.-практ. конфер., Київ: КПІ, 2017 р. С. 117–119.

262. Іванченко А.В., Богданова Н.М. Дослідження процесу видалення фосфатів з міської стічної води із використанням шламу виробництва кальцієвої селітри. *Хімія та хімічна технологія: 2012 рік*: матеріали наук.-практ. конф., 4–16 квіт. 2012 р. Київ: КПІ, 2012. С. 256.

263. Іванченко А. В., Очеретнюк О.Р., Волошин М. Д. Перспективні та екологічно орієнтовані технології очистки стічних вод м. Дніпродзержинська. *Стратегия качества в промышленности и образовании*: зб.матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. конф., Варна, 2012 р. Т. 2. С. 69–71.

264. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів: пат. 74350 Україна: МПК C02F1/00. Іванченко А.В., Шестозуб А.Б., Волошин М.Д. № u201204284; заявл. 06.04.2012; опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20.

265. Іванченко А.В. Утилізація рідких відходів виробництва аміаку. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2014. № 2 (18). С. 188–192.

266. Зінченко І.В., Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом

реагентної флотації. *Хімічні проблеми сьогодення: 2017 рік*: матеріали ХХ Всеукр. наук.-практ. конфер., 27–29 берез. 2017 р. Вінниця, 2017. С. 83.

267. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О., Волошин М.Д., Дупенко О.О. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2015. №. 1(45). С. 158–163.

268. Іванченко А.В., Дупенко О.О., Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва. *Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Львів: ЗУКЦ, 2015. С. 85–87.

269. Зінченко І.В., Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Застосування оксихлориду алюмінію в поєднанні з флокулянтном для вилучення смолистих речовин з фенольних стічних вод методом реагентної флотації. *Хімія та сучасні технології*: зб. матеріалів доп. VIII Міжнар. наук.-техніч. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 118–119.

270. Єлатонцев Д.О. Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації. *Наукова Україна: 2016 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 трав. 2016 р. Дніпропетровськ, 2016. С. 296–300.

271. Дупенко О.А., Іванченко А.В., Волошин М.Д. Дослідження процесу очистки стічних вод коксохімічного виробництва від смол та масел методом коагуляції. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ». 2016. С. 84–86.

272. Іванченко А.В. Шляхи утилізації осадів стічних вод виробництва карбаміду. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2015. №1(26). С. 273–276.

273. Іванченко А.В., Дупенко О.А., Волошин Н.Д. Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод

коксохимического предприятия. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 1 (16). С. 50–58.

274. Іванченко А.В., Зубань Ю.О., Єлатонцев Д.О. Застосування коагулянтів в технології біомінеральних добрив. *Наукова Україна: 2016 рік: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ*, 2016. С. 300–302.

275. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. Москва.: Агропромиздат, 1985. 351 с.

276. Весняному полю – інноваційні сорти і технології. Особливості вирощування сільськогосподарських культур в Степу України в 2017 році: науково-практичні рекомендації з вирощування сільськогосподарських культур / Черенков А.В., Шевченко М. С., Гирка А. Д., Мамєдова Е.І. Дніпро: ДУ ІЗК НААН, 2017. 58 с.

277. Агротехнологічна оптимізація збирання урожаю зерна та сівби озимих культур у зоні Степу в 2017 році: науково-практичні рекомендації з питань збирання урожаю ранніх зернових та сівби озимих культур / Черенков А. В., Шевченко М.С., Гирка А.Д., Мамєдова Е.І. Дніпро: ДУ ІЗК НААН. 2017. 60 с.

278. ДСТУ 4138-2002. Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості. Київ: Держстандарт України, 2003. 173 с.

279. Методика Державного сортовипробування сільськогосподарських культур (зернові, круп'яні та зернобобові). Київ, 2001. 63 с.

280. МВВ № 081/12-0005-01. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом. Київ, 2001. 11 с.

281. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. Москва, 1968. 212 с.

282. МВВ № 81/12-0106-03. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотометричним методом з реактивом Неслера. Київ, 2003. 12 с.

283. КНД 211.1.4.039-95. Методика гравіметричного визначення завислих речовин в природних і стічних водах. Київ, 1995. 9 с.

284. Физико-химические методы очистки воды: управление водными ресурсами / под ред. И. М. Астрелина и Х. Ратнавиры. Норвегия: проект «Water harmony», 2015. 614 с.

285. Петухова Е. О., Ручкинова Е. О. Дефосфотация сточных вод. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*. 2017. № 2(26). С. 123–141.

286. Кобелева Й.В. Биологическая очистка коммунально-бытовых сточных вод с применением реагентных препаратов: дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук: 03.01.06. Казань, 2017. 146 с.

287. Спосіб глибокої доочистки стічних вод від фосфатів та завислих речовин пат. 116645 Україна: С02F 1/52. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О., Артеменко Л.О. № у 201613373; заявл. 26.12.2016; опубл. 25.05.2017, Бюл. № 10.

288. Мишуков Б.Г., Логинов А. А. Повышение эффективности работы первичных отстойников в режиме реагентного удаления фосфора. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2017. № 1. С. 24–30.

289. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстуры дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.

290. Іванченко А.В., Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Гарнага Є.В. Дослідження технології адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Сер. Технічні науки*. 2018. № 5, т. 29 (68), ч. 2. С. 151–155.

291. Іванченко А.В., Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Хавікова К.Є., Шутовська К.О. Дослідження процесу вилучення фенолів, фосфатів та нітратів зі стічних вод. *Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф., Польща: Влоцлавек, 2018. С. 121–125.*

292. Никифорова Л.О. Интенсификация работы сооружений биологической очистки сточных вод с использованием электромагнитных полей: автореф. дисс. на соискание ученой степени д-ра техн. наук: 03.00.16. Москва, 2003. 48 с.

293. Клименко Л.П., Соловйов С.М., Норд Г.Л. Системи технологій: навч. посіб. Миколаїв, 2007. 600 с.

294. Очеретнюк А.Р., Волошин Н.Д., Иванченко А.В. Кінетичні закономірності зневоднення диспергованого активного мулу. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012. № 4. С. 146–149.

295. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., Иванченко А.В., Чіркова Г.П. Визначення умов зневоднення надлишкового активного мулу при використанні диспергатора. *Хімічна технологія: наука та виробництво: 2011 рік*: матеріали Всеукр. наук.-техн. конф., 7–9 лист. 2011 р. Шостка, 2011. С.42.

296. Иванченко А.В., Хабера К.В. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімія та хімічна технологія: 2012 рік*: матеріали IV Всеукр. наук.-техн. конф., 4–16 квіт. 2012 р. Київ: КПІ, 2012. С. 230.

297. Иванченко А.В., Клименко І.В., Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива із осадів стічних вод та верхнього шару лісового ґрунту. *Хімічні проблеми сьогодення: 2013 рік*: матеріали VII Всеукр. наук.-техн. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 118.

298. Хабера К.В., Иванченко А.В., Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення: 2013 рік*: матеріали VII Всеукр. наук.-техн. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 130.

299. Хабера К.В., Клименко І.В., Иванченко А.В., Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива та біогазу на основі осадів стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т.2. С.214–216.

300. Спосіб одержання рідкого біомінерального добрива з відходів: пат. 129380 Україна: МПК C02/F 3/02/ Іванченко А.В. № u201805304; заявл. 14.05.2018; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20.

301. Біогаз / Голуб Г.А. та ін. К.: ЮНІДО, 2015. 47 с.

302. Письменко В.Т., Калюкова Е.Н. Кинетика химических реакций. Определение константы скорости и энергии активации реакций: метод. указ. Ульяновск: УлГТУ, 2002. 20 с.

303. Еремин В.В., Борщевский А.Я. Основы общей и физической химии. Долгопрудный: Интеллект, 2012. 848 с.

304. Врагов А.П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв: навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2007. 284 с.

305. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособ. для вузов. Изд.10-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1987. 576 с.

306. Трахунова И.А. Повышение эффективности анаэробной переработки органических отходов в метантенке с гидравлическим перемешиванием на основе численного эксперимента: дис....канд.наук : 05.20.01 / Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства. Москва, 2014. 137 с.

307. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учеб. пособ. для вузов. Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. 544 с.

308. Королев С.А., Майков Д.В., Русяк И.Г. Исследование стационарных решений и оптимизация параметров математической модели метаногенеза. *Вестник томского государственного университета*. 2012. № 3. С.15–21.

309. Іванченко А.В. Дослідження процесу одержання кальцинованої соди з відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Сер. Технічні науки*. 2019. Т. 30 (69) Ч. 2 № 4. С. 55–60.

310. Когановский А.М., Семенюк В.Д. Обратное водоснабжение промышленных предприятий. К.: Будивельник, 1975. 232 с.

311. Кульский Л.А., Гороновский И.Г., Когановский А.М., Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды (в 2-х частях). К.: Наукова думка, 1980. 1206 с.

312. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. Москва: Энергия, 1976. 283 с.

313. Савдур С. Н. Системный анализ процесса биохимической очистки сточных вод на основе сетей Петри: автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук: 05. 13. 01 / Казань, 2012. 20 с.

314. Иванченко А.В., Даєва К.М. Дослідження процесу підготовки води для технологічних процесів. *Наукова Україна: 2015 рік*: матеріали Всеукр. наук.-техн. конф., 25 трав. 2015 р. С. 263.

315. Иванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення зважених речовин зі стічних вод методом коагуляції. *Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження*: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 145.

316. Єлатонцев Д.О. Иванченко А.В., Іващенко К.В. Кінетичні закономірності процесу осадження зважених речовин з міських стічних вод із використанням хлоридів Fe та Al. *Science and Scientists*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: GlobalNauka, 2015. С. 200–202.

317. Линевич С.Н., Гетманцев С.В. Коагуляционный метод водообработки: теоретические основы и практическое использование. Москва: Наука, 2007. 230 с.

318. Иванченко А.В., Дупенко О.А., Жарова О.В., Пиданова С.С. Усовершенствование технологии биологической очистки сточных вод коксохимического предприятия с использованием химических добавок. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2015. № 2 (27). С.178–182.

319. Дупенко О.О., Іванченко А.В., Волошин М.Д. Дослідження впливу хімічних реагентів на біологічну очистку стічних вод коксохімічного виробництва. *Хімія та хімічні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.- практ. конф. Київ, 2016. С. 197.

320. Іванченко А.В., Дупенко О.О., Волошин М.Д. Оптимізація біохімічної установки очистки води на ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології: 2014 рік*: матеріали VI Всеукр. наук.-техніч. конференції, 20–22 трав. 2014 р. Дніпропетровськ: ТОВ «Акцент ПП», 2014. С. 92–93.

321. Дупенко О.А., Волошин Н.Д., Іванченко А.В. Анализ состояния использования биохимически очищенных сточных вод в оборотном водоснабжении. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т.2. С. 91–93.

322. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Ефективний метод очистки фенольных стічних вод від смолистих речовин. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: КПІ, 2016 р. С. 97–100.

323. Єлатонцев Д. О., Іванченко А. В., Дупенко О. О. Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел. *Хімія та хімічна технологія*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Київ, 2016. С. 193.

324. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів із промислових рідких середовищ. *Наукова думка сучасності і майбутнього: 2018 рік*: матеріали XXII Всеукр. практ.-пізнав. конф., 6 жовт. 2018 р. Дніпро, 2018. С. 16–17.

325. Хавікова К.Є., Іванченко А.В. Обґрунтування екологічно безпечного методу переробки фенольних стічних вод. *Актуальні проблеми сучасної хімії: 2019 рік*: матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф., 24 трав. 2019 р. Миколаїв, 2019. С.218–222.

326. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / ред. Г. М. Островский. СПб.:НПО «Профессионал», 2006. 916 с.

327. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

328. Ганзюк А.Я., Карван С.А., Дейчук Г.М. Застосування мінеральних адсорбентів у процесах очищення, розділення та кондиціювання газових і рідких середовищ. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2016. № 2. С. 266–269.

329. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли: пат. 111944 Україна: С02F 1/24. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В., Волошин М.Д. № u201605987; заявл. 02.06.2016; опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22.

330. Пінчук Д.В., Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях водопідготовки. *Хімія та сучасні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 45.

331. Єлатонцев Д.О., Супрунчук В.І., Іванченко А.В. Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва. *Питання хімії і хімічної технології*. 2018. № 6. С. 113–119.

332. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод: пат. 113790 Україна: МПК С02F 3/12. Єлатонцев Д.О., Дупенко О.О., Піданова С.С., Іванченко А.В., Волошин М.Д. № u201609179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3.

333. Яшин С.О. Технология и свойства модифицированных фосфогипсом битумоминеральных композиций: автореф. дисс. на соискание научн. степени канд. техн. наук: 05. 23. 05. Ставрополь, 2013. 23 с.

334. Спосіб одержання органо-мінеральних добрив та біогазу з органічних відходів: пат. 66960 Україна: МПК С02F11/04. Очеретнюк О.Р.,

Іванченко А.В. Волошин М.Д. № u 201108350; заявл. 04.07.2011; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.

335. Волошин М.Д., Іванченко А.В., Нельга А.В. Регенерація ґрунтів та утилізація осаdів на міських очисних спорудах. *Неделя еколога: доклады международного научного симпозиума*. Днепродзержинск: ДГТУ, 2015. С.171–172.

336. Спосіб очистки стічних вод від сполук фосфору: пат. 75630 Україна: МПК C02F1/58. Очеретнюк О.Р., Іванченко А.В., Волошин М.Д., Корогодін С.Ю. № u 20120931; заявл. 15.05.2012; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 23.

337. Спосіб доочистки стічних вод від сполук фосфору: пат. 60792 Україна: МПК C02F1/58. Очеретнюк О.Р., Іванченко А.В. Волошин М.Д. № u 201015403; заявл. 20.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

338. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесу реагентної очистки стічних вод від фосфатів. *Неділя еколога-2015: доклады міжнародного наукового симпозиуму*. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015. С.92–93.

339. Керований сифон: пат. 102294 Україна: МПК F04F 10/00. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В., Волошин М.Д. № u 201503661; заявл. 17.04.2015; опубл. 26.10.2015, Бюл. № 20.

340. Клименко І.В., Іванченко А.В., Волошин М.Д. Нове конструкційне рішення проблеми удосконалення апаратів біологічного очищення стічних вод. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2016. № 1(8). С. 66–72.

341. Спосіб енергозберігаючої біологічної очистки міських та промислових стічних вод: пат. 88869 Україна: МПК C02F3/02. Іванченко А.В., Волошин М.Д. № u2013 09202; заявл. 22.07.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

342. Аеротенк глибокої очистки стічних вод: пат. 90313 Україна: МПК C02F1/58. Очеретнюк О.Р., Іванченко А.В., Волошин М.Д., Клименко І.В. № u 2013 12865; заявл. 04.11.2013; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10.

343. Спосіб біологічної очистки міських та промислових стічних вод: пат. 55648 Україна: МПК C02F3/02. Багно О.О., Пікінер А.В., Волошин М.Д., Іванченко А.В. № u 20105372; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

344. Пристрій для біологічної очистки стічних вод: пат. 54128 Україна: МПК C02F3/12. Пікінер А.В., Багно О.О., Волошин М.Д., Іванченко А.В. № u 20105493; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

345. Спосіб біохімічної очистки стічних вод: пат. 55649 Україна: МПК C02F3/02. Іванченко А.В., Волошин М.Д. № u 201005380; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

346. Занилов А.Х., Шилова Е.П., Яхтанигова Ж.М. Инновационные приемы повышения эффективности минерального питания растений. М.: ФГБНУ. 2017. 132 с.

347. Суворов С.А. Обоснование конструктивно-режимных параметров смесителя для приготовления жидких органоминеральных удобрений: дис...канд. техн. наук : 05.20.01 /Алтайский гос. техн. ун-т. Барнаул, 2017. 175 с.

ДОДАТОК А

ОЦІНКА ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ
ПЕРЕРОБКИ N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ З ОДЕРЖАННЯМ
БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ МАРОК А, Б, В, Г

Розрахунок збитку від забруднення навколишнього середовища складуванням відходів у вигляді осадів стічних вод розраховуємо за формулою:

$$Z_B = \bar{Z}_B \cdot M \cdot K_{\text{інд}}, \quad (\text{А. 1})$$

де M – маса річних твердих відходів, згідно матеріального балансу очисних споруд потужністю 11800 м³/добу – 2,13 т/добу або 784,85 т/рік;

$K_{\text{інд}}$ – на 1.01.2019, 3,2;

$\bar{Z}_B$ – питомий збиток від потрапляння в навколишнє середовище 1 т твердих відходів, грн/т:

$$\bar{Z}_B = \bar{Z}_{\text{зн}} + \bar{Z}_{\text{тер}}, \quad (\text{А. 2})$$

де $\bar{Z}_{\text{зн}}$ – витрати на знешкодження 1 т відходів, грн/т;

$\bar{Z}_{\text{тер}}$ – збиток, заподіяний народному господарству утилізацією 1 т твердих відходів, грн/т;

$$\bar{Z}_{\text{зн}} = \bar{Z}_{\text{тр}} + (\bar{C}_{\text{зн}} + E_n \cdot \bar{K}_c), \quad (\text{А. 3})$$

де $\bar{Z}_{\text{тр}}$ – витрати на вивезення 1 т твердих відходів, приймається 50 грн/т;

$\bar{C}_{\text{зн}}$ – експлуатаційні витрати, пов'язані з утриманням 1 т відходів на звалищах, а також знешкодженням відходів, приймається 45 грн/т;

$\bar{K}_c$ – питомі капітальні витрати на спорудження систем вилучення, знешкодження, складування чи знищення 1 т відходів, грн/т, приймається 250 грн/т.

$$\bar{Z}_{\text{тер}} = (\bar{Z}_z + \bar{Z}_p) \cdot S, \quad (\text{А. 4})$$

де $\bar{z}_3$ – економічна оцінка 1 га землі за нормативами на компенсацію витрат сільськогосподарського виробництва, грн/га;

$\bar{z}_p$ – середні витрати на санітарно-гігієнічну рекультивацію 1 га землі;

S – площа, що використовується на складування 1 т відходів, га/т.

Площа S , що використовується на складування 1 т відходів, приймається по галузевим нормативам від 0,0002 до 0,00002 га/т. У нашому випадку:

$$S = 784,85 \text{ т/рік} \cdot 0,0002 = 0,15 \text{ га/т.}$$

$$\bar{z}_{\text{тер}} = (\bar{z}_3 + \bar{z}_p) \cdot S = (1\,500 + 2\,000) \cdot 0,15 = 525 \text{ грн/т.}$$

$$\bar{z}_{\text{зн}} = \bar{z}_{\text{тр}} + (\bar{C}_{\text{зн}} + E_{\text{н}} \cdot \bar{K}_{\text{с}}) = 50 + (45 + 0,12 \cdot 50) = 101 \text{ грн/т.}$$

$$\bar{z}_{\text{в}} = \bar{z}_{\text{зн}} + \bar{z}_{\text{тер}} = 101 + 525 = 626 \text{ грн/т.}$$

Тоді збиток від попадання в навколишнє середовище твердих відходів виробництва, а саме осадів стічних вод становитиме:

$$Z_{\text{в}} = \bar{z}_{\text{в}} \cdot M \cdot K_{\text{інд}} = 626 \cdot 784,85 \cdot 3,2 = 1\,572\,212 \text{ грн/рік.}$$

Розмір збитку, заподіяного державі внаслідок понаднормованого скиду фосфатів з рідкими відходами у грошовому еквіваленті розраховуємо за формулою:

$$Z = K_{\text{кат}} \cdot K_{\text{р}} \cdot k_3 \cdot M_i \cdot \gamma_i, \quad (\text{А. 5})$$

де $K_{\text{кат}}$ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта, для р. Дніпро, $K_{\text{кат}} = 1$;

$K_{\text{р}}$ – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод, для Дніпропетровської області 1,28;

k_3 – коефіцієнт ураженості водної екосистеми; $k_3 = 1,5$.

M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт з рідкими відходами, т;

γ_i – питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 т умовної забруднюючої речовини, грн/т.

Маса наднормативного скиду фосфатів у водний об'єкт зі зворотними водами внаслідок перевищення встановленого нормативу ГДК (M_i) здійснюється за формулою:

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6}, \quad (\text{А. 6})$$

де M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т;

$C_{i\phi}$ – середня фактична концентрація i -ї забруднюючої речовини у рідких відходах, г/м³;

C_{id} – значення затвердженого нормативу ГДК i -тої забруднюючої речовини, г/м³;

$Q_{i\phi}$ – фактичні витрати рідких відходів, м³/год;

t – тривалість скидання зворотних вод з порушенням нормативів ГДС, год;

10^{-6} – коефіцієнт перерахування маси забруднюючих речовин.

Концентрація фосфатів у очищених рідких відходах на виході з очисних споруд лівого берега міста Кам'янського становить 7,9 мг/дм³.

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6},$$

$$Q_{i\phi} = 11\,800/24 = 492 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Час при розрахунку переводимо за рік $t = 365 \cdot 24 = 8760$ год.

$$M_i = (7,9 - 3,5) \cdot 492 \cdot 8760 \cdot 10^{-6} = 18,96 \text{ т/рік}.$$

$$\gamma_i = \gamma \cdot A_i, \quad (\text{А. 7})$$

де γ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у поточному році, грн/т, який визначається за формулою:

$$\gamma = \gamma_{\Pi} \cdot I/100, \quad (\text{А. 8})$$

де γ_{Π} – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у попередньому році, $\gamma_{\Pi} = 500$ грн/т;

$I = 100,2\%$ – індекс інфляції (індекс споживчих цін), середньорічний темп зростання за 2018 рік;

A_i – безрозмірний показник відносної небезпечності i -ої

забруднюючої речовини, який визначається із співвідношення за формулою:

$$A_i = 1/\Gamma ДК_i, \quad (A. 9)$$

де $\Gamma ДК_i$ – безрозмірна величина, чисельно рівна $\Gamma ДК_i$ забруднюючої речовини у воді водного об'єкта відповідної категорії.

Для речовин з $\Gamma ДК$ рівною одиниці і більше в чисельнику вводиться поправний коефіцієнт 10 ($A_i = 10/\Gamma ДК$).

Щорічно здійснюється індексація питомого економічного збитку від забруднення водних ресурсів, віднесеного до 1 т умовної забруднюючої речовини, грн/т.

Проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у 2018 році, грн/т, становить:

$$\gamma = \gamma_{\Pi} \cdot I/100, \gamma = 500,0 \cdot 100,2/100 = 501,0 \text{ грн/т};$$

$$\gamma_i = 501,0 \cdot A_i, A_i = 7,9/3,5 = 2,26.$$

$$\gamma_i = 501,0 \cdot A_i = 501,0 \cdot 2,26 = 1132 \text{ грн/т}.$$

Тоді фактичний розмір відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок понаднормованого скиду фосфатів у водний об'єкт зі рідкими відходами становитиме:

$$З_{\phi} = K_{\text{кат}} \cdot K_P \cdot k_z \cdot M_i \cdot \gamma_i = 1 \cdot 1,28 \cdot 1,5 \cdot 18,96 \cdot 1132 = 41\,208 \text{ грн/рік}.$$

Розмір платежів за скиди фосфатів знаходимо за формулою:

$$\Pi = [(H_{\text{бi}} \cdot M_{\text{лі}}) + (K_n \cdot H_{\text{бi}} \cdot M_{\text{плі}})] \cdot K_m \cdot K_{\text{інд}}, \quad (A.10)$$

де $H_{\text{бi}}$ – базовий норматив за скид 1 т фосфатів;

$M_{\text{лі}}$ – маса річного скиду фосфатів в межах ліміту, т;

$M_{\text{плі}}$ – маса понадлімітного річного скиду фосфатів, т;

K_n – коефіцієнт кратності плати за понадлімітний, $K_n = 5$;

K_m – регіональний басейновий коефіцієнт, який враховує територіальні екологічні особливості (для м. Кам'янського $K_m = 2,2$);

$K_{\text{інд}}$ – коефіцієнт індексації, 3,2 на 1.01.2019 року.

Фактичний розмір платежів за забруднення природних водойм фосфатами в районі міста Кам'янського розраховуємо за формулою А. 10:

$$H_{\text{бi}} = 28 \text{ грн/т}; K_n = 5; K_m = 2,2; K_{\text{інд}} = 3,2;$$

$$M_{\text{лі}} = C_{\text{доп}} \cdot V \cdot 365 = 3,5 \cdot 11\,200 \cdot 365 = 14,3 \text{ т};$$

$$M_{\text{плі}} = (C_{\text{ф}} - C_{\text{доп}}) \cdot V \cdot 365 = (7,9 - 3,5) \cdot 11\,200 \cdot 365 = 17,99 \text{ т};$$

$$П_{\text{ф}} = [(28 \cdot 14,3) + (5 \cdot 28 \cdot 14,3)] \cdot 2,2 \cdot 3,2 = 16\,910 \text{ грн/рік}.$$

Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки А надано у табл. А 1.

Таблиця А.1 – Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки А

Найменування статей витрат	На одиницю продукції		
	Кількість	Ціна, грн	Сума, грн
1. Сировина та матеріали			
МАД, т	0,033	3000,000	99,000
Рослинні відходи, т	0,13	-	-
Ущільнений активний мул, т	0,095	-	-
Осад після вилучення фосфатів шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, т	0,025	-	-
Шлам виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,018	1000	18,00
2. Енергія та вода на технологічні цілі			
електроенергія, кВт/год	10,2	1,68	17,14
свіжа вода, м ³	0,75	11,65	8,74
Разом:			
3. Основна заробітна плата			1508,6
4. Додаткова заробітна плата			614,56
5. Єдиний внесок на обов'язкове соціальне страхування			796,19
6. Амортизація			35,32
Собівартість виробництва 1 т рідкого добрива			3097,55

Розрахунок прибутку від реалізації одержаного біомінерального добрива та біогазу проводимо наступним чином.

Вартість рідких біомінеральних добрив, одержаних з відходів,

розраховуємо за формулою:

$$\Pi = C + P, \quad (\text{A. 11})$$

де C – собівартість біомінерального добрива, грн/т;

P – прибуток від реалізації біомінерального добрива, грн/т.

Прибуток від реалізації біомінерального добрива визначаємо за формулою:

$$P = \frac{Re \cdot C}{100} \quad (\text{A. 12})$$

де Re – рентабельність продукції, %; прийmemo 20%.

$$P = \frac{20 \cdot 3097,55}{100} = 619,51 \text{ грн.}$$

Тоді ціна рідкого біомінерального добрива марки А становитиме:

$$\Pi = C + P = 3097,55 + 619,51 = 3717,06 \text{ грн.}$$

Прибуток від реалізації 1370 т одержаного добрива марки А становить:

$$\Pi_{\text{доб.}} = M \cdot \Pi, \quad (\text{A. 13})$$

де M – маса біомінерального добрива марки А, т/рік;

Π – ціна за 1 тону біомінерального добрива, грн.

$$\Pi_{\text{добр.}} = 1370 \cdot 3717,06 = 5\,092\,372 \text{ грн/рік.}$$

Враховуючи ціну на природний газ в Україні як 6,9 грн, прибуток від одержання метану знаходимо за формулою:

$$\Pi_{\text{метан}} = V \cdot \Pi, \quad (\text{A. 14})$$

де V – об'єм метану, який можна отримати з вихідної сировини, м³/рік;

Π – вартість 1 м³ метану, грн.

$$\Pi_{\text{метан}} = 62980 \cdot 6,9 = 434\,562 \text{ грн/рік.}$$

Реалізація даної технології дозволяє окрім основних продуктів у вигляді біомінерального добрива марки А та метану, одержати карбон(IV) оксид та соду у кількості 59,835 т/рік (табл. 5.3 дисертаційної роботи).

Враховуючи вартість 1 т соди рівною 12870 грн/рік, прибуток становитиме:

$$\Pi_{\text{соди}} = 12870 \cdot 59,835 = 770\,076 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінерального добрива марки А становить:

$$E = (Z_v + Z + П + П_{\text{доб.}} + П_{\text{метан}} + П_{\text{сода}}) - (K + C), \quad (\text{А. 15})$$

де Z_v – збиток від попадання в навколишнє середовище осадів стічних вод, грн/рік;

Z – збиток, заподіяний державі внаслідок понаднормованого скиду фосфатів з рідкими відходами, грн/рік;

$П$ – платежі за скиди фосфатів, грн/рік;

$П_{\text{доб.}}$ – прибуток від реалізації добрива, грн/рік;

$П_{\text{метан}}$ – прибуток від одержання метану, грн/рік;

$П_{\text{сода}}$ – прибуток від одержання соди, грн/рік;

K – капітальні витрати на впровадження технології одержання добрива, грн.

C – експлуатаційні витрати на придбання реагентів, необхідних для реалізації технології; в даному випадку NaOH;

Капітальні витрати базуються на придбанні промислового центробіжного диспергатора вартістю – 185 000 грн та ємностей – 57 000 грн, мішалки вартістю 85 500 грн. Загальні капітальні витрати складають 327 500 грн.

В технології одержання добрива марки А необхідною сировиною є шлам виробництва кальцієвої селітри вартістю 1000 грн/т та молочна сироватка ціною 3000 грн/т.

Визначимо річні витрати на придбання МАД та соняшникового лушпиння:

$$C_{\text{МАД}} = 1370 \cdot 0,033 \cdot 3000 = 135\,630 \text{ грн/рік.}$$

Річні витрати на придбання шламу виробництва кальцієвої селітри:

$$C_{\text{шлам}} = 1370 \cdot 0,018 \cdot 1000 = 24\,660 \text{ грн/рік.}$$

З урахуванням:

- енергетичних витрат $C_{\text{ен.}} = 17,14 \cdot 1370 = 23\,482 \text{ грн/рік;}$
- витрат на оплату свіжої води: $C_{\text{вода}} = 8,74 \cdot 1370 = 11\,974 \text{ грн/рік.}$

Вартість 1 т натрій гідроксиду становить 20 800 грн/т. Для впровадження технології необхідно, згідно рівняння реакції 3.52 дисертаційного дослідження – 49,674 т 100% NaOH.

Реалізація технології передбачає обробку карбон(IV) оксиду 10% розчином NaOH, тому реальна витрата NaOH становить 4,967 т/рік, що у грошовому еквіваленті:

$$C_{\text{натр.гідрок.}} = 20\,800 \cdot 4,967 = 103\,314 \text{ грн/рік.}$$

Загальні експлуатаційні витрати:

$$C = C_{\text{натр. гідрок.}} + C_{\text{МАД}} + C_{\text{шлам}} + C_{\text{ен.}} + C_{\text{вода}} = 103\,314 + 135\,630 + 24\,660 + 23\,482 + 11\,974 = 299\,060 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінерального добрива марки А складе:

$$E = (1\,572\,212 + 41\,208 + 16\,910 + 5\,092\,372 + 434\,562 + 770\,076) - (242\,000 + 327\,500) = 7\,300\,780 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержання біомінерального добрива марки Б розраховуємо за формулою А. 15, при цьому $Z_v = 1\,572\,212$ грн/рік, $Z = 41\,208$ грн/рік, $\Pi = 16\,910$ грн/рік.

Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки Б надано у табл. А 2.

Вартість рідкого біомінерального добрива, одержаного з відходів, розраховуємо за формулою А. 11.

Прибуток від реалізації біомінерального добрива марки Б визначаємо за формулою А. 12:

$$P = \frac{20 \cdot 3767,49}{100} = 753,498 \text{ грн.}$$

Тоді ціна біомінерального добрива марки Б становитиме:

$$\Pi = C + P = 3767,49 + 753,498 = 4520,99 \text{ грн.}$$

Розраховуємо прибутки від реалізації добрива, метану та соди:

$$\Pi_{\text{доб.}} = 576 \cdot 4520,99 = 2\,604\,089 \text{ грн.}$$

$$П_{\text{метан}} = 17\,821 \cdot 6,9 = 122\,965 \text{ грн/рік.}$$

$$П_{\text{соди}} = 12870 \cdot 19,572 = 251892 \text{ грн/рік.}$$

Загальні капітальні витрати є аналогічними технології одержання біомінерального добрива марки А і складають 327 500 грн.

Таблиця А.2 – Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки Б

Найменування статей витрат	На одиницю продукції		
	Кількість	Ціна, грн	Сума, грн
1. Сировина та матеріали			
МАД, т	0,033	3000,000	99,000
Ущільнений активний мул, т	-	-	-
Ферум(III) хлорид	0,100	3700,000	370,000
Осад після вилучення фосфатів ПА на основі СЛ	0,212	-	-
Соняшникове лущиння, т	0,209	1500,000	314,025
2. Енергія та вода на технологічні цілі			
електроенергія, кВт/год	4,280	1,680	7,190
свіжа вода, м ³	0,717	11,650	8,350
Разом:			
3. Основна заробітна плата			1508,600
4. Додаткова заробітна плата			614,560
5. Єдиний внесок на обов'язкове соціальне страхування			796,190
6. Амортизація			49,570
Собівартість виробництва 1 т рідкого добрива			3767,49

В технології одержання добрива марки Б необхідною сировиною є МАД вартістю 3000 грн/т та соняшникове лущиння – 1500 грн/т.

Визначимо річні витрати на придбання МАД та соняшnikового лущиння:

$$C_{\text{МАД}} = 576 \cdot 0,033 \cdot 3000 = 57\,024 \text{ грн/рік.}$$

$$C_{\text{сон.лушп.}} = 576 \cdot 0,209 \cdot 1500 = 180\,576 \text{ грн/рік.}$$

З урахуванням:

- енергетичних витрат $C_{\text{ен.}} = 7,19 \cdot 576 = 4142 \text{ грн/рік;}$
- витрат на оплату свіжої води: $C_{\text{вода}} = 8,35 \cdot 576 = 4810 \text{ грн/рік.}$

При розрахунку експлуатаційних витрат необхідно врахувати придбання реагенту ферум(III) хлориду для ущільнення надлишкового активного мулу у кількості 60 мг/дм^3 або 60 г/м^3 . Згідно матеріального балансу очисних споруд потужністю $11800 \text{ м}^3/\text{добу}$, утворюється $248 \text{ м}^3/\text{добу}$ надлишкового активного мулу 98%, який треба обробити $14,8 \text{ кг/добу}$ ферум(III) хлориду.

Вартість 1 т ферум(III) хлориду складає 3 700 грн. Для річної обробки осадів стічних вод необхідно 5402 кг/рік або $5,402 \text{ т/рік}$ даного реагенту.

$$C_{\text{фер.хлорид}} = 3700 \cdot 5,402 = 19987 \text{ грн/рік.}$$

Вартість 1 т натрій гідроксиду становить 20 800 грн/т. Для впровадження технології необхідно, згідно рівняння реакції $49,674 \text{ т}$ 100% NaOH.

Витрату натрій гідроксиду розраховуємо аналогічно додатку А. Для технології одержання добрива марки Б вона становить $1,477 \text{ т/рік}$, що у грошовому еквіваленті:

$$C_{\text{натр. гідрок.}} = 20\,800 \cdot 1,477 = 30\,722 \text{ грн/рік.}$$

Загальні експлуатаційні витрати:

$$C = C_{\text{фер.хлорид}} + C_{\text{натр. гідрок.}} + C_{\text{МАД}} + C_{\text{сон.лушп.}} + C_{\text{ен.}} + C_{\text{вода}} =$$

$$19987 + 30\,722 + 57\,024 + 180\,576 + 4142 + 4810 = 297\,261 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержання біомінерального добрива марки Б становитиме:

$$E = (1\,572\,212 + 41\,208 + 16\,910 + 2\,604\,089 + 122\,965 + 251\,892) -$$

$$- (327\,500 + 297\,261) = 3\,984\,515 \text{ грн/рік.}$$

У якості вихідної сировини для одержання біомінеральних добрив марки В та Г рекомендовано застосовувати побутові харчові відходи, відходи

тваринницького комплексу та фосфоровмісні осади, отримані шляхом коагуляційної переробки міських рідких відходів після аноксидної дефосфатизації сумішшю $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$.

Економічний ефект від впровадження технології переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержання біомінеральних добрив марок В та Г з ВТК та побутових харчових відходів розраховано за формулою:

$$E = (З + П + П_{доб.} + П_{метан} + П_{соди}) - (K + C), \quad (A. 16)$$

З – збиток, заподіяний державі внаслідок понаднормованого скиду фосфатів з рідкими відходами, грн/рік;

$P_{доб.}$ – прибуток від реалізації добрива, грн/рік;

$P_{метан}$ – прибуток від одержання біогазу, грн/рік;

$P_{соди}$ – прибуток від одержання соди, грн/рік;

K – капітальні витрати на впровадження технології одержання добрива марок В та Г, K= 327 500 грн;

C – експлуатаційні витрати на придбання реагентів, необхідних для реалізації технології, а саме $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ та NaOH.

Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки В надано у табл. А.3.

Прибуток від реалізації 1 т біомінерального добрива марки В визначено за формулою А.12:

$$P = \frac{20 \cdot 3499,73}{100} = 699,946 \text{ грн.}$$

Ціна біомінерального рідкого добрива марки В становитиме:

$$Ц = C + P = 3499,73 + 699,95 = 4199,68 \text{ грн.}$$

Знаходимо $P_{доб.}$ і $P_{метан}$ для біомінерального добрива марки В на основі ВТК:

$$P_{доб.} = 620 \cdot 4199,68 = 2\,603\,802 \text{ грн/рік;}$$

$$P_{біогаз} = 3381 \cdot 6,9 = 23\,329 \text{ грн/рік;}$$

$$P_{сода} = 12870 \cdot 5,082 = 65405,34 \text{ грн/рік.}$$

Визначимо експлуатаційні витрати. Реалізація технології одержання біомінерального добрива марки В передбачає отримання фосфоровмісного компоненту добрива (10% мас.) шляхом коагуляційної переробки МРВ після аноксидної дефосфатизації сумішшю $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$ у кількості 140 мг/дм^3 у співвідношенні 1:1.

Таблиця А.3 – Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки В

Найменування статей витрат	На одиницю продукції, т		
1. Сировина та матеріали	Кількість	Ціна, грн	Сума, грн
МАД	0,033	3000	99,00
Відходи тваринницького комплексу	0,2375	185	43,94
Осад після коагуляційного вилучення фосфатів	0,0125	-	-
Алюміній сульфат	0,05	3700	185,00
Ферум(III) хлорид	0,05	3700	185,00
2. Енергія та вода на технологічні цілі			
електроенергія, кВт/год	4,6	1,68	7,74
свіжа вода, м ³	0,717	11,65	8,35
Разом:			
3. Основна заробітна плата			1508,6
4. Додаткова заробітна плата			614,56
5. Єдиний внесок на обов'язкове соціальне страхування			796,19
6. Амортизація			49,35
Собівартість виробництва 1 т добрива			3499,73

Згідно матеріального балансу очисних споруд об'єм рециркуляційного активного мулу, який піддають аноксидній дефосфатизації становить $4180 \text{ м}^3/\text{добу}$.

Добова витрата коагулянтів в перерахунку на продуктивність міських очисних споруд лівого берега м. Кам'янського $11\,800\text{ м}^3/\text{добу}$ становить $0,585\text{ т/добу}$ або $213,525\text{ т/рік}$. Вартість обох реагентів є близькою, порядку 3700 грн/т .

Тоді експлуатаційні витрати на придбання вказаної суміші солей $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ для одержання $154,88\text{ т/рік}$ біомінерального добрива:

$$C_{\text{суміші}} = 3700 \cdot 213,525 = 790\,043\text{ грн.}$$

Кількість натрій гідроксиду, що необхідна для вловлювання карбон(IV) оксиду для одержання соди розраховуємо аналогічно додатку А, вона становить для технології одержання добрива марки В $0,3835\text{ т/рік}$, що у грошовому еквіваленті:

$$C_{\text{натр. гідрок.}} = 20\,800 \cdot 0,3835 = 7\,977\text{ грн/рік.}$$

В технології одержання добрива марки В необхідною сировиною є МАД (молочна сироватка) вартістю 3000 грн/т та відходи тваринницького комплексу ціною 185 грн/т .

$$C_{\text{МАД}} = 620 \cdot 0,033 \cdot 3000 = 61\,380\text{ грн/рік.}$$

$$C_{\text{ВТК}} = 620 \cdot 0,2375 \cdot 185 = 27\,241\text{ грн/рік.}$$

З урахуванням:

- енергетичних витрат $C_{\text{ен.}} = 7,74 \cdot 620 = 4799\text{ грн/рік};$
- витрат на оплату свіжої води: $C_{\text{вода}} = 8,35 \cdot 620 = 5177\text{ грн/рік.}$

Загальні експлуатаційні витрати:

$$C = C_{\text{суміші}} + C_{\text{натр. гідрок.}} + C_{\text{МАД}} + C_{\text{ВТК}} + C_{\text{ен.}} + C_{\text{вода}} = 790\,043 + 7\,977 + 61\,380 + 27\,241 + 4799 + 5177 = 896\,617\text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології одержання біомінерального добрива марки В на основі ВТК становитиме:

$$E = (41\,208 + 16\,910 + 2\,603\,802 + 23\,329 + 65405) - (327\,500 + 896\,617) = 1\,526\,537\text{ грн/рік.}$$

Оціночну калькуляцію собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки Г надано у табл. А 4.

Таблиця А.4 – Оціночна калькуляція собівартості 1 т рідкого біомінерального добрива марки Г

Найменування статей витрат	На одиницю продукції, т		
	Кількість	Ціна, грн	Сума, грн
1. Сировина та матеріали			
МАД	0,033	3000	99,00
Побутові харчові відходи	0,2375	-	-
Осад після коагуляційного вилучення фосфатів	0,0125	-	-
Алюміній сульфат	0,05	3700	185,00
Ферум(III) хлорид	0,05	3700	185,00
2. Енергія та вода на технологічні цілі			
електроенергія, кВт/год	6,76	1,68	11,36
свіжа вода, м ³	0,717	11,65	8,35
Разом:			
3. Основна заробітна плата			1508,6
4. Додаткова заробітна плата			614,56
5. Єдиний внесок на обов'язкове соціальне страхування			796,19
6. Амортизація			49,35
Собівартість виробництва 1 т добрива			3457,41

Розраховуємо $P_{\text{доб.}}$, $P_{\text{метан}}$ та $P_{\text{сода}}$ для технології одержання біомінерального добрива марки Г із використанням побутових відходів:

$$P_{\text{доб.}} = 910 \cdot 4148,89 = 3\,775\,490 \text{ грн/рік}$$

$$P_{\text{біогаз}} = 7104 \cdot 6,9 = 49018 \text{ грн/рік.}$$

$$P_{\text{сода}} = 12870 \cdot 9,385 = 120785 \text{ грн/рік.}$$

Експлуатаційні витрати на придбання вказаних солей $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ аналогічні технології одержання рідкого добрива марки В – $C_{\text{суміші}} = 790\,043 \text{ грн/рік.}$

Прибуток від реалізації 1 т біомінерального добрива марки Г визначаємо за формулою:

$$P = \frac{20 \cdot 3457,41}{100} = 691,48 \text{ грн.}$$

Тоді ціна біомінерального добрива марки Г становитиме:

$$Ц = C + P = 3457,41 + 691,48 = 4148,89 \text{ грн.}$$

Кількість натрій гідроксиду, що необхідна для одержання соди розраховуємо аналогічно додатку А, вона становить для технології одержання добрива марки В 0,7083 т/рік, що у грошовому еквіваленті:

$$C_{\text{натр. гідрок.}} = 20\,800 \cdot 0,7083 = 14\,733 \text{ грн/рік.}$$

Реалізація технології передбачає закупівлю МАД вартістю 3000 грн/т:

$$C_{\text{МАД}} = 910 \cdot 0,033 \cdot 3000 = 90\,090 \text{ грн/рік.}$$

З урахуванням:

- енергетичних витрат $C_{\text{ен.}} = 11,36 \cdot 910 = 10\,338 \text{ грн/рік;}$
- витрат на оплату свіжої води: $C_{\text{вода}} = 8,35 \cdot 910 = 5177 \text{ грн/рік.}$

Загальні експлуатаційні витрати:

$$C = C_{\text{суміші}} + C_{\text{натр. гідрок.}} + C_{\text{МАД}} + C_{\text{ен.}} + C_{\text{вода}} = 790\,043 + 14\,733 + 10\,338 + 5177 = 820\,291 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології одержання біомінерального добрива марки Г на основі побутових відходів становитиме:

$$E = (41\,208 + 16\,910 + 3\,775\,490 + 49\,018 + 120\,785) - (327\,500 + 820\,291) = 2\,855\,620 \text{ грн/рік.}$$

ДОДАТОК Б

ОЦІНКА ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ
ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ N-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА
КАРБАМІДУ ТА АМОНІЙ СУЛЬФАТУ

Економічний ефект від впровадження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду визначено за формулою:

$$E = (З + П + E_e) - (K + C), \quad (Б. 1)$$

З – збиток, заподіяний державі внаслідок понаднормованого скиду зважених речовин з рідкими відходами, грн/рік;

П – розмір платежів за скиди зважених речовин, грн/рік;

E_e – скорочення витрат на процес переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду у грошовому еквіваленті, грн/рік;

K – капітальні витрати на впровадження установки вакуумування та заміни аераторів на склопластикові дрібнобульбашкові, прийmemo 600 000 грн/рік;

C – експлуатаційні витрати на придбання алюміній гідроксохлориду, грн/рік.

Збиток, заподіяний державі внаслідок понаднормованого скиду зважених речовин з рідкими відходами визначено наступним чином.

Концентрація зважених речовин у очищеній стічній воді на виході з очисних споруд складає 110 мг/дм³, при гранично допустимій 8,23 мг/дм³.

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6},$$

$$Q_{i\phi} = 416 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Час перевищення гранично допустимих норм при розрахунках приймаємо 60 днів переводимо за рік $t = 60 \cdot 24 = 1440$ год.

$$M_i = (110 - 8,23) \cdot 416 \cdot 1440 \cdot 10^{-6} = 60,9 \text{ т/рік.}$$

$$A_i = 110/8,23 = 13,25.$$

$$\gamma_i = 501,0 \cdot A_i = 501,0 \cdot 13,25 = 6638,25 \text{ грн/т.}$$

$$З_{зр} = 1 \cdot 1,28 \cdot 1,5 \cdot 60,9 \cdot 6638,25 = 776\,197 \text{ грн/рік.}$$

Розраховано фактичний розмір платежів за забруднення водойм зваженими речовинами в районі міста Кам'янського:

$$H_{\text{бі}} = 28 \text{ грн/т; } K_n = 5; K_m = 2,2; K_{\text{інд}} = 3,2;$$

$$M_{\text{лі}} = C_{\text{доп}} \cdot V \cdot 365 = 8,23 \cdot 10\,000 \cdot 60 = 4,9 \text{ т;}$$

$$M_{\text{плі}} = (C_{\text{ф}} - C_{\text{доп}}) \cdot V \cdot 365 = (110 - 8,23) \cdot 10\,000 \cdot 60 = 61 \text{ т;}$$

$$П_{зр} = [(28 \cdot 4,9) + (5 \cdot 28 \cdot 61)] \cdot 2,2 \cdot 3,2 = 61\,087 \text{ грн/рік.}$$

У відповідності до результатів експериментальних досліджень доза алюміній гідроксохлориду для вилучення зважених речовин становить 60 мг/дм³. Враховуючи потужність очисних споруд 10 000 м³/добу, необхідно 0,06 кг реагенту на м³ стоків або 600 кг на добу; на рік – 36 000 кг або 36 т.

Вартість 1 т алюміній гідроксохлориду становить 4500 грн. Експлуатаційні витрати на придбання вказаного реагенту складатимуть 162 000 грн/рік.

Потужність очисних споруд становить 10 000 м³/добу. При існуючій питомій витраті повітря 5,5 м³/м³, проектна кількість повітря – 5250 м³/год.

Експериментально показано, що для ефективної нітрифікації достатньо вести процес біохімічної переробки відходів при питомій витраті повітря 4,15 м³/м³. В такому випадку, економія складає 1,35 м³/м³, або 1288,7 м³/год повітря.

При використанні однієї повітродувки ТВ-175-1.6 з фактичними параметрами: Q=11000 м³/год; H = 6 м; W=320 кВт; економія становитиме:

$$1288,7 \frac{320}{11000} = 37,5 \text{ кВт/год.}$$

Враховуючи, що вартість 1 кВт електричної енергії для підприємств складає 1 грн. 43 коп, то загальні витрати на процес біологічної переробки відходів з урахуванням економії в грошовому еквіваленті становлять:

$$E_e = 37,5 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 1,43 = 469\,755 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду складе:

$$E = (776\,197 + 61\,087 + 469\,755) - (600\,000 + 162\,000) = 545\,039 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки рідких N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату розраховано за формулою:

$$E = (З + П + E_e) - (K + C), \quad (Б.2)$$

де $З$ – збиток, заподіяний державі внаслідок понаднормованого скиду смолистих речовин та фенолів з рідкими відходами, грн/рік;

$П$ – розмір платежів за скиди смолистих речовин та фенолів, грн/рік;

E_e – скорочення витрат на процес переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату у грошовому еквіваленті, грн/рік;

K – капітальні витрати на впровадження технології, грн/рік;

C – експлуатаційні витрати на придбання натрієвого бентоніту та карбаміду, грн/рік.

Концентрація смолистих речовин у очищеній стічній воді на виході з очисних споруд виробництва амоній сульфату на разі складає 138 мг/дм^3 , при гранично допустимій 25 мг/дм^3 .

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6},$$

$$Q_{i\phi} = 125 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Час при розрахунку переводимо за рік $t = 365 \cdot 24 = 8760 \text{ год.}$

$$M_i = (138 - 25) \cdot 125 \cdot 8760 \cdot 10^{-6} = 123,7 \text{ т/рік.}$$

Проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у 2016 році, грн/т, становить:

$$\gamma = \gamma_{\Pi} \cdot I/100, \gamma = 500,0 \cdot 100,2/100 = 501,0 \text{ грн/т;}$$

$$\gamma_i = 501,0 \cdot A_i, A_i = 138/25 = 5,52.$$

$$\gamma_i = 501,0 \cdot A_i = 501,0 \cdot 5,52 = 2765,52 \text{ грн/т.}$$

Тоді фактичний розмір відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок понаднормованого скиду смолистих речовин у водний об'єкт з рідкими відходами становитиме:

$$З_{\text{см.р.}} = K_{\text{кат}} \cdot K_P \cdot k_z \cdot M_i \cdot \gamma_i = 1 \cdot 1,28 \cdot 1,5 \cdot 123,7 \cdot 2765,52 = 656\,822 \text{ грн/рік.}$$

Збиток, який наноситься державі внаслідок понаднормованого скиду фенолів з промисловими стоками розраховуємо аналогічно за формулою А 5.

Концентрація фенолів у очищеній стічній воді на виході з очисних споруд виробництва амоній сульфату складає 4,5 мг/дм³, при гранично допустимій 1 мг/дм³.

$$M_i = (C_{i\phi} - C_{id}) \cdot Q_{i\phi} \cdot t \cdot 10^{-6},$$

$$Q_{i\phi} = 125 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Час перевищення гранично допустимих норм при розрахунках приймаємо 120 днів переводимо за рік $t = 182 \cdot 24 = 4368$ год.

$$M_i = (4,5 - 1) \cdot 125 \cdot 4368 \cdot 10^{-6} = 1,9 \text{ т/рік.}$$

$$A_i = 4,5/1 = 4,5.$$

$$\gamma_i = 501,0 \cdot A_i = 501,0 \cdot 4,5 = 2254,5 \text{ грн/т.}$$

$$З_{\text{фен.}} = 1 \cdot 1,28 \cdot 1,5 \cdot 1,9 \cdot 2254,5 = 8225 \text{ грн/рік.}$$

Тоді загальний збиток від перевищення гранично допустимих норм по смолистим речовинам і фенолам становитиме:

$$З = З_{\text{см.р.}} + З_{\text{фен.}} = 656\,822 + 8225 = 665\,047 \text{ грн/рік.}$$

Фактичний розмір платежів за забруднення водойм смолистими речовинами в районі міста Кам'янського складає:

$$H_{\text{бі}} = 28 \text{ грн/т}; K_n = 5; K_m = 2,2; K_{\text{інд}} = 3,2;$$

$$M_{\text{лі}} = C_{\text{доп}} \cdot V \cdot 365 = 25 \cdot 3000 \cdot 365 = 27,3 \text{ т};$$

$$M_{\text{плі}} = (C_{\text{ф}} - C_{\text{доп}}) \cdot V \cdot 365 = (138 - 25) \cdot 3\,000 \cdot 365 = 123,7 \text{ т};$$

$$П_{\text{см.реч.}} = [(28 \cdot 27,3) + (5 \cdot 28 \cdot 123,7)] \cdot 2,2 \cdot 3,2 = 127\,300 \text{ грн/рік.}$$

Розмір платежів за забруднення водойм фенолами в районі м. Кам'янського розраховуємо аналогічно:

$$M_{\text{лі}} = C_{\text{доп}} \cdot V \cdot 365 = 1 \cdot 3000 \cdot 365 = 1,095 \text{ т};$$

$$M_{\text{плі}} = (C_{\text{ф}} - C_{\text{доп}}) \cdot V \cdot 365 = (4,5 - 1) \cdot 3\,000 \cdot 365 = 3,8 \text{ т};$$

$$П_{\text{фен.}} = [(28 \cdot 1,095) + (5 \cdot 28 \cdot 3,8)] \cdot 2,2 \cdot 3,2 = 3962 \text{ грн/рік.}$$

Загальний розмір платежів за скиди смолистих речовин та фенолів дорівнюватиме:

$$П = П_{\text{см.р.}} + П_{\text{фен.}} = 127\,300 + 3962 = 131\,262 \text{ грн/рік.}$$

Потужність очисних споруд виробництва амоній сульфату складає 3000 м³/добу. При існуючій питомій витраті повітря 7,14 м³/м³ стічної води необхідно 6816 м³/добу повітря.

З урахуванням експериментальних досліджень, де встановлено, що для ефективного вилучення фенолів достатньо 5,84 м³/м³, різниця, тобто економія, складає 1,3 м³/м³, або 1241 м³ повітря.

На коксохімічному підприємстві ПАТ «ЄВРАЗ Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське), де виробляють амоній сульфат, функціонує повітродувка з такими характеристиками: потужність 10000 м³/год, двигун «ВА 02 28042», потужність 200 кВт, напруга 380 В. Багатоступінчастий турбокомпресор, призначений для стиснення і нагнітання повітря та неагресивних газів. Витрати енергії на процес очищення складуть:

$$6816 \frac{200}{10000} = 136,0 \text{ кВт/год.}$$

Рекомендовано зменшити потужність двигуна повітродувки в 2 рази до 100 кВт/год і знизити витрату повітря на аеротенки до 5575 м³ повітря. Таким чином, значно знизяться витрати енергії на процес очищення промислових стоків:

$$5575 \frac{100}{10000} = 55,75 \text{ кВт/год.}$$

Враховуючи, що вартість 1 кВт електричної енергії для підприємств становить 1 грн. 43 коп, то загальні витрати на процес біохімічної переробки відходів у грошовому еквіваленті становлять:

$$136,0 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 1,43 = 1\,703\,645 \text{ грн/рік.}$$

При впровадженні нової енергозберігаючої системи переробки:

$$55,75 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 1,43 = 698\,370 \text{ грн/рік.}$$

Отже, скорочення витрат на процес переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату у грошовому еквіваленті становитиме $E_e = 1\,005\,275$ грн/рік.

Капітальні витрати базуються на придбанні механічної мішалки, яку рекомендовано встановити у смоловідстійнику вартістю 600 000 грн.

Згідно із експериментальними дослідженнями доза натрієвого бентоніту для ефективного вилучення смолистих речовин становить 130 мг/дм^3 . Враховуючи потужність очисних споруд $3000 \text{ м}^3/\text{добу}$, необхідно $0,13 \text{ кг}$ адсорбенту на м^3 стоків або 390 кг на добу. На рік – $142\,350 \text{ кг}$ або $142,35 \text{ т}$.

Карбамід у кількості $0,5 \text{ г/дм}^3$ або 1500 кг/добу рекомендовано додавати до аеротенку, у випадку підвищеного вмісту фенолів, які надходять на установку біохімічної очистки, в середньому 3 рази на місяць, тобто 54 т/рік .

Вартість 1 т бентоніту складає 3000 грн ($427\,050 \text{ грн/рік}$), карбаміду 6000 грн ($324\,000 \text{ грн/рік}$).

Тоді, загальні експлуатаційні витрати складуть:

$$C = 427\,050 + 324\,000 = 751\,050 \text{ грн/рік.}$$

Економічний ефект від впровадження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату становитиме:

$$E = (665\,047 + 131\,262 + 1\,005\,275) - (600\,000 + 751\,050) = 450\,534 \text{ грн/рік.}$$

ДОДАТОК В

РОЗРАХУНОК СМОЛОВІДСТІЙНИКА ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ
АДСОРБЦІЇ СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН БЕНТОНІТОМ. КОНСТРУКЦІЯ
КЕРОВАНОВОГО СИФОНУ ДЛЯ ЗБОРУ СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН

Визначено об'єм смоловідстійника за рівнянням, V , м^3 :

$$V = \frac{Q \cdot \tau \cdot k}{y \cdot n}, \quad (\text{В. 1})$$

де Q – витрата рідких відходів, $\text{м}^3/\text{год}$;

τ – тривалість циклу очищення (заповнення, знешкодження);

k – коефіцієнт запасу (1,15–1,2);

y – коефіцієнт заповнення адсорбера (0,6–0,8);

n – кількість адсорберів (як правило, $n = 2$).

$$H = \frac{Q \cdot \tau \cdot k}{y \cdot n} = \frac{125 \cdot 0,31,15}{0,6 \cdot 2} = 46,9 \text{ м}^3.$$

Висоту смоловідстійника H , м визначено за формулою:

$$H = \frac{4 \cdot V_H}{\pi \cdot D^2}, \quad (\text{В.2})$$

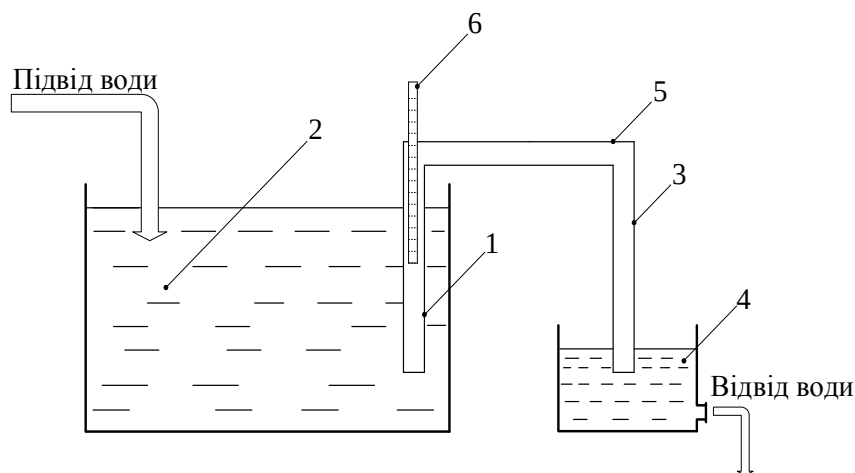
де D – діаметр апарата, який обрано із конструкційних міркувань.

Вважаємо, що відношення висоти до діаметра знаходиться в межах $x = H/D = 1,2$ – $1,5$, тоді $D = (4V/x\pi)^{1/3}$.

$$D = (4V/x\pi)^{1/3} = (4 \cdot 46,9 / 1,2 \cdot 3,14)^{1/3} = 3,62 \text{ м}.$$

Для збору смолистих речовин з рідких відходів виробництва амоній сульфату рекомендовано до впровадження керований сифон, схема якого запатентована і представлена на рис. В 1.

Пристрій (рис. В.1) відноситься до конструкції сифонів, які призначені для перекачування рідких відходів і можуть знайти застосування в комунальному господарстві, на очисних спорудах переробки промислових відходів, зокрема для автоматизованого очищення рідких середовищ.



1 – всмоктувальна труба; 2 – верхній резервуар; 3 – напірна труба;
4 – нижній резервуар; 5 – гребінь сифону; 6 – трубка

Рисунок В.1 – Керований сифон

Перекачування рідких відходів за допомогою керованого сифону відбувається за рахунок різниці рівнів рідин у вихідному резервуарі та ємності, у яку вона перекачується. У випадку зниження рівня рідини у вихідній ємності нижче заданого за допомогою трубки, встановленої у всмоктувальній трубці, у сифонний дозатор через трубку потрапляє повітря і перекачування зупиняється. Регулюючи глибину занурення трубки у рідині, можна підтримувати заданий її рівень у вихідній ємності. Даний сифон при простоті конструкції і мінімальних енерговитратах забезпечить безперебійне відкачування рідини з одного резервуару в інший, підтримуючи при цьому потрібний рівень рідких відходів у вихідному резервуарі.

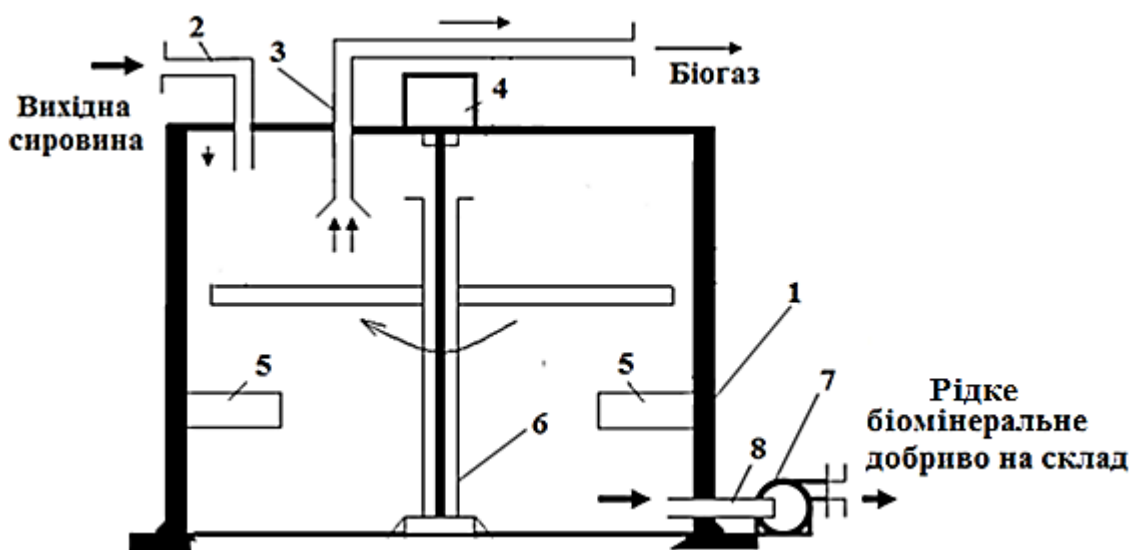
Сифон працює наступним чином. Всмоктувальну трубу 1 опускають у верхній резервуар 2, а напірну трубу 3 – у нижній резервуар 4. У верхній резервуар 2 постійно надходять рідкі відходи, через що повітря поступово витісняється з керованого сифону і починається перекачування рідини. На нижньому кінці напірної труби 3, опущеної у нижній резервуар 4, після заповнення якого рідиною, що перекачується, утворюється гідрозатвор. Гідрозатвор унеможливорює доступ повітря у керований сифон через напірну трубу 3. Рівень рідини у вихідній ємності 2 регулюється шляхом піднімання

чи опускання трубки 6, щільно закріпленої в отворі на гребні сифону 5. При зниженні рівня рідини у вихідній ємності 2 нижче глибини занурення нижнього кінця трубки 6, перекачування рідини зупиняється. Відновлення роботи керованого сифона у цьому випадку можливе шляхом підняття рівня рідини у вихідній ємності 2 до попередньої висоти або збільшенням глибини занурення трубки 6. Для полегшення переміщення трубки на її зовнішній поверхні можна нанести різьбу і загвинчувати трубку на потрібну глибину. Для вимірювання глибини занурення трубки на її зовнішній поверхні можна нанести шкалу з потрібною ціною поділки.

ДОДАТОК Д

РОЗРАХУНОК РЕАКТОРУ ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО
ДОБРИВА ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ СИРОВИНИ

Максимальну кількість вихідної сировини 28,00 т, що завантажується у біохімічний реактор спостерігаємо при одержанні добрива марки А. На рис. Д. 1 представлена схема головного апарата розроблених технологій – реактора одержання біомінерального добрива шляхом біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів.



1 – корпус циліндричний; 2 – трубопровід для підведення вихідної сировини; 3 – трубопровід для відведення біогазу; 4 – електропривод мішалки; 5 – нагрівальні елементи; 6 – центральна труба з мішалкою всередині для циркуляції сировини; 7 – насос для перекачування рідкого біомінерального добрива на склад; 8 – трубопровід відведення рідкого добрива

Рисунок Д.1 – Схема реактору одержання біомінерального добрива

Об'єм біохімічного реактору при повному завантаженні сировиною знаходимо за формулою [Д1']:

$$V_{\text{повн.зав.}} = \frac{m_{\text{сировини}}}{\rho} \quad (\text{Д.1})$$

$m_{\text{сировини}}$ – маса сировини, яка завантажується у реактор, кг;

ρ – густина сировини, кг/м³.

Густина вихідної сировини можна приймати рівною щільності води, адже її вологість перевищує 90%. Приймаємо $\rho = 1000$ кг/м³. Тоді об'єм біохімічного реактору становитиме [Д1']:

$$V_{\text{повн.зав.}} = \frac{28000}{1000} = 28 \text{ м}^3.$$

Враховуючи коефіцієнт завантаження 0,8, об'єм біохімічного реактору визначено за формулою:

$$V_p = \frac{V_{\text{повн.зав.}}}{0,8} \quad (\text{Д.2})$$

$$V_p = \frac{28}{0,8} = 35 \text{ м}^3$$

У відповідності до діючих норм співвідношення висоти та діаметру біореактору повинно бути рівним 1:3.

Біохімічний реактор має циліндричну форму і рівняння для розрахунку його об'єму матиме вигляд [Д1']:

$$V_p = \frac{1}{4} \pi D^2 H \quad (\text{Д.3})$$

Беручи до уваги, що $H=3D$, при підстановці цього виразу у рівняння Д.3, діаметр біореактору становитиме 2,41 м. З рівняння Д.3 визначено висоту H , яка становить 7,68 м.

Швидкість росту субстрату μ залежить від температури протікання процесу і визначено за формулою, діб⁻¹ [Д1']:

$$\mu = 0,013 \cdot T - 0,129, \quad (\text{Д.4})$$

де T – температура, °С.

$$\mu_{m/o} = 0,013 \cdot 33 - 0,129 = 0,3 \text{ діб}^{-1}.$$

Кількість тепла від спалювання отриманого об'єму біогазу обчислено за формулою, МДж/цикл [Д1']:

$$Q_{\text{цикл}} = L_{\text{мет.}} \cdot Q_i, \quad (\text{Д.5})$$

де $L_{\text{мет.}}$ – вихід метану, $\text{м}^3/\text{цикл}$;

Q_i – теплота згорання біогазу, 23 МДж/м^3 .

$$Q_{\text{цикл}} = 4928 \cdot 23 = 113344 \text{ МДж/цикл.}$$

Враховуючи, що об'єм сировини V , що подається у біохімічний реактор становить $28\,000 \text{ м}^3/\text{добу}$, то об'ємна витрата становитиме:

$$V_{\text{об.}} = \frac{28000}{86400} = 0,32 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Для подачі сировини у біохімічний реактор обрано стальну трубу діаметром $d = 300 \text{ мм}$, довжиною 50 м .

У такому випадку швидкість руху сировини становитиме:

$$w = \frac{4 \cdot V_{\text{об.}}}{\pi \cdot d^2} = \frac{4 \cdot 0,32}{3,14 \cdot 0,3^2} = 4,53 \text{ м/с} \quad (\text{Д.6})$$

Визначено число Рейнольдса Re при русі сировини [Д1']:

$$Re = \frac{w \cdot d}{\mu} \quad (\text{Д.7})$$

де μ – динамічний коефіцієнт в'язкості, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

$$Re = \frac{w \cdot d}{\mu} = \frac{4,53 \cdot 0,3}{9,81 \cdot 10^{-5}} = 13853.$$

Якщо $Re = 13853$, то маємо справу з турбулентним режимом руху сировини.

Коефіцієнт гідравлічного тертя визначено за формулою А. Д. Альтшуля [Д1']:

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{68}{Re} + \frac{\Delta_e}{d} \right)^{0,25} \quad (\text{Д.8})$$

де Δ_e – абсолютна шорсткість.

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{68}{Re} + \frac{\Delta_e}{d} \right)^{0,25} = 0,11 \cdot \left(\frac{68}{13853} + \frac{0,5}{300} \right)^{0,25} = 0,031$$

Визначено втрати напору по довжині трубопроводу h :

$$h = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{w^2}{2 \cdot g} = 0,031 \cdot \frac{50}{0,3} \cdot \frac{0,51^2}{2 \cdot 9,81} = 0,07 \text{ м} \quad (\text{Д.9})$$

Обчислено повні втрати напору у трубопроводі h_1 , вважаючи трубопровід гідравлічно довгим [Д1']:

$$h_1 = 1,2 \cdot h_l = 1,2 \cdot 0,07 = 0,084 \text{ м.} \quad (\text{Д.10})$$

Необхідний напір насоса з урахуванням підйому сировини при закачуванні у біохімічний реактор [Д1']:

$$H_1 = \Delta z + h_1 = 10 + 0,084 = 10,1 \text{ м.} \quad (\text{Д.11})$$

Визначено втрати тиску в трубопроводі [Д1']:

$$\Delta p = \rho_{\text{сировини}} \cdot g \cdot H_1 = 1200 \cdot 9,81 \cdot 10,1 = 118897 \text{ Па.} \quad (\text{Д.12})$$

Розраховано корисну потужність насоса для транспортування рідкого добрива N_{π} [Д1']:

$$N_{\pi} = \Delta p \cdot V_{\text{oc}} = 118897 \cdot 0,32 = 38047 \text{ Вт.} \quad (\text{Д.13})$$

Повна потужність N_o насоса з урахуванням робочого ККД [Д1']:

$$N_o = N_{\pi} / \eta = 38047 / 0,8 = 47558,75 \text{ Вт} = 47,5 \text{ кВт.}$$

Д1'.Кузьмин С.Н. Биоэнергетика: учебное пособие. Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2011. 80 с.

ДОДАТОК Е



АКТ

про випробування установки біологічної очистки

промислових та побутових стічних вод

(розробник: к.т.н., доцент Іванченко А.В.)

29.01.2015 р. в умовах правобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська було здійснено позитивне випробування установки біологічної очистки промислових та побутових стічних вод, схема якої наведена на рис. А.

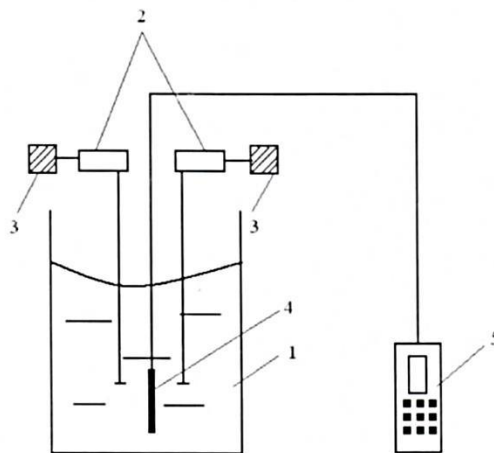


Рис. А. Схема установки біологічної очистки промислових та побутових стічних вод: 1 – біохімічний реактор; 2 – компресори для подачі повітря; 3 – електроживлення; 4 – датчик оксиметра; 5 – оксиметр sension™6 для вимірювання температури та концентрації розчинного кисню

Технічні характеристики установки: об'єм – 8 дм³; інтенсивність подачі повітря – 120 дм³/год; дрібнобульбашковий тип аерації.

Розробник

Іванченко А.В.



Укритий
секретар
Сорокіна Л.М.

ДОДАТОК Ж

ЗАТВЕРДЖЕНО:



Начальник дільниці НДФ
ПАТ «ДНІПРОАЗОТ»
Єрмакова І.В.

«29» червня 2016 р.

АКТ

**про випробування технології біологічного очищення промислових стічних вод
виробництва карбаміду**

29.06.2016 р. в умовах дільниці нітри-денітрифікації ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Кам'янське) за участю доцента кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Іванченко Анни Володимирівни проведено випробування технології біологічної очистки промислових стічних вод виробництва карбаміду в залежності від питомої витрати повітря, використовуючи 4 ідентичні лабораторні установки, що працюють у дрібнобульбашковому режимі аерації. Показником якості очищених стічних вод виробництва карбаміду є концентрація азоту амонійного. Якщо його вміст менший показника $0,7 \text{ мг/дм}^3$, то це свідчить про те, що процес нітрифікації завершено. Вихідний вміст азоту амонійного становив $16,75 \text{ мг/дм}^3$. Процес біологічної очистки стічних вод вели протягом 12-18 годин в залежності від інтенсивності подачі повітря, $\text{м}^3/\text{м}^3$: 1,4; 2,75; 4,15 та 5,5. Останній режим співпадає з промисловим. Протягом усього процесу біологічного очищення контролювали вміст азоту амонійного у стоках. Результати випробування технології біологічної очистки промислових стічних вод виробництва карбаміду в залежності від питомої витрати повітря занесено до таблиці.

Результати випробування технології біологічної очистки промислових стічних вод виробництва карбаміду в залежності від питомої витрати повітря

Питома витрата повітря, $\text{м}^3/\text{м}^3$	Залишковий вміст азоту амонійного, мг/дм^3	Тривалість біологічної очистки, год
1	2	3
1,4	8,76	3
	2,94	6
	2,22	10
	1,75	12
	0,68	18
2,75	8,25	3
	2,72	6
	2,00	12
	0,70	15

Згідно
оригіналу

Учасник
секретар
Сорокіна Л.М.

1	2	3
4,15	7,75	3
	2,58	6
	0,85	10
	0,32	13
5,5	9,00	3
	2,78	6
	0,76	10
	0,58	12

Встановлено, що оптимальним часом нітрифікації при питомій витраті повітря $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ є 18 годин; $2,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 15 годин; $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 13 годин і $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – 12 годин. Результати експериментів свідчать про те, що в умовах очисних споруд виробництва карбаміду існує реальна можливість скоротити інтенсивність подачі повітря на 25 %, економлячи таким чином витрати енергії на аерацію.

Завідувач кафедри ХТНР ДДТУ,
д.т.н., професор
Волошин М.Д.

М.Волошин

Доцент, к.т.н.
Іванченко А.В.

А.В.Іванченко

Провідний інженер
центральної лабораторії
Фішбейн О.О.

О.О.Фішбейн

Згідно
оригіналу



Головний
секретар
Сорокіна Л.М.

ДОДАТОК 3

ЗАТВЕРДЖЕНО

Начальник дільниці НДФ

ПАТ «ДНІПРОАЗОТ»

Срмакова І.В.

«27» липня 2016 р.



АКТ

про випробування технології коагуляційного вилучення зважених речовин з промислових стічних вод виробництва карбаміду

27 червня 2016 р. в умовах дільниці нітри-денітрифікації ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Кам'янське) за участю доцента кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Іванченко Анни Володимирівни проведено випробування технології коагуляційного вилучення зважених речовин з промислових стічних вод виробництва карбаміду. Для проведення випробувань використані наступні реагенти $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 . Початковий вміст зважених речовин складав 110 мг/дм^3 . Результати випробування технології коагуляційного вилучення зважених речовин з промислових стічних вод занесено до таблиці.

Результати випробування технології коагуляційного вилучення зважених речовин з промислових стічних вод

Реагент	Доза, мг/дм^3	Вміст зважених речовин, мг/дм^3 через	
		15 хвилин	30 хвилин
$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	20	90	52
	40	65	30
	60	28	6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20	98	64
	40	78	42
	60	62	24
AlCl_3	20	94	70
	40	72	36
	60	56	15

Встановлено, що найефективнішим реагентом для даного виду стоків є $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, оптимальна доза оксихлориду алюмінію – 60 мг/дм^3 , час обробки 30 хвилин. Даний коагулянт та підібрані технологічні параметри рекомендовано до впровадження в технології вилучення зважених речовин зі стічних вод виробництва карбаміду.

Завідувач кафедри ХТНР ДДТУ,

д.т.н., професор

Волошин М.Д.

Доцент, к.т.н.

Іванченко А.В.

Провідний інженер

центральної лабораторії

Фішбейн О.О.

Згідно
оригіналу

Господар
секретар
Серокіна Л.М.

ДОДАТОК К

ЗАТВЕРДЖЕНО
Головний інженер
ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»
Ю.О.Басій
14.09.2016 р.

Акт про проведення випробування очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини та флокулянту на установці БХО ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»

04 липня 2016 р. на ділянці з експлуатації установки БХО ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за участю аспірантів кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Слатонцева Д.О. і Дупенко О.О., доцента Іванченко А.В. проведено випробування методу глибокої очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини. Випробування проводилось на протязі 4 годин на модельній флотаційній установці з використанням зразків лужної бентонітової глини та катіонного флокулянту марки CW 3279. Випробування проводили при температурі фенольної стічної води 52 °С, початковому вмісті кам'яновугільної смоли 300 мг/дм³, різних дозах лужної бентонітової глини 80, 100 та 120 мг/дм³ та різних дозах катіонного флокулянту 3, 4 та 5 мг/дм³ відповідно. Реагенти вводили у флотаційну камеру модельної установки, а флокулянт через 1-2 хвилини з моменту додавання глини. Через 20 хвилин відбирали проби сфлотованої рідини для визначення залишкової концентрації кам'яновугільної смоли. Результати випробування представлені у таблиці.

Результати випробування методу глибокої очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли з використанням бентонітової глини

№	Доза бентонітової глини, мг/дм ³	Доза флокулянту, мг/дм ³	Вихідний вміст смоли, мг/дм ³	Залишковий вміст смоли, мг/дм ³	Ефективність очистки, %
1	80	3	300	38	87,3
2	100	3	300	28	90,7
3	120	3	300	30	90,0
4	80	4	300	31	89,7
5	100	4	300	14	95,3
6	120	4	300	26	91,3
7	80	5	300	40	86,7
8	100	5	300	16	94,6
9	120	5	300	23	92,3
10	0	0	300	45	85,0

Встановлено, що при реагентній флотації фенольної стічної води із застосуванням лужного бентоніту і катіонного флокулянту, спостерігається ефективна очистка від кам'яновугільної смоли. При цьому за оптимальних умов проведення процесу додержується нормативне значення концентрації смоли перед стадією біологічної очистки (ГДК не більше 25 мг/дм³). При безреагентній флотації має місце перевищення ГДК.

Процес очистки пояснюється тим, що у процесі реагентної флотації частинки бентонітової глини набухають і адсорбують на своїй поверхні кам'яновугільну смолу та

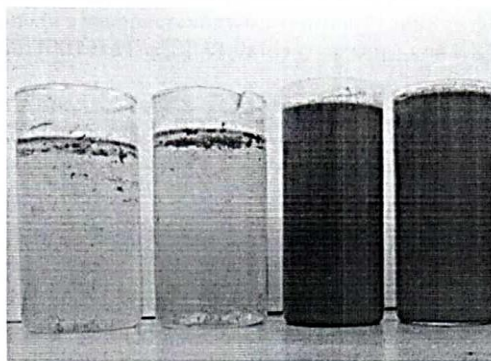
Згідно
оригіналу



Украсей
секретар
Сорокіна Л.М.

інші забруднення фенольних вод, об'єднуються полімерними містками флокулянту у більш крупні агрегати, при цьому утворена речовина спливає на поверхню рідини у вигляді флотошлему. Рекомендована доза лужної бентонітової глини – 100 мг/дм^3 , катіонного флокулянту – 4 мг/дм^3 . Експериментально показано, що таке співвідношення доз реагентів є найбільш доцільним з точки зору технічного ефекту та економічної доцільності.

Оброблена стічна вода характеризується низьким вмістом кам'яновугільної смоли – 14 мг/дм^3 , що сприяє інтенсифікації подальшої біологічної очистки. Також спостерігається помітне прояснення води, що зафіксовано на фото.



А

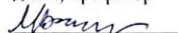
Б

Зовнішній вигляд проб стічної води після флотації з додаванням бентонітової глини та флокулянту (А), і вихідної фенольної води (Б)

Заступник головного інженера з технології-
начальник технічного відділу

 О.О. Шульга

Завідувач кафедри ХТНР ДДТУ,
д.т.н., професор

 М.Д. Волошин

Доцент, к.т.н.

 А.В. Іванченко

Аспірант

 Д.О. Єлатонцев

Аспірант

 О.О. Дупенко

Згідно
оригіналу



Учасник
секретар
Сорокіна Л.М.

ДОДАТОК Л

ЗАТВЕРДЖЕНО
Головний інженер
ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ»
Ю.О.Басій
«11» _____ 2016 р.

**Акт про проведення випробування комплексної очистки стічних вод
ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» від смолистих речовин та фенолів**

В період з 05 по 08 липня 2016 р. на ділянці з експлуатації установки БХО ПАТ «СВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» за участю доцента кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Іванченко А.В. і аспіранта кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Дупенко О.О. проведено випробування установок комплексної очистки стічних вод від смолистих речовин та фенолів.

Для виділення смолистих речовин використовували флотаційну установку (рис. А.), на якій провели серію випробувань реагентів $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(OH)_3Cl$ та $FeCl_3$ на ефективність очистки стічних вод смолистих речовин.

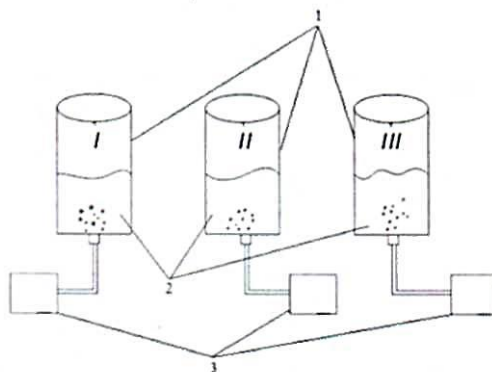


Рис. А. Схема установки обробки фенольної стічної води методом реагентної флотації:
I – реактори (I, II, III); 2 – фенольна стічна вода; 3 – компресори

Фенольну стічну воду поділили на 19 проб ємністю 1 дм³. Для проведення досліджень відбирали по 3 проби у кожен реактор додавали різні дози реагенту (мг/дм³): I – 30; II – 50; III – 70. Потім, за допомогою компресору, проводили аерацію води протягом 20 хвилин при інтенсивності подачі повітря 1 дм³/хв. Після цього відбирали з верхніх шарів реакторів по 50 см³ сфлотованої стічної води для визначення залишкової концентрації смолистих речовин. Ті ж операції проводили для кожного неорганічного електроліту. Останню пробу флотували без додавання реагентів. Початкова концентрація смолистих речовин у вихідній фенольній воді становила 217 мг/дм³. Результати випробування наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Ефективність очистки фенольних стічних вод методом реагентної флотації, %

Доза реагента, мг/дм ³	$FeCl_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$FeSO_4$	$Al_2(OH)_3Cl$	$AlCl_3$	$Al_2(SO_4)_3$	Безреагентна флотація	Нормативне значення
30	95,38	85,25	71,43	92,63	61,75	39,17	36,87	88,48
50	97,69	90,78	72,35	94,47	67,74	53,92	36,87	88,48
70	98,62	90,78	72,35	95,39	68,66	53,92	36,87	88,48

Згідно
оригіналу



Учасник
секретар
Сорокіна Л.М.

Встановлено, що найвищою ефективністю володіють залізовмісні коагулянти: сульфат феруму (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та хлорид феруму (III) FeCl_3 , а також оксихлорид алюмінію $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$. Оптимальна доза FeCl_3 та $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ складає 30 мг/дм^3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 50 мг/дм^3 . Інші реагенти не забезпечують потрібного ступеня очистки. Суттєвим недоліком використання залізовмісних коагулянтів є значне збільшення швидкості корозії сталевих апаратури у середовищі фенольних стічних вод, тому рекомендовано застосовувати у промислових умовах оксихлорид алюмінію $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$. Цей реагент володіє високою ефективністю в порівнянні з іншими коагулянтами, найменш корозійно активний, не викликає зниження pH та працює в широкому інтервалі значень температур.

Проведено випробування по визначенню впливу дози карбаміду на ефективність біологічного видлучення фенолів з виробничих стічних вод. Для випробування використовували 4 ідентичні лабораторні аеротенки (рис. Б).

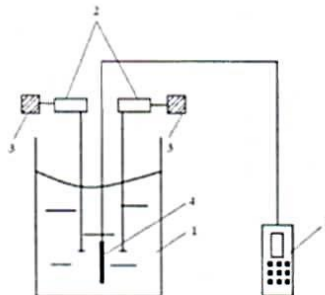


Рис. Б. Схема лабораторного аеротенку: 1 - біохімічний реактор; 2 - компресори для подачі повітря; 3 - електроживлення; 4 - датчик оксиметрії; 5 - оксиметр «Sension™6» для вимірювання температури та концентрації розчиненого кисню

Випробування проводили на протязі 4-х діб. Якість фенольної води, взятої для дослідження наступна: pH=7,3; феноли - 537 мг/дм^3 . В аеротенки було додано карбамід з розрахунку 0,1; 0,5 і 1,0 г реагенту на 1 дм^3 стічної води, один реактор залишили без дозування карбаміду (порівняння). Результати випробування наведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Вплив дози карбаміду на біоокислення фенолів початковою концентрацією 537 мг/дм^3

Доза карбаміду, г/дм ³	Концентрація фенолів, мг/дм ³				
	Тривалість процесу, год				
	0	24	48	72	96
порівняння	537	7,43	3,75	1,86	1,19
0,1	537	7,59	1,98	1,77	1,14
0,5	537	2,80	0,98	0,55	0,47
1,0	537	2,70	0,72	0,52	0,44

Встановлено, що зменшення концентрації фенолів з 537 мг/дм^3 до 1,98 і $0,72 \text{ мг/дм}^3$ відбулося протягом перших двох діб на відміну від проби порівняння – $3,75 \text{ мг/дм}^3$. Як видно з табл. 2, вже по закінченню перших діб, вміст фенолів з дозою карбаміду 0,5 і 1 г/дм^3 менше в 1,9 і 3,5 рази, ніж у пробі контролю. По закінченню 48 годин концентрація фенолів падає до значень менше 1 мг/дм^3 , тобто до гранично допустимих, тоді як у контролі і пробі з вмістом карбаміду $0,1 \text{ г/дм}^3$ наближається до 1 г/дм^3 на 4-ту добу. Враховуючи, що відмінності в швидкості окислення при концентраціях карбаміду 0,5 і 1 г/дм^3 не значні, можна рекомендувати дозу карбаміду в $0,5 \text{ г/дм}^3$ для застосування в промислових масштабах.

Заступник головного інженера з технології-
начальник технічного відділу

 О.О. Шульга

Завідувач кафедри ХТНР ДДТУ,

д.т.н., професор

 М.Д. Волошин

Доцент, к.т.н.

 А.В. Іванченко

Аспірант

 О.О. Дупенко

Згідно
оригіналу



Учасник
секретар
Сорокіна Л.М.

ДОДАТОК М

УЗГОДЖЕНО:

В.о. директора Єрастівської дослідної станції
ДУ Інститут зернових культур НААН України

Льоринєць Ф. А.

«9» липня 2018 р.

ЗАТВЕРДЖЕНО:

Директор ДУ Інститут зернових культур
НААН України

Черенков А. В.

«10» липня 2018 р.

АКТ

виробничої перевірки біомінеральних добрив,
одержаних к.т.н., доцентом кафедри хімічної технології неорганічних речовин
Дніпровського державного технічного університету
Іванченко Анною Володимирівною, здобувачем наукового ступеня доктора наук

В період з 20.04.18 р. по 06.07.18 р. в умовах Єрастівської дослідної станції Державної установи Інститут зернових культур Національної академії аграрних наук України проведені випробування біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г, одержаних к.т.н., доцентом кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету Іванченко Анною Володимирівною.

Біомінеральні добрива застосовувались шляхом внесення під передпосівну культивування перед сівбою ячменю ярого Сталкер та гороху Царевич, з послідуною заробкою їх у посівний шар ґрунту. Норма внесення кожного добрива складала 15 кг у фізичній вазі на 100 м². Досліди розміщували після попередника пшениця озима. Площа дослідних ділянок становила 100 м² у 3-х кратній повторності. Протягом зазначеного періоду здійснювались фенологічні спостереження; визначення біометричних та структурних показників продуктивності рослин; облік урожайності. Погодні умови у 2018 р. за зволоженням і температурою повітря були середньо сприятливими для схожості насіння, росту і розвитку рослин ячменю ярого сорту Сталкер та гороху сорту Царевич, які використовували в досліді.

У фазі трубкування ярого ячменю сорту Сталкер в досліді відібрані зразки рослин для виявлення впливу біомінеральних добрив на біометричні показники даної культури. Результати досліджень представлені в табл. 1.

Таблиця 1 - Біометричні показники рослин ячменю ярого сорту Сталкер залежно від застосування біомінеральних добрив (фаза виходу в трубку)

№ вар.	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість вузлових коренів, шт./росл.	Маса 1 абсолютно сухої рослини, г	Коефіцієнт кушення
1	контроль	41,5	2,6	1,7	1,5
2	А	44,1	3,8	2,3	1,8
3	Б	46,6	4,4	2,4	2,0
4	В	43,0	3,1	2,1	1,7
5	Г	42,5	3,1	2,0	1,6

Аналіз рослинних зразків показав, що висота рослин на ділянках, де вносили біомінеральні добрива була в середньому більшою на 1,0–5,1 см, порівняно з контрольним варіантом. Кращі результати одержано від внесення біомінерального добрива марки Б, де висота рослин була на 5,1 см, а маса однієї рослини – на 0,7 г більшою від аналогічної на контрольному варіанті.

Згідно
оригіналу



Учасник
секретар
Сорокіна Л. М.

При застосуванні цього добрива у рослин збільшувалось на 33,3 % кількість пагонів кущення та на 1,8 шт. на 1 рослину вузлових коренів, порівняно з контрольним варіантом. Інші біомінеральні добрива, які передані на випробування, також мали позитивний вплив (хоча й дещо менший) на ріст рослин ярого ячменю, порівняно з контрольним варіантом.

Аналіз структури урожайності ячменю ярого показав, що найбільший вплив на елементи продуктивності рослин мали біомінеральні добрива марки Б і А. Застосування ж добрива марки Б підвищувало висоту рослин на 6,3, а довжину колосу – на 2 см; марки А – відповідно на 4,8 і 0,8 см, порівняно з контролем (табл. 2).

Таблиця 2 - Елементи структури та врожайність зерна ячменю ярого сорту Сталкер залежно від використання біомінеральних добрив

№ вар.	Марка добрив	Висота рослин, см	Довжина колосу, см	Кількість зерен у колосі, шт.	Маса 1000 зерен, г	Коефіцієнт продуктивного кущення	Середня врожайність зерна, т/га
1	контроль	60,1	6,3	9,2	45,6	1,30	2,50
2	А	64,9	7,1	10,4	47,1	1,67	2,87
3	Б	66,4	8,3	10,8	47,6	1,70	2,91
4	В	63,1	6,6	9,7	46,7	1,51	2,76
5	Г	62,4	6,5	9,6	46,6	1,44	2,65

При цьому помітно збільшувалися й інші структурні показники. Добрива марок А та Б забезпечили також найвищу врожайність зерна – відповідно 2,91 та 2,87 т/га. Прибавка врожайності зерна, порівняно з контролем, склала відповідно 0,41 і 0,37 т/га.

Під час фази бутонізації гороху Царевич проведено відбір рослинних зразків з метою визначення впливу біомінеральних добрив на їх ріст та розвиток. Дані біометричних показників представлені в табл. 3.

Таблиця 3 - Біометричні показники рослин гороху сорту Царевич залежно від застосування біомінеральних добрив (фаза бутонізації)

№ вар.	Марка добрив	Висота рослин, см	Кількість бутонів на 1 рослині, шт.	Кількість листків на 1 рослині, шт.	Маса 1 абсолютно сухої рослини, г
1	контроль	41,1	5,2	12,2	7,74
2	А	45,4	8,5	14,0	9,49
3	Б	44,9	7,8	13,6	9,03
4	В	44,8	7,2	13,4	8,66
5	Г	44,5	6,9	13,3	8,24

Аналіз біометричних показників показав, що найбільший ефект, який відобразився на висоті рослин мало застосування біомінерального добрива марки А, так, порівняно з контролем приріст становив 4,3 см або 10,5 %. Використання добрива марки Б забезпечило приріст 3,8 см або 9,3 %. Габітус рослин у варіанті застосування біомінеральних добрив марок В та Г відрізнявся від контрольного варіанту відповідно – на 3,7 та 3,6 см. Структура та урожайність гороху сорту Царевич залежно від застосування біомінеральних добрив представлено у табл. 4.

Згідно
оригіналу



Украсей
секретар
Сорокіна Л. М.

Таблиця 4 - Елементи структури та врожайність зерна гороху сорту Царевич залежно від застосування біомінеральних добрив

№ вар.	Марка добрив	Висота рослин, см	К-сть бобів на 1 рослині, шт.	Маса 1000 насінин, г	Урожайність, т/га
1	контроль	57,2	2,5	223,3	2,31
2	А	61,4	2,8	226,2	2,60
3	Б	60,5	2,7	225,8	2,57
4	В	59,4	2,6	224,8	2,40
5	Г	58,4	2,6	224,3	2,36

Кількість бутонів – важливий показник продуктивності. Кількісний аналіз показав вплив біомінеральних добрив на формування генеративних органів у рослин гороху. Так найбільше бутонів на одній рослині відмічено при застосуванні добрива марки А та Б, як збільшували даний показник відповідно на 3,3 та 2,6 шт., добрива марок В та Г підвищували кількість бутонів на рослинах відповідно – на 2,0 та 1,7 штук.

Застосування вищезгаданих біомінеральних добрив також вплинуло на кількість листків, які сформувались на рослині в фазі бутонізації. Так, порівняно з контролем добрива залежно від марки збільшували облістяність рослин гороху на 9,0–14,8 %.

Маса рослин гороху при застосуванні добрив найінтенсивніше збільшувалась у варіанті із використанням добрива марки А, що порівняно з контролем становило 1,8 г або 22,6 %. Біомінеральні добрива марки Б підвищували абсолютно суху масу рослин на 16,7 %, а марки В та Г – відповідно на 11,9 та 6,5 %.

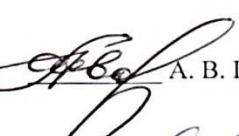
В ході аналізу структурних показників рослин гороху встановлено, що більший вплив на рослини мало застосування біомінерального добрива марки А. При цьому висота рослин у даному варіанті збільшувалась на 4,2 см, а маса 1000 зерен – майже на 3 г. Прибавка урожайності зерна при застосуванні добрива марки А склала 0,29 т/га. Використання інших марок біомінеральних добрив також сприяло підвищенню врожайності зерна гороху.

За результатами досліджень проведених у 2018 р. можна зробити наступні висновки.

1. Використання в технології вирощування ячменю ярого сорту Сталкер та гороху сорту Царевич біомінеральних добрив позитивно впливало на формування елементів структури врожайності. Найбільший вплив на рослини гороху сорту Царевич та ярого ячменю Сталкер, здійснювали біомінеральні добрива марок А та Б, що відображалось на всіх біометричних показниках цих культур. Добрива марок В та Г мали менш виражений вплив на розвиток рослин порівняно з контролем, проте й він був помітним.

4. Вищу врожайність зерна ячменю ярого сорту Сталкер у досліді одержано при використанні біомінеральних добрив марки Б – 2,91 т/га, а гороху сорту Царевич – марки А – 2,60 т/га. Прибавка урожайності зерна, порівняно з контролем склала відповідно – 0,41 і 0,29 т/га.

На підставі проведених випробувань, можна рекомендувати до використання біомінеральні добрива марки А, Б, В та Г для вирощування ранніх зернових та зернобобових культур.

Відповідальні за виробничу перевірку: к.т.н., доцент  А. В. Іванченко

Завідувач лабораторії агробіологічних ресурсів
ярих зернових і зернобобових культур ДУ ІЗК
д.с.-г.н., професор

 А. Д. Гирка

Згідно
згідно


Украсей
секретар
Сорокіна Л. М.

ДОДАТОК Н

СВІТЛИНИ З ВИРОБНИЧО-ПОЛЬОВИХ ВИПРОБУВАНЬ
БІОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ НА ЗЕРНОВИХ І ЗЕРНОВОБОБОВИХ
КУЛЬТУРАХ



Рис. Н.1 – Дослід з виявлення впливу біомінеральних добрив на поліпшення показників індивідуальної продуктивності, врожайності та якості зерна ярого ячменю



Рис. Н.2 – Дослід з виявлення впливу біомінеральних добрив на поліпшення показників індивідуальної продуктивності, врожайності та якості зерна гороху

ДОДАТОК П

ЗАТВЕРДЖЕНО

Перівний РТ
Перівний РТ



АКТ

про проведення випробування біомінеральних добрив для вирощування картоплі
 раннього сорту «Рів'сра»

В період з 18.04.2016 р. по 20.06.2016 р. в умовах *РТ «АгроРос» (Херсонська обл. с. Часівце)* проведені випробування біомінеральних добрив марки А, Б, В та Г, отриманих доцентом кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Іванченко Анною Володимирівною для вирощування картоплі раннього сорту «Рів'сра». В ході випробування у відкритому ґрунті 18.04.2016 року посаджено у 5 рядків по 5 картоплин з розрахунку 0,05 г добрива на 1 рослину. Вплив добавки біомінеральних добрив на урожайність картоплі по закінченню випробування 20.06.2016 р. представлено в таблиці.

Вплив добавки біомінеральних добрив на урожайність картоплі раннього сорту «Рів'сра»

Проби з добривом марки	Урожайність картоплі, кг/рослини					Урожайність з п'яти рослин, кг	Середня маса картоплі з рослини, кг
	1	2	3	4	5		
А	1,050	1,120	1,078	1,115	1,125	5,488	1,098
Б	1,002	1,056	1,064	1,092	1,064	5,278	1,056
В	0,856	0,872	0,894	0,846	0,890	4,358	0,872
Г	0,946	0,910	0,938	0,922	0,968	4,684	0,937
Без додавання добрива (контрольна проба)	0,715	0,722	0,734	0,752	0,748	3,671	0,720

В ході випробування встановлено, що при використанні біомінеральних добрив марки А та Б спостерігається найвищий показник урожайності 5,488 та 5,278 кг з 5 рослин відповідно, натомість проби без додавання добрив показали найнижче значення урожайності 3,671 кг з 5 рослин. Добрива марок В та Г в порівнянні з контрольною пробом теж виявилися ефективними.

Таким чином, отримані добрива суттєво збільшують урожайність і їх можна рекомендувати для використання під овочеві культури.

Згідно з результатами дослідження



Григор'єв
 секретар
Серошкіна Л. М.

ДОДАТОК Р

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор ДДТУ

О.М. Коробочка

« 10 » 2018 р.

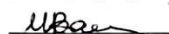
АКТ

**про використання у навчальному процесі
Дніпровського державного технічного університету
результатів досліджень та розробок, одержаних
при виконанні докторської дисертаційної роботи
Іванченко Анни Володимирівни**

Результати дисертаційної роботи Іванченко Анни Володимирівни на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – «Технологія неорганічних речовин», впроваджені у навчальний процес на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету при підготовці здобувачів першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Зокрема, в лекційних курсах вивчаються теми, основний зміст яких міститься у дисертаційній роботі Іванченко А.В.:

- «Ресурсоощадні технології одержання біомінеральних добрив з N,P,K,Са-вмісних відходів»; «Інтенсифікація технології одержання біомінеральних добрив та біогазу у реакторі анаеробного зброджування» при викладанні дисципліни «Енерго- і ресурсозберігаючі технології неорганічних виробництв»;
- «Нові енергозберігаючі технології переробки рідких відходів виробництва азотних добрив: карбаміду та амоній сульфату», «Технологія вилучення смолистих та завислих речовин з промислових рідких відходів» під час викладання дисципліни «Технологія питної та технічної води».

Начальник навчального відділу

 А. О. Добрик
Завідувач кафедри хімічної
технології неорганічних речовин
д.т.н., професор
 М. Д. Волошин
Згідно
оригіналу

Учасник
секретар
Сорокіна Л. М.

ЗАТВЕРДЖЕНО
Ректор ДДТУ

О.М. Коробочка
« 10 » 02070 2018 р.

АКТ

про використання у навчальному процесі Дніпровського державного технічного університету результатів досліджень та розробок, одержаних при виконанні докторської дисертаційної роботи Іванченко Анни Володимирівни

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Іванченко Анни Володимирівни на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – «Технологія неорганічних речовин», впроваджені у навчальний процес на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету при підготовці здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Зокрема, розроблені у дисертаційній роботі Іванченко А.В.:

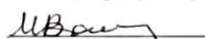
- лабораторна установка переробки N,P,K,Са-вмісних відходів, застосовується під час проведення лабораторного практикуму дисципліни «Енерго- і ресурсозберігаючі технології неорганічних виробництв» (Тема 5 – Енерго- і ресурсозберігаючі технології одержання біомінеральних добрив з вторинної сировини);

- лабораторна установка реагентно-адсорбційної переробки рідких відходів, використовується у лабораторному практикумі дисципліни «Загальна хімічна технологія» (Тема 5 – Переробка рідких міських та промислових відходів методом коагуляції; Тема 6 – Суть адсорбційного методу переробки рідких відходів).

Начальник навчального відділу

 Л. О. Добрик

Завідувач кафедри хімічної
технології неорганічних речовин
д.т.н., професор

 М. Д. Волошин

Згідно
оригіналу


Учасник
секретар
Сорокіна Л.М.



СЕРТИФІКАТ

Видано Іванченко Анні Володимирівні

Цей сертифікат засвідчує успішне виконання
у 2016 році науково-дослідного проекту за
Грантом Президента України

Заступник Міністра
освіти і науки України



М.В. Стріха

Директор Державного фонду
фундаментальних досліджень



Б.В. Гриньов

Згідно
оригіналу



Учасник
секретар
Сорокіна Л. М.

ДОДАТОК Т

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Василенко І.А., Чупринов Є.В., **Іванченко А.В.**, Скиба М.І., Воробйова В.І., Галиш В.В. Зелені технології у промисловості: монографія. Дніпро: Акцент ПП, 2019. 366 с.
2. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Макаренченко Н.П. Енерготехнологія одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод, курячого посліду та шламу хімводопідготовки. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць*. 2011. № 31. С. 141–148.
3. **Іванченко А.В.**, Фішбейн О.О., Волошин М.Д. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ «ДніпроАзот». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. – 2012. № 1 (18). С. 195–197.
4. Власян С.В., Волошин М.Д., Шестозуб А.Б., **Іванченко А.В.** Дослідження можливості застосування шламу кальцієвої селітри для очищення міської стічної води від фосфатів. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2012. № 39. С. 174–179.
5. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Криворот М.А., Волошин М.Д. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 1 (18). С. 195–197.
6. **Іванченко А.В.** Утилізація рідких відходів виробництва аміаку. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 2 (18). С. 188–192.

7. **Іванченко А.В.** Шляхи утилізації осадів стічних вод виробництва карбаміду. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2015. № 1 (26). С. 273–276.

8. **Іванченко А.В.,** Єлатонцев Д.О., Волошин М.Д., Дупенко О.О. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2015. №1(45). С. 158–163. **DOI 10.15276/opu.1.45.2015.26 PІНЦ, Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

9. **Іванченко А.В.,** Дупенко О.А., Жарова О.В., Пиданова С.С. Усовершенствование технологии биологической очистки сточных вод коксохимического предприятия с использованием химических добавок. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2015. № 2 (27). С. 178–182.

10. **Іванченко А.В.,** Дупенко О.А., Волошин Н.Д. Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод коксохимического предприятия. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 1 (16). С. 50–58.

11. Белянська О.Р., **Іванченко А.В.,** Волошин М.Д. Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2015. № 3/6 (75) 2015. С. 43–47. **DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42137 Scopus**

12. **Іванченко А.В.,** Белянська О.Р. Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. *Збірник наукових праць*. 2015. № 30 (1139). С. 39–45. **Ulrich's periodicals directory**

13. **Іванченко А.В.,** Єлатонцев Д.О. Дослідження технології вилучення зважених речовин з міських та промислових стічних вод методом коагуляції.

Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). 2016. № 1(28). С. 169–173.

14. **Ivanchenko A.V.** Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products. *Pratsi Odes'kyi Politechnichnyi Universytet*. 2015. № 3(47). P. 126–132. DOI 10.15276/opu.3.47.2015.18 ПІНЦ, **Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

15. Klymenko I.V., Yelatontsev D.A., **Ivanchenko A.V.**, Dypenko O.A., Voloshin N.D. Developing of effective technology of the phenolic wastewater. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3, No 10 (81). P. 29–34. DOI 10.15587/1729-4061.2016.72410 Scopus

16. **Ivanchenko A.V.**, Yelatontsev D.O. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production. *Pratsi Odes'kyi Politechnichnyi Universytet*. 2016. №3 (50). P. 62–68. DOI 10.15276/opu.3.50.2016.11 ПІНЦ, **Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

17. Клименко І.В., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Нове конструкційне рішення проблеми удосконалення апаратів біологічного очищення стічних вод *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2016. № 1(8). С. 66–72.

18. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Крюковська О.А. Дослідження та математичний опис впливу температури на кінетику вилучення фосфатів і зважених речовин зі стічних вод. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*). 2016. № 2/(97). С. 70–75. **Ulrich's Web Global Serials Directory, Index Copernicus, Polish Scholarly Bibliography, Infobase Index, Inspec, Open Academic Journals Index**

19. **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження та розробка ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з добавкою опалого листя. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2016. № 2(28). С. 131–136.

20. **Іванченко А.В.** Інтенсифікація технології одержання біомінерального добрива з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. 2017. № 1(30). С. 169–173.

21. **Іванченко А.В.**, Пінчук Д.В., Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2017. № 6. С. 15–20. **Index Copernicus**

22. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Зінченко І.В. Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2018. № 1(22) С. 37–48. DOI: <https://doi.org/10.20535/2218-93002322018144958> **Ulrih's Periodicals Directory, Index Copernicus, РИНЦ**

23. **Іванченко А.В.**, Гром А.А., Судакова Д.О. Використання молочної сироватки в технології одержання біомінеральних добрив з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. 2018. № 1(32). С. 119–127. DOI **10.31319/2519-2884.32.2018.178 Academic Resource Index (Researchbib)**

24. **Іванченко А.В.**, Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Гарнага Є.В. Дослідження технології адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. (технічні науки)*. 2018. Том 29 (68), Ч. 2, № 5. С. 151–155.

25. Єлатонцев Д.О., Супрунчук В.І., **Іванченко А.В.** Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва. *Питання хімії і хімічної технології*. 2018. № 6. С. 113–119. DOI: **10.32434/0321-4095-2018-121-6-113-119 Scopus**

26. **Іванченко А.В.**, Судакова Д.О., Гром А.А., Крюковська О.А. Дослідження процесу одержання біогазу з рослинної сировини та його вплив на організм людини. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. 2019. Том 30 (69), Ч. 2, № 1. С. 36–40. **Index Copernicus**

27. **Іванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини.

Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2019. №2. С. 27–34. **Index Copernicus, РИНЦ**

28. **Іванченко А.В.** Дослідження процесу одержання кальцинованої соди з відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. 2019. Т. 30 (69) Ч. 2 № 4. С. 55–60. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.4-2/09> **Index Copernicus**

29. **Іванченко А.В.**, Волошин Н.Д., Гуляев В.М. Разработка эффективных методов улучшения качества биологической очистки сточных вод химических предприятий г. Днепропетровска. *Экология ЦЧО РФ*. 2013. № 1–2 (30–31). С. 66–71. **Закордонне видання**

30. **Іванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів та смолистих речовин з промислових рідких відходів коксохімічного підприємства методом адсорбції. *Екологічна безпека. Науковий журнал*. 2018. № 2/(26). С. 32–38. DOI: 10.30929/2073-5057.2018.2.32-38 **Ulrich's Web Global Serials Directory, Index Copernicus, Infobase Index, Open Academic Journals Index, Google Scholar, CiteFactor**

31. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Чіркова Г.П. Визначення умов зневоднення надлишкового активного мулу при використанні диспергатора. *Хімічна технологія: наука та виробництво: 2011 рік*: матеріали I Всеукр. наук.-техн. конф., 7–9 лист. 2011 рік. Шостка, 2011. С. 42.

32. **Іванченко А.В.**, Очеретнюк О. Р., Волошин М.Д. Перспективні та екологічно орієнтовані технології очистки стічних вод. *Стратегія качества в промышленности и образовании*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: Варна, 2012. Т. 2. С. 69–71.

33. **Іванченко А.В.**, Богданова Н.М. Дослідження процесу видалення фосфатів з міської стічної води із використанням шламу виробництва кальцієвої селітри. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 256.

34. **Іванченко А.В.**, Клименко І.В. Перспективні методи вилучення фосфатів з міських стічних вод при підвищеному їх вмісті. *Хімія та хімічні*

технології. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 230.

35. **Іванченко А.В.**, Хабера К.В. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 230.

36. **Іванченко А.В.**, Макарова Т.М., Очеретнюк О.Р. Дослідження процесу анаеробного зброджування осадів стічних вод та опалого листя з одержанням органо-мінерального добрива та біогазу. *Хімія та хімічні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 227.

37. **Іванченко А.В.**, Клименко І.В., Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива із осадів стічних вод та верхнього шару лісового ґрунту. *Хімічні проблеми сьогодення : 2013 рік*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 118.

38. Хабера К.В., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення : 2013 рік*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 130.

39. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Спосіб біологічного очищення міських стічних вод. *Актуальні питання сучасної хімії: 2013 рік*: матеріали XI Всеукр. наук.-практ. конф., 3–5 черв. 2013 р. Дніпропетровськ, 2013. С. 25.

40. **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Клименко І.В., Левченко М.О. Удосконалення технології біологічної очистки міських стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 98–103.

41. Дупенко О.А., Волошин Н.Д., **Іванченко А.В.** Анализ состояния использования биохимически очищенных сточных вод в оборотном водоснабжении. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без*

екологічних проблем: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 91–93.

42. Хабера К.В., Клименко І.В., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива та біогазу на основі осадів стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 214–216.

43. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Хабера К.В. Дослідження ефективності циклічного процесу біологічної очистки стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 1. С. 110–213.

44. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження технології очистки стічних вод виробництва карбаміду (на прикладі ПАТ «ДніпроАзот», м. Дніпродзержинськ). *Хімічні технології*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 20–21 берез. 2014 р., Дніпропетровськ. С. 21.

45. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Волошин М.Д. Оптимізація біохімічної установки очистки води на ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Проблеми гідрології, гідрохімії, гідро екології: 2014 рік*: матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф., 20–22 трав. 2014 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2014. С. 92–93.

46. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесу реагентної очистки стічних вод від фосфатів. *Неділя еколога-2015* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 92–93.

47. **Іванченко А.В.**, Белянська О.Р. Розробка енергозберігаючої технології отримання комплексного добрива та біогазу з осадів міських стічних вод. *Неділя еколога-2015* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 102–103.

48. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Випробування суміщеного аеротенка-відстійника в технології біологічного очищення стічних

вод. *Неділя еколога-2015*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 136.

49. Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Нельга А.В. Регенерація ґрунтів та утилізація осаdів на міських очисних спорудах. *Неділя еколога-2015*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015 р. С. 171–172.

50. **Іванченко А.В.** Аналіз якості органо-мінерального добрива на основі осаdів міських стічних вод. *Актуальні питання сучасної хімії: 2015 рік*: матеріали XIII Всеукр. наук.-практ. конф., 19–21 трав. 2015 р. Дніпропетровськ: Середняк Т. К., 2015. С. 65.

51. **Іванченко А.В.**, Даєва К.М. Дослідження процесу підготовки води для технологічних процесів. *Наукова Україна: 2015 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП., 2015. С. 263.

52. Дика Н.Ю., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з органічних відходів. *Наукова Україна: 2015 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 262.

53. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Белянська О.Р., Зінченко І.В. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва при використанні диспергованого активного мулу. *Екологія. Людина. Суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2015. С. 94.

54. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення зважених речовин зі стічних вод методом коагуляції. *Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження*: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 145.

55. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Біологічне очищення стічних вод з підвищеною дозою активного мулу. *Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження*: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2015. С. 147.

56. **Іванченко А.В.** Ресурсозберігаючі технології отримання органомінеральних добрив з відходів. *Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: РВВ ДДАЕУ, 2015. С. 249–250.

57. **Іванченко А.В.,** Дупенко О.О., Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва. *Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг*: зб. матеріалів доп. учасн. I Міжнар. наук.-практ. конф. Львів: ЗУКЦ, 2015. С. 85–87.

58. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.,** Іващенко К.В. Кінетичні закономірності процесу осадження зважених речовин з міських стічних вод із використанням хлоридів Fe та Al. *Science and Scientists*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: GlobalNauka, 2015. С. 200–202.

59. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.,** Зінченко І.В. Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації. *Наукова Україна: 2016 рік*: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 трав. 2016 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. С. 296–300.

60. Єлатонцев Д. О., **Іванченко А.В.,** Дупенко. О.О. Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел. *Хімія та хімічна технологія*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2016. С. 193.

61. Дупенко О. О., **Іванченко А.В.,** Волошин М.Д. Дослідження впливу хімічних реагентів на біологічну очистку стічних вод коксохімічного виробництва. *Хімія та хімічна технологія*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2016. С. 197.

62. **Іванченко А.В.,** Зубань Ю.О., Єлатонцев Д.О. Застосування коагулянтів в технології біомінеральних добрив. *Наукова Україна: 2016 рік*: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 травня 2016 р. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. С. 300–302.

63. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. С. 97–100.

64. Дупенко О.А., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу очистки стічних вод коксохімічного виробництва від смол та масел методом коагуляції. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. С. 84–86.

65. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.** Шляхи утилізації шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення*: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 200.

66. **Іванченко А.В.**, Пінчук Д.В. Застосування сорбентів в технологіях отримання біомінеральних добрив та водопідготовки. *Хімічні проблеми сьогодення*: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 216.

67. Зінченко І.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації. *Хімічні проблеми сьогодення*: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 83.

68. Пінчук Д.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях водопідготовки. *Хімія та сучасні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 45.

69. Зінченко І.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Застосування оксихлориду алюмінію в поєднанні з флокулянтном для вилучення смолистих речовин з фенольних стічних вод методом реагентної флотації. *Хімія та сучасні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 118–119.

70. **Іванченко А.В.**, Гошовська Л.В., Назаренко О.В., Данельська А.С. Застосування природних адсорбентів в технології вилучення фосфатів з міських стічних вод. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2017. С. 117–119.

71. Гром А.А., Судакова Д.О., **Іванченко А.В.** Перспективи одержання біомінерального добрива з відходів цукрового виробництва. *Майбутній науковець-2017*: матеріали VIII Всеукр. наук.-практ. конф., 1 груд. 2017 р. Северодонецьк: Східноукр. нац.ун-т ім. В. Даля, 2017. С. 90–91.

72. Судакова Д.О., Гром А.А., **Іванченко А.В.** Одержання біомінерального з відходів цукрового виробництва з додаванням ферментативної добавки. *Технологія – 2018*: зб. матеріалів доп. учасн. XXI Міжнар. наук.-практ. конф. Северодонецьк: Східноукр. нац.ун-т ім. В. Даля, 2018. С. 82–83.

73. **Іванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів із промислових рідких середовищ. *Наукова думка сучасності і майбутнього*: зб. матеріалів доп. учасн. XXII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2018. С. 16–17.

74. **Іванченко А.В.**, Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Хавікова К.Є., Шутовська К.О. Дослідження процесу вилучення фенолів, фосфатів та нітратів зі стічних вод. *Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Влоцлавек: Польща, 2018 р. С. 121–125.

75. **Іванченко А.В.**, Гром А.А., Судакова Д.О. Дослідження процесу одержання модифікованого добрива із золи соняшникового лушпиння та розчину амоній сульфату. *Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку: 2018 рік*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 2018 р. Переяслав-Хмельницький, 2018. С. 487–489.

76. Хавікова К.Є., **Іванченко А.В.** Обґрунтування екологічно безпечного методу переробки фенольних стічних вод. *Актуальні проблеми сучасної хімії*:

2019 рік: матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф., 24 травн. 2019 р. Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2019. С. 218–222.

77. Спосіб біохімічної очистки стічних вод : пат. 55649 Україна : МПК C02F3/02 / **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2010 05380; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

78. Спосіб біологічної очистки міських та промислових стічних вод : пат. 55648 Україна : МПК C02F3/02 / Багно О.О., Пікінер А.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** № у 20105372; Заявл. 05.05.2010; Опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

79. Пристрій для біологічної очистки стічних вод : пат. 54128 Україна : МПК C02F3/12 / Пікінер А.В., Багно О.О., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** № у 20105493; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.

80. Спосіб доочистки стічних вод від сполук фосфору : пат. 60792 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2010 15403; заявл. 20.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

81. Спосіб одержання органо-мінеральних добрив та біогазу з органічних відходів : пат. 66960 Україна : МПК C02F11/04 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2011 08350; заявл. 04.07.2011; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2

82. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів : пат. 74350 Україна : МПК C02F1/00 / **Іванченко А.В.**, Шестозуб А.Б., Волошин М.Д., Очеретнюк О.Р. № у 2012 04284; Заявл. 06.04.2012; Опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20.

83. Спосіб очистки стічних вод від сполук фосфору : пат. 75630 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Корогодін С.Ю. № у 2012 0931; заявл. 15.05.2012; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 23.

84. Спосіб енергозберігаючої біологічної очистки міських та промислових стічних вод : пат. 88869 Україна : МПК C02F3/02 / **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2013 09202; заявл. 22.07.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

85. Аеротенк глибокої очистки стічних вод : пат. 90313 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Клименко І.В. / № у 2013 12865; заявл. 04.11.2013; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10.

86. Керований сифон : пат. 102294 Україна : МПК F04F 10/00 / Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2015 03661; Заявл. 17.04.2015; Опубл. 26.10.2015, Бюл. № 20.

87. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли : пат. 111944 Україна : МПК C02F 1/24 / Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2016 05987; Заявл. 02.06.2016; Опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22.

88. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод : Пат. 113790 Україна : МПК C02F 3/12 / Єлатонцев Д.О., Дупенко О.О., Піданова С.С., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2016 09179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3.

89. Спосіб глибокої доочистки стічних вод від фосфатів та завислих речовин: пат. 116645 Україна : МПК C02F 1/52; C02F 1/58 / **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О., Артеменко Л.О. № у 2016 13373; Заявл. 26.12.2016; Опубл. 25.05.2017, бюл. № 10.

90. Спосіб одержання рідкого біомінерального добрива з відходів : пат. 129380 Україна : МПК C02/F 3/02/ **Іванченко А.В.** № у 201805304; заявл. 14.05.2018; опубл. 25.10.2018, бюл. № 20.