

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Медичний факультет
Кафедра хімії та фармації

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ
СИРОВИНИ ФОСФОГІПСУ В НАПРЯМКУ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

Виконала: здобувачка 2 курсу, 06-242-м групи

Спеціальності 102 Хімія

Освітньо-професійної програми Хімія

Лупашко Валерія Анатоліївна

Керівник: доктор хімічних наук, професор

Близнюк Валерій Миколайович

Рецензент: кандидатка технічних наук, доцентка

кафедри хімічних технологій, експертизи та безпеки

харчових продуктів Херсонського національного

технічного університету

Венгер Олена Олексіївна

Івано-Франківськ, 2024

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ФОСФОГІПС ЯК ВТОРИННА СИРОВИННА ТЕХНОГЕНОГО ПОХОДЖЕННЯ.....	8
1.1. Загальна характеристика фосфогіпсу.....	8
1.2. Техногенна небезпека процесів накопичення та видалення відвалів фосфогіпсу в сучасній вітчизняній практиці.....	13
1.3. Основні напрямки використання фосфогіпсу та альтернативні шляхи його утилізації в світовому масштабі.....	19
РОЗДІЛ 2. СУЧАСНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ФОСФОГІПСУ.....	24
2.1. Методи переробки вторинної сировини фосфогіпсу.....	24
2.1.1. Термічний метод переробки фосфогіпсу з утворенням сульфатної кислоти та вапна.....	26
2.1.2. Електротермічний метод переробки фосфогіпсу з утворенням сульфатної кислоти та силікатного матеріалу.....	28
2.1.3. Фізико-хімічний метод переробки фосфогіпсу з утворенням амоній сульфату та кальцій карбонату	32
2.2. Порівняльний аналіз сучасних методів переробки вторинної сировини фосфогіпсу.....	34
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ З ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ФОСФОГІПСУ В НАПРЯМКУ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ.....	38
3.1. Зелена хімія як інноваційна технологія у створенні нових екологічно чистих продуктів.....	38
3.2. Аналіз інноваційних екологічно безпечних технологій переробки фосфогіпсу в галузі розвитку концепції зеленої хімії.....	41
ВИСНОВКИ.....	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	52

ДОДАТКИ.....	62
ДОДАТОК А. Роль основних компонентів фосфогіпсу в життєдіяльності мікроорганізмів.....	63
ДОДАТОК Б. Фотографічний матеріал – масиви відвалів фосфогіпсу в Україні.....	64
ДОДАТОК В. Особливості сукцесійних змін на поверхні субстрату відвалу фосфогіпсу.....	66

ВСТУП

Актуальність теми. Питання переробки та утилізації хімічних відходів, на сьогодні досі залишається актуальним та до кінця не вирішеним, зокрема гостро постає питання переробки вторинної сировини фосфогіпсу на сучасному виробництві. За даними Міністерства охорони довкілля щорічно на території України накопичується близько 90 млн тонн, найбільша концентрація відходів фосфогіпсу зафіксовано у Сумській області, що складає близько 14 млн тонн. У результаті такого накопичення фосфогіпсу утворилися відвали висотою до 15 метрів, що потребує негайного впровадження інноваційних технологій, щодо їх утилізації, які повинні вкладатися в рамки діючої технологічної системи із захисту довкілля.

Фосфогіпс відносять до четвертого класу небезпеки (тобто вважається малонебезпечним), саме тому його можна переробляти, але відсоток утилізації в нашій країні досить малий. З кожним роком все більше площ займають техногенні масиви відходів фосфогіпсу, що негативно впливає на навколишнє середовище. Свіжі відвали є найсильнішим забрудником довкілля так як через низькі значення рН відбувається міграція токсичних сполук в ґрунти, природні води та рослинну продукцію. Енергоефективність та маловитратність сучасного виробництва залежить від раціональності обрання технологічних рішень щодо переробки та утилізації фосфогіпсу [1, с. 66].

Питання утилізації та переробки фосфогіпсу є важливою технологічною проблемою сьогодення, розв'язання якої забезпечить ефективний розвиток будівельної галузі та розширить діяльність інших галузей промисловості. На основі аналізу патентів із переробки та утилізації фосфогіпсу в нашій країні виділені наступні напрямки: використання в якості добавки до дорожнього покриття; використання в якості добрив; використання в якості будівельних матеріалів; у якості

регулятора процесу затвердження цементної суміші. Серед основних методів переробки варто виділити: метод конверсії фосфогіпсу поташем; термічний спосіб переробки фосфогіпсу (основні продукти реакції сульфатна кислота / вапно); електротермічний метод переробки (основні продукти сульфатна кислота / силікатні матеріали); термохімічний спосіб перетворення з отриманням цементу, вапна, елементарної сірки; іонообмінний спосіб розкладу фосфогіпсу та конверсія фосфогіпсу карбонатом амонію з утворенням кальцій карбонату та амоній сульфату. Згідно із запропонованими способами переробки фосфогіпсу значно зменшується концентрація його накопичення, що в свою чергу зменшує рівень техногенного навантаження на довкілля [2, с. 123].

Проблема масштабного накопичення фосфогіпсу та його переробка є актуальним завданням сьогодення, вирішення якого сприятиме зменшенню рівня техногенного навантаження на довкілля. Що зумовило вибір теми нашого дослідження: «Інноваційні технології переробки вторинної сировини фосфогіпсу в напрямку зеленої хімії».

Над проблемою переробки та утилізації фосфогіпсу працювали наступні науковці та вчені, а саме: Вінниченко В. І. & Супряга Н. М. [25], Гумницький Я. [26], Донцова Т. А. [37], Маланчук З. Р. [15], Новосад П. В. [23], Пляцук Л. Д. [19], Яхненко О. М. [56], Черниш Є. Ю. [35].

Зв'язок роботи з науковими темами, програмами та планами. Робота виконувалася у відповідності до науково-дослідної роботи кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету за темою: «Аналітичні дослідження та сучасні ресурсозберігаючі та екологічні чисті процеси та технології».

Мета дослідження: зменшення рівня техногенного навантаження на навколишнє середовище шляхом можливостей інноваційних методів переробки вторинної сировини фосфогіпсу, що входять в рамки технологічних систем захисту довкілля.

Завдання дослідження:

1. Здійснити огляд загальної характеристики фосфогіпсу.
2. Здійснити аналіз сучасної вітчизняної практики із питання виявлення основних технологічних небезпек у процесах видалення та накопичення відвалів фосфогіпсу.
3. Описати основні напрямки використання фосфогіпсу та альтернативні шляхи його утилізації в світовому масштабі.
4. Розглянути сучасні методи переробки фосфогіпсу.
5. Підібрати найбільш екологічно безпечні технології утилізації вторинної сировини фосфогіпсу в напрямку розвитку концепції зеленої хімії.
6. Виявити доцільність використання інноваційних технологій у переробці фосфогіпсу в напрямку розвитку концепції зеленої хімії.

Об'єкт дослідження: фосфогіпс, процеси його переробки.

Предмет дослідження: інноваційні технології переробки вторинної сировини фосфогіпсу в напрямку зеленої хімії.

Методи дослідження: метод аналізу та узагальнення навчально-методичної літератури із обраної проблематики дослідження; синтез; дедукція; системний підхід; метод порівняння; метод абстрагування; методи теоретичного аналізу біохімічних процесів з проблеми утилізації та переробки відходів фосфогіпсу; графічна обробка результатів дослідження у вигляді таблиць, діаграм та схем.

Новизна отриманих результатів: набуло подальшого розвитку питання пошуку та впровадження інноваційних методів переробки вторинної сировини фосфогіпсу в рамках дії технологічної системи захисту довкілля.

Практичне значення отриманих результатів. Результати дослідження можуть бути використані здобувачами спеціальності 102 Хімія в освітньому процесі закладів вищої освіти при вивченні

дисциплін «Екологічна хімія», «Фізико-хімічні методи дослідження», «Сучасні інструментальні методи аналізу».

Апробація результатів дослідження. Оpubліковано наукову тезу в електронній збірці матеріалів «CURRENT TRENDS IN SCIENTIFIC RESEARCH DEVELOPMENT» за темою: «Екологічно безпечні методи переробки вторинної сировини фосфогіпсу на сучасному виробництві» [56, с. 74-82].

Структура роботи. Робота складається з вступної частини, трьох розділів з підрозділами, висновків, списку використаних джерел та додатків. Основний обсяг кваліфікаційної роботи без додатків складає 51 сторінку.

РОЗДІЛ 1

ФОСФОГІПС ЯК ВТОРИННА СИРОВИННА ТЕХНОГЕНОГО ПОХОДЖЕННЯ

1.1. Загальна характеристика фосфогіпсу

Фосфогіпс є техногенним відходом у виробництві фосфатних добрив та ЕФК. Проблема з фосфогіпсом полягає у наступному: (а) можливість накопичення у великих об'ємах, які займають великі території; (б) фосфогіпс має неоднорідний склад, що значно ускладнює його процес переробки (або утилізації); (в) фосфогіпс у своєму складі має токсичні речовини, зокрема мова іде про важкі метали.

Хімічний склад фосфогіпсу залежить від його способу отримання, а якість його досліджується за вмістом в ньому фосфатної кислоти. Від мінерального складу фосфогіпсу залежить його швидкість розкладання. Даний показник визначає вміст нерозкладеної форми P_2O_5 в фосфогіпсі. Фосфат у невеликій кількості входить у тверду фазу, де відбувається заміщення іонів HPO_4^{2-} на іони SO_4^{2-} тому що обидва кристали мають дві однакові кристалічні решітки та відносяться до одної просторової групи. Кількість заміщених груп залежить від концентрації фосфатної та сульфатної кислот у процесі отримання ЕФК [1, с. 70] .

Фосфогіпс характеризується відносно високою енергоємністю, низьким рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. У складі фосфогіпсу присутній кристалогідрат солі кальцій сульфату, масова частка якого складає приблизно 92 - 98 %, тобто основу фосфогіпсу складає гіпс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, який використовують для отримання гіпсових в'язучих будівельних матеріалів, зокрема мова йде про сухі будівельні суміші. Фосфогіпс містить у своєму складі у великій кількості важкі метали, а саме мова йде про такі металічні елементи як: Купрум, Цинк, Кобальт, Хром, Нікель, Стронцій тощо, також фосфогіпс

містить у собі кошовні рідкоземельні елементи. Приблизно з однієї тони фосфогіпсу можна отримати до чотирьох кілограм солі цезій (цезій хлориду) та приблизно сім кілограм солі лантану (лантан хлорид). Фосфогіпс, що утворюється в межах нашої країни менш радіоактивний, аніж фосфогіпс утворений за межами нашого кордону [2, с. 123]. Порівняльний аналіз подано в таблиці (табл. 1.1) – Радіоактивність фосфогіпсу в Україні та світі.

Таблиця 1.1

Радіоактивність фосфогіпсу та його відходів в Україні та світі

Матеріал	Країна	Питома активність Бк/кг			Радіоактивність Бк/кг
		<i>Радій – Торій – Калій</i>			
Фосфогіпс	Україна	33	14	51	54,5-56,9
	США	1500	7	-	1509
	Німеччина	600	5	110	616
	Польща	740	-	-	740
	Англія	800	20	70	832

**складено автором на основі результатів Українського науково-дослідного центру радіаційної медицини [3]*

Фосфогіпс – це дрібний білий кристалічний порошок, густина якого складає 2,2 – 2,4 г/см³. Питома поверхня фосфогіпсу складає у середньому приблизно 3800 см²/г. Насипна густина залежить від його фракційного складу та вологості [3, с. 44].

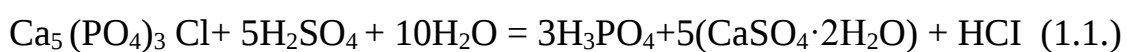
Середньостатистичні показники хімічного складу фосфогіпсу (див. табл. 1.2.) [4]

Таблиця 1.2

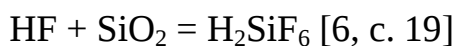
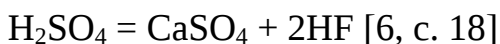
Основний склад фосфогіпсу

Речовина	Вміст основних компонентів (%)						Радіоактивність фосфогіпсу Бк/кг
	Гіпс	P ₂ O ₅	Розчинні фосфати	Розчинні фториди	Заг. F	Вологість %	
Фосфогіпс	93,5	1,12	1,10	0,30	0,40	58	54,5

Ступінь вологості фосфогіпсу переважно коливається в межах від 30 до 58 %, він залежить від роботи вакуум-фільтра. Структура фосфогіпсу: неупорядкована та мономінеральна. Має досить спеціальний запах. У висушеному вигляді представляє собою дрібнодисперсні кристали. ГДК (гранично допустима концентрація) фосфогіпсу у воді повинна становити не більше ніж 0,3 м/м³, присмак стає відчутним при концентрації близько 0,25 м/м³. Фосфогіпс отримують у виробництві фосфатної кислоти у процесі обробки апатитної руди сірчаною кислотою за наступною реакцією [5, с. 99]:



Найпоширеніший метод який використовують в Україні у виробництві фосфатної кислоти – дигідратний метод, оскільки даний метод не потребує високих температур, що робить метод більш стабільним у порівнянні із іншими методами. Утворений фосфогіпс за даним методом містить багато домішок: фосфати та фториди. Неконтрольований процес між SiO₂ та F призводить до надлишкового утворення фтору у вигляді HF та CaF₂, що значно збільшує вміст Фтору в утворенні фосфогіпсу [6, с. 17]. Загальний механізм утворення фосфогіпсу із надлишковим вмістом F:



За цим методом більша частина фтору перетворюється на фторсаліцилову кислоту, частина переходить у газову фазу, а частина фтору, що залишилася зазвичай переходить у твердий відхід (фосфогіпс). На тону апатитового концентрату обробленого кислотою утворюється до 6 тонн фосфогіпсу.

Під час використання сірчаноокислого методу на 1 тонну H₃PO₄ утворюється приблизно до 6 тон фосфогіпсу [7].

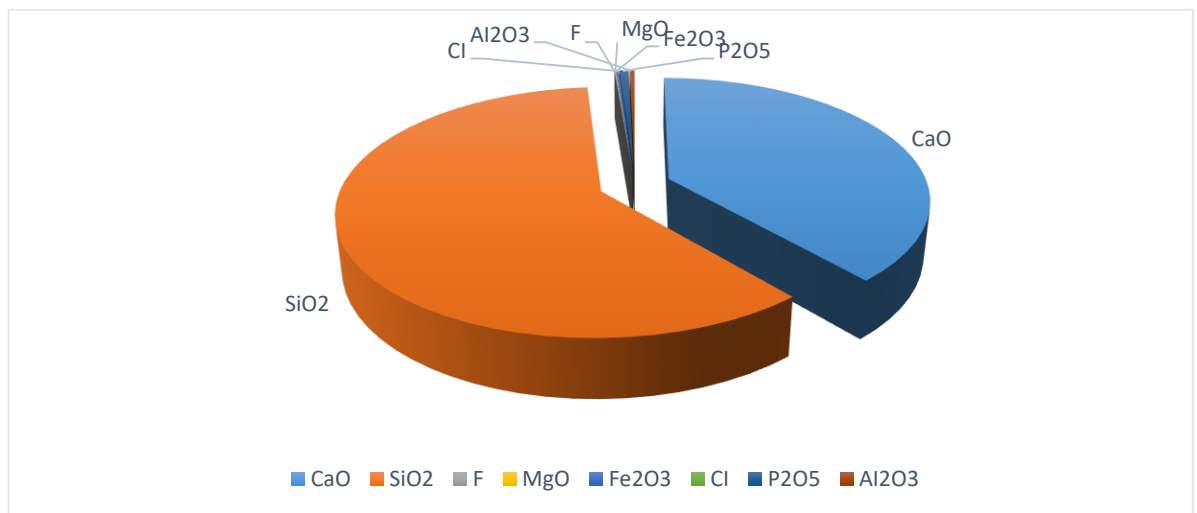
Фосфогіпс у своєму складі містить домішки органічних та неорганічних сполук, які адсорбовані на поверхні кристалів та вбудовані у кристалічні ґратки. До складу фосфогіпсу входять також радіоактивні та рідкоземельні елементи, їх вміст коливається та залежить від виду фосфатної сировини, нижче зазначимо середні показники хімічного вмісту фосфогіпсу в залежності від виду фосфатної сировини, яку активно використовують у виробництві фосфатної кислоти та фосфатних добрив на прикладі найпоширеніших руд – південноафриканський апатит, марроканський, флоридський та новополтавський фосфорити (див. табл. 1.3.) [4, 6, 7]

Таблиця 1.3.

Основний склад фосфогіпсу у різних видах сировини

Формули	Південноафриканський	Марроканський	Флоридський	Новополтавський
<i>Основні речовини (%):</i>				
P ₂ O ₅	36,8	33,7	34,7	33,8-40,6
CaO	52	50	49,8	50-52
SiO ₂	2,6	2	3,7	-
F	2,5	4	3,1	2,1-2,7
AlO ₂	0,2	0,4	1,1	-
CO ₂	3,5	4,5	3,1	1,6-8
MgO	1,1	0,3	0,3	0,4-0,8
Fe ₂ O ₃	0,3	0,2	1,1	0,2
Na ₂ O	0,1	0,7	0,5	0,1
<i>Радіоактивні та рідкоземельні метали (мг/кг):</i>				
Cd	1,3	15	9	-
Hg	0,1	0,1	0,02	0,1
Cr	1	200	60	1
As	13	13	11	-
Zn	6	400	70	-
Cu	102	40	13	-
U ₂ O ₈	134	185	101	-

Фосфати магматичного походження (південноафриканський апатит) містить рідкоземельних металів набагато більше ніж фосфати осадового походження (флоридський, новополтавський та марроканський фосфати). Родовища апатитових руд, які знаходяться на території нашої країни активно вивчаються та потребують значних інвестицій для їх видобутку, середньостатистичний хімічний склад фосфогіпсу у складі апатитових руд на території України має наступний вигляд (діаграма 1.1.) [6, с. 16]: CaO – 30-42 %; SO₃ – 44-52%; ; MgO – 0,003%; Al₂O₃ – 0,3-5,0%; Fe₂O₃ – 0,2-2,0%; F – 0, 1-1,0%; P₂O₅ – 1-4 %; H₂O – 25-40%



Діаграма 1.1. Хімічний склад апатитових руд на території України

Зазвичай фосфогіпс містить у собі велику кількість домішок, а саме мова йде про: сполуки хлору та фтору; важкі метали; рідкоземельні метали; велику кількість кислотних залишків тощо. Всі ці домішки, а також велика кількість залишкових фосфатів може нанести великої шкоди навколишньому середовищу – підземним та поверхневим водам, ґрунтам та атмосфері. Забруднення навколишнього середовищу спричинене такими факторами: (а) у атмосферу потрапляють небезпечні газоподібні сполуки, що здатні із парою води утворювати кислоти; (б) спостерігається значне забруднення стічних вод на території вітчизняних виробництв речовинами, що утворюються у ході технологічного процесу – найнебезпечнішим є відходи фосфогіпсу [7].

1.2. Техногенна небезпека процесів накопичення та видалення відвалів фосфогіпсу в сучасній вітчизняній практиці

Фосфогіпс відносять до багатотоннажного відходу хімічної промисловості, який утворюється унаслідок виробництва фосфатної кислоти. В залежності від виду вторинної сировини, що використовують для отримання фосфатних добрив та ЕФК розрізняють апатитовий та фосфоритовий фосфогіпс. Вміст домішок залежить від мінерального складу фосфогіпсу, методів його отримання та наявності нової апаратури. За класом небезпечності його відносять до категорії – малонебезпечний, що відповідає четвертому класу безпеки.

Основна кількість утвореного фосфогіпсу видаляється у відвали, шламосховища, при цьому варто зазначити, що транспортування туди фосфогіпсу, його нейтралізація потребує великих капіталовкладень та експлуатаційних витрат. При обранні способу видалення та складування фосфогіпсу у відвали варто враховувати ряд певних умов [8, с. 110]:

- Потужність виробництва та кількість утвореного фосфогіпсу;
- Місце розташування виробничого цеху та шламосховища;
- Наявність територій для складування фосфогіпсу;
- Кліматичні умови;
- Геологічні та гідрогеологічні умови на майданчику складування фосфогіпсу.

Під полігони складування фосфогіпсу виділяють значні території, які у майбутньому підлягають значним трансформаціям внаслідок чого порушується функціонування едафотопу та змінюється естетичний вигляд навколишнього ландшафту. Тобто полігони з відвалами фосфогіпсу забруднюють та деформують навколишнє середовища, а саме: забруднюють навколишнє середовища техногенними речовинами; впливають на процес приземних потоків повітря, які підвищують або

зменшують стан вологості фосфогіпсу; змінюється склад підземних та ґрунтових вод; розпочинаються ерозійні процеси поверхневих ґрунтів.

Відвали фосфогіпсу негативно впливають на навколишнє середовища (рис. 1.1), а саме відбувається [9, с. 18]:

- Забруднюють гідросферу шляхом надходження у водні об'єкти кислотних стоків;
- Забруднення ґрунтового та геологічного середовища – забруднення ґрунтів відбувається за рахунок надходження забруднюючих речовин з відвалів фосфогіпсу;
- Атмосферне забруднення – у повітря з поверхні відвалів фосфогіпсу потрапляють небезпечні тверді (сполуки фтору та фосфору).



Рис. 1.1. Негативний вплив на навколишнє середовища

Вітчизняна практика зберігання фосфогіпсу дозволяє виділити два основні способи складання фосфогіпсу [10, с. 135]:

- Складування фосфогіпсу у наземні відвали – підприємствами завчасно готуються спеціальні рови (ями) і які потім спускаються стічні води, це дозволяє значно зменшити техногенне навантаження на навколишнє середовища.
- Складування також проводять у спеціальні ставки-відстійники – фосфогіпс у вигляді суспензії закачують у спеціальні ставки далі там відбувається процес відстоюється, після цього отримані

води можна використовувати повторно у процесі виробництва фосфатних добрив.

Вітчизняні підприємства використовують механічну багатоланкову систему видалення фосфогіпсу з подальшим складуванням, проте такі системи є досить громіздкі та ненадійні в експлуатації. Також досить активно вітчизняні підприємства використовують канатні дороги в поєднанні з стрічковими конвеєрами, проте і цей метод має ряд недоліків та характеризується великими труднощами експлуатації, що пов'язують із великим обсягом ремонтних робіт.

Найоптимальнішим методом у процесах видалення та складування фосфогіпсу є гідротранспорт. Він здійснюється за двома основними напрямками: проміжна фільтрація із наступним сухим складуванням; гідроскладування у спеціальні шламонакопичувачі. Проте варто зазначити, що методи складування на сьогодні не є раціональними з економічно-екологічного погляду, тому варто в практику сучасних виробництв вводити інноваційні методи утилізації [9, с. 36].

Актуальність питання утилізації пояснюється наступними факторами [11, с. 22]:

- безконтрольне зберігання на територіях вітчизняних підприємств, що значно погіршує санітарний стан навколишнього середовища.
- великі матеріальні затрати на перевезення та зберігання фосфогіпсу на відкритих територіях;
- забруднення великих площ відведених територій (тобто це сприятиме нераціональному використанні земельних ділянок).

Здійснено аналіз літературних та патентних досліджень, у відповідності до яких виділені основні напрямки утилізації фосфогіпсу у практиці вітчизняних підприємств (рис. 1.2.) [10, с. 136]:



У будівельній галузі фосфогіпс можна використовувати для виробництва будівельних матеріалів, а саме [10, с. 137]:

- добавка до гіпсових сумішей;
- вторсировина для виробництва цегли, панелей та блоків;
- добавка у виготовленні теплоізоляційних матеріалів;
- добавка у виготовленні цементної суміші;
- наповнювач для виготовлення дорожніх покриттів;

Схема виробництва будівельних матеріалів (рис. 1.3):



Рис. 1.3. Схема виробництва в'язких будівельних матеріалів

Серед основних сфер використання фосфогіпсу у сучасних галузях промисловості [12, с. 95]: ефективний наповнювач у виробництві паперу та паперових виробів, пластмас та лаків; основний елемент у процесі виробництва сульфатної кислоти та її добрив.

Проводячи хімічну обробку фосфогіпсу досягають позитивних економічних та екологічних ефектів. Екологічний ефект дозволяє значно зменшити процес забруднення навколишнього середовища небезпечними речовинами (мова йде про сполуки Фосфору, Сульфуру, Флуору). Економічний ж ефект полягатиме у: зменшенні витрат на транспортування; підготовку промислового майданчику для відвалів з фосфогіпсу; зменшення витрати на зберігання відповідно до санітарно-

гігієнічних вимог; забезпечить додатковим очищенням від домішок (P_2O_5 , F) [13, с. 152].

Фосфогіпс є гарним добривом, який містить у собі кальцій, сірку та фосфор, що підвищує урожай. Проте фосфогіпс володіє підвищеною кислотністю та має вкрай незадовільні фізико-хімічні властивості. Саме тому його майже не використовують у процесі меліорації у вигляді, в якому він знаходиться на полігоні. Фосфогіпс потребує попередньої підготовки, а вже потім його можна використовувати у сільському господарстві. Доцільність його використання залежить від вмісту діючої речовини, технічних характеристик та вартості модифікатора.

Фосфогіпс може бути використаний у технологіях захисту навколишнього середовища, а саме [14, с. 157]:

- у якості джерела із мікроорганізмами, які використовуються при розкладу органічних відходів;
- у якості субстрату, що входить до складу біофільтрів, які використовують для очистки вихідних газів;
- як добавка у органічних добрив.

В рамках вивчення проблеми утилізації фосфогіпсу здійснено аналіз патентної бази України. Результати представлені у таблиці (1.4) [15, 16, 17, 18, 19, 21]:

Таблиця 1.4

Патентна база України

Назва патенту	Загальна характеристика
<i>Будівельна галузь:</i>	
Перетворення фосфогіпсу в гіпсове в'язуче	Перший етап: фосфогіпс промивають розчином триетаноламіну, далі нагрівають при температурі 120 - 170 C ⁰ . Останній етап: до отриманої речовини додають 2 % розчин етіленвінілацетату.
Виготовлення штучного гіпсового каменю із фосфогіпсу	Механізм отримання: фосфогіпс нейтралізують негашеним вапном та додають мінеральну добавку – цеоліт.

Продовження таблиці 1.4

	Даним метод можна отримувати портландцемент та ряд в'язучих неорганічних речовин. Перевага: вирішення проблеми видалення відходів фосфогіпсу.
<i>Сільське господарство</i>	
Утворення фосфогіпсової суміш для меліорації	Суміш містить: 30 % дефакту, 30 % гною рогатої худоби та 40 % фосфогіпсу. Ефективне добриво для хімічної меліорації ґрунтів, що підвищує родючість ґрунтів.
Переробка фосфогіпсу у добриво	Фосфогіпс взаємодіє із карбонатом амонію внаслідок чого утворюється сульфат амонію та карбонатний залишок. Далі фільтрують та випалюють сульфат амонію з метою отримання гранульованої форми добрива.
<i>Хімічна галузь:</i>	
Виробництво вибухової речовини «Амоніт Ф-5»	Виробництво вибухівки. Перевага методу: виробництво запобіжної речовини 4 класу безпеки та переробка фосфогіпсу.
<i>Технологія захисту довкілля</i>	
Виробництво гранульованого носія, що містять іммобілізовані мікроорганізми	Отримання іммобілізованих мікроорганізмів в гранулах, які використовуватимуться у агресивному середовищі.
Виробництво гіпробетону	Механізм: подрібнений фосфогіпс нагрівають до отримання гіпсового в'язучого, далі зв'язують із вапняним молоком та нафтошлему з отриманням гіпсобетону.

Дослідивши питання складування та видалення фосфогіпсу, можна сформулювати висновок про те, що методи складування є менш прийнятними, ніж сучасні методи переробки фосфогіпсу. Існує величезна кількість методів утилізації фосфогіпсу, які варто впроваджувати у практику вітчизняних підприємств, а саме: будівельна та хімічна галузь; біотехнології із захисту навколишнього середовища;

галузь сільського господарства. Найперспективнішим напрямком переробки фосфогіпсу є його використання у будівельній галузі, а якщо аналізувати із економічної точки зору то фосфогіпс краще за все використовувати в сільському господарству [20].

1.3. Основні напрямки використання фосфогіпсу та альтернативні шляхи його утилізації в світовому масштабі

Серед основних напрямків використання та переробки фосфогіпсу варто виділити [13, с. 159]:

- використання фосфогіпсу у якості добрива;
- використання фосфогіпсу у якості добавки у виробництві дорожніх покриттів;
- використання фосфогіпсу у якості мінералізуючої добавки при обпалюванні цементного клінкера;
- використання фосфогіпсу у якості регулятора у процесі затвердіння цементної суміші;
- під час використання методу конверсії;
- для отримання сульфатної кислоти, вапна та цементу;
- для отримання сульфатних добрив та сульфатів K^+ , Na^+ та NH_4^+ ;
- конверсія фосфогіпсу карбонатом амонію / амоніаком та вуглекислим газом з утворенням $(NH_4)_2SO_4$ та $CaCO_3$.

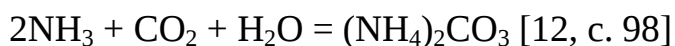
Найпростішим та дешевим способом утилізації фосфогіпсу є скидання його в ріки та моря, такий метод утилізації практикують у наступних країнах: Англія, Франція, Нідерланди, Португалія. Причому у Португалії та Нідерландах у водоймища скидають всі 100 % отриманого фосфогіпсу. Проте в останні роки з мірою підвищення вимог до охорони навколишнього середовища використовують сухі способи зберігання фосфогіпсу, хоча його транспортування та зберігання потребує значних

капіталовкладень. Майже до 20 % йде на експлуатаційні витрати пов'язанні із збереженням фосфогіпсу від середньої собівартості переробки сировини. Всі країни Західної Європи та США для виробництва фосфатного добрива використовують фосфатну кислоту із підвищеним рівнем радіоактивності, що спричинили значні труднощі з його зберіганням [22, с. 257].

У світі працюють лише дві потужні лінії виробництва сульфатної кислоти із вторсировини (фосфогіпс): підприємство «Хеми-Линц А. Г.» [22] (Австралія) (виробляє понад 80 тисяч тонн моногідрату); підприємство «Федмис» [22] (Південно-Африканська Республіка) виробляє понад 100 тисяч тонн моногідрату. Основним методом переробки фосфогіпсу на даних заводах є – термохімічний метод.

Недоліки методу: дороговартісний метод, що потребує новітнього устаткування для розкладу фосфогіпсу; отримання низького вмісту Сульфуру у кислоті; досить енергоємний процес.

Ще одним методом який практикується у країнах Європи та США є метод утилізації фосфогіпсу за допомоги аніонного обміну в реакції сульфатної кислоти з калій сульфату, проте утворюється інший відхід виробництва – хлористий кальцій, захоронення якого утворює так зване «біле море», що завдає великої школи довкіллю. Даним методом отримують кальцій карбонат та амоній сульфат. Хімізм методу представлений нижче:



Технологічний процес складається із багатьох стадій. Головна - розклад фосфогіпсу [12, с. 98].

Найпоширенішими та інноваційними методами утилізації фосфогіпсу, які використовуються в країнах Європи та США вважаються методи із виготовлення будівельних матеріалів та

фізикохімічний метод переробки (безвідходний метод переробки фосфогіпсу).

Метод переробки фосфогіпсу у будівельні матеріали активно використовується в країнах Китаю та Японії. Наприклад: в Японії, де переробляється майже 100 % фосфогіпсу, 70 % з нього використовується для виробництва будівельних матеріалів, так як саме будівельна промисловість потребує найбільше сировини, а використання фосфогіпсових відходів у виготовленні будівельних матеріалів дозволить зменшити витрати первинної сировини, поряд з цим знизить витрати на розробку та утримання полігонів для зберігання фосфогіпсу [23, с. 276].

Ще одним методом переробки фосфогіпсу є метод газорідкофазної конверсії гіпсу водним розчином аміаком та вуглекислим газом. Хімізм методу:



Метод досить ефективний так як всі нерозчинні фосфорні сполуки, а також оксиди трьохвалентних металів переходять у твердий стан карбону кальцію. Розчинну форму P_2O_5 з розчину сульфату амонію відокремлюють методами фільтрування або центрифугування. Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ отримують концентрований (38-40 %). Розмір отриманих частинок CaCO_3 складає 30-40 мкм, який використовують у будівельній промисловості та сільському господарстві. Фізикохімічний метод переробки фосфогіпсу є ефективним методом, який окрім переробки фосфогіпсу дозволяє одночасно зв'язувати парниковий газ – діоксид вуглецю та зменшувати його викиди в атмосферу.

В країнах Європи фосфогіпс використовують переважно у виробництві цементних сумішей. У таких країнах, як: США, Іспанія, Франція та Греція у будівельній галузі. Процес отримання сульфатної кислоти та цементу здійснюється лише у Польщі та Австрії. Найбільше переробляє фосфогіпсу Японія, тому що вона не має власних запасів

гіпсу. На підприємствах США практикують чотири основні методи поводження із фосфогіпсом [20]:

- скидання в океан;
- засипка в гірські кар'єри;
- сухе та мокре укладання;

У роботі підприємств Канади близько 15 років вивчається та впроваджується метод «світового рівня», який заснований: «.. на введення невеликої кількості плодового ґрунту у нативний фосфогіпс та вирощування на ньому різних сільськогосподарських рослин» [22, с. 260]. Метод є інноваційним, його використання на підприємствах із виробництва фосфатної кислоти та фосфатних добрив призведе до кращого розвитку рослин та знизить негативний рівень фосфогіпсу на навколишнє середовища, а також істотно підвищить економічний ефект. Переробка фосфогіпсу та використання його у сільському господарстві у якості добрива зменшить кількість шкідливих компонентів та переведе їх у демобільний стан [22, с. 258].

Відвали фосфогіпсу небезпечні для навколишнього середовища, так як вони спричиняють забруднення водного середовища (процес вилуговування небезпечних компонентів фосфогіпсу – сполук фтору та фосфору в процесі зберігання на відкритих майданчиках; а також забруднення літосфери – ґрунт насичується техногенними речовинами (важкі метали). Досліджено, що традиційні методи складування фосфогіпсу не є ефективними та раціональними у порівнянні із існуючими інноваційними методами утилізації.

Виявлено, що у світовій спільноті практикують різні інноваційні, більш екологічно безпечні методи переробки відвалів фосфогіпсу у найрізноманітніших сферах: будівельна промисловість; сільському господарстві; хімічній промисловості та біотехнології у захисті навколишнього середовища. Переважаючим напрямком переробки фосфогіпсу є будівельна сфера та сфера сільського господарства, що має

найбільш економічно та екологічно вигідні ефекти процесу переробки фосфогіпсу. Актуальність використання зумовлена наступними факторами: введення у практику малоенергоємних технологій, що передбачатимуть використання фосфогіпсу у натуральному стані; максимальне споживати усіх об'ємів відходів фосфогіпсу; швидший розвиток рослин та мінімальний негативний вплив фосфогіпсу на навколишнє середовища.

РОЗДІЛ 2

СУЧАСНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ФОСФОГІПСУ

2.1. Методи переробки вторинної сировини фосфогіпсу

На сьогодні існує безліч методів переробки фосфогіпсу, які мають ряд власних особливостей, що зумовлюють їх переваги та недоліки. Більш детально розглянемо деякі з них [24, с. 68]:

- Метод переробки фосфогіпсу на мінеральні добрива за допомоги розчину амонійкарбонату з якого далі випаровують кристалічний амоній сульфат. Карбонатний осад який утворився використовують для отримання аміачних добрив. Основним недоліком є те, що отримання амоній сульфату є енергетично затратним процесом.

- Метод переробки фосфогіпсу в добрива, що ґрунтується на приготуванні розчину амоній карбонату – конверсія фосфогіпсу розчином амоній карбонату – випаровування до отримання кристалічного амоній сульфату – змішування із амонійною селітрою – гранулювання та сушіння суміші. За цим методом отримують сульфатно-вапняно-амонійну селітру із різним співвідношенням солей $[\text{NH}_4\text{NO}_3]:[\text{CaCO}_3]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$.

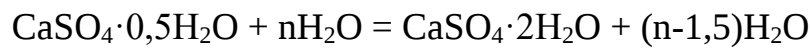
- Метод амонізації, яким отримують такі добрива як: амоній сульфат, кальцій карбонату. При подальшій переробці цих речовин за температури 340-380 °C отримують карбон (VI) оксид, кальцій хлорид та амоніак. Обидва шляхи є перспективними, що дозволяє зменшити вплив відходів на навколишнє середовища.

- Метод переробки, який базується на виробництві сульфатної кислоти та її подальшій переробці. Основні хімічні реагенти: розчин кальцій оксиду; розчин амоній гідроксиду, розчин кальцій гідроксид.

Отриманий осад фільтрують та виводять із процесу. Метод переробки фосфогіпсу вважається ефективним в отриманні цінних продуктів.

Фосфогіпс також використовують у виробництві композиційних продуктів, які здатні при контакті з водою утворювати так звані «камнеподібні сурогати» [25, с. 106]. Також фосфогіпс використовують для виробництва гіпсових мас, при цьому до нього додають різноманітні армуючі матеріали, хімічні добавки.

Ангідритові матеріали отримують шляхом випалювання напівгідратвмісної сировини із додаванням добавок – каталізатори твердіння ангідриду. Хімізм процесу:



Загальна технологічна схема переробки фосфогіпсу на будівельні матеріали (рис. 2.1) [25, с. 106]:

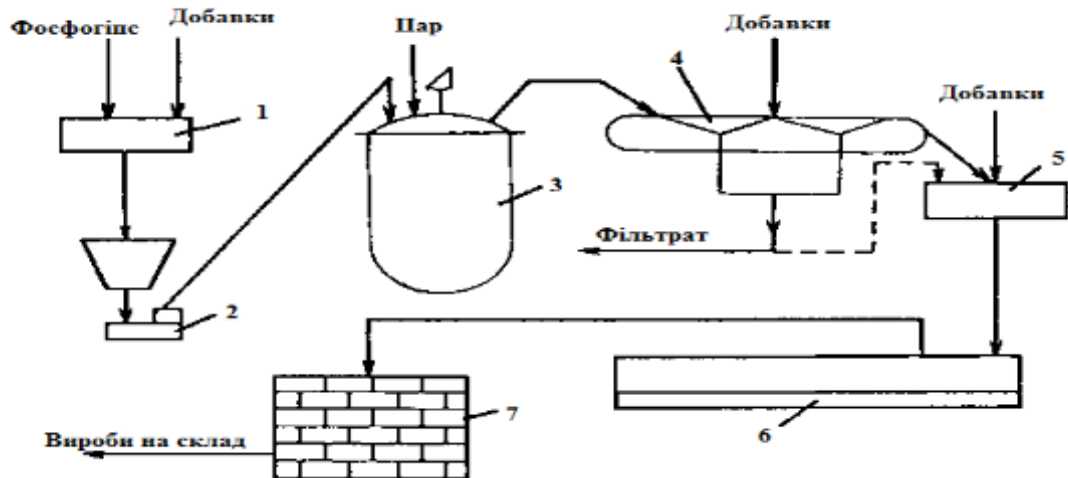


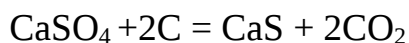
Рис. 2.1. Загальна технологічна схема переробки відвалів фосфогіпсу на будівельні матеріали

1 – «агрегат для модифікації фосфогіпсу» [25]; 2 – «насос» [25]; 3 – «автоклав безперервної дії» [25]; 4 – «фільтр» [25]; 5 – «змішувально-активуючий агрегат» [25]; 6 – «машина для формування виробів» [25]; 7 – «готові вироби» [25].

Повна гідратація напівгідрату триває до декількох годин, ангідриду – до кількох діб, іноді мова йде про місяці. Саме тому потрібно уміти створювати відповідні умови для повної гідратації, що сприятиме підвищенню середньої щільності виробів та їх стійкості до води. Обов'язково варто при виготовленні в'язучих речовин звернути увагу на умови перебігу реакцій, що повинні попереджувати утворення в системі твердого кальцій гідросульфоалюмінату (загальна формула: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$).

До основних методів переробки та утилізації фосфогіпсу віднесемо: конверсія фосфогіпсу поташем; термічний спосіб переробки з отриманням сульфатної кислоти та вапна; електротермічний спосіб переробки з отриманням сульфатної кислоти та силікатних матеріалів; термохімічний спосіб перетворення з отриманням цементу, вапна, елементарної сірки; іонообмінний спосіб розкладу фосфогіпсу та конверсія фосфогіпсу карбонатом амонію з утворенням кальцій карбонату та амоній сульфату [24, с. 74].

2.1.1. Термічний метод переробки фосфогіпсу з утворенням сульфатної кислоти та вапна. Отримання сульфатної кислоти та вапна ґрунтується на реакції термохімічного розкладання в обпалювальній печі, що обертається, де кальцій сульфат вступає у взаємодію з відновником (у якості відновника використовують чадний газ, або кокс). Процес є ендотермічним, який проходить у дві основні стадії. На першій стадії відбувається часткове відновлення кальцій сульфату до кальцію сульфіді. Умови: висока температура (близько 900°C).



На другій стадії кальцій сульфід взаємодіє із залишеними кількостями кальцій сульфату за досить високої температури (приблизно 1200°C). Хімізм процесу:



Загальний хімізм реакції можемо описати так:



Утворений кальцій оксид при високій температурі (1400 °C) вступає у взаємодію із оксидами алюмінію та силіцію, за участі відновників утворює цементний клінкер. Кількість тепла яка потрібна печі забезпечується спалюванням твердого (вугільного пилу), рідкого та газоподібного палива. У печі на постійній основі потрібно підтримувати невеликий надлишок кисню з метою уникнення утворення S, H₂S, CS₂. Кисень у піч подається на відстані приблизно 1/3 від її «холодного кінця» [26, с. 98]. Концентрація кисню повинна бути в межах 0,5-0,6 %, вміст вуглекислого газу у межах 0,2 % [26, с. 97].

Процес отримання сульфатної кислоти та вапна має наступні стадії [27, с. 58]:

1. Підготовка фосфогіпсу (фільтрація, сушка, прокалювання до моменту утворення фосфоангідриту; очищення газів від сполук фтору).
2. Прийом та складування добавок бурого вугілля, колчедановий недогарок, пісок; підготовка добавок (сушка та подрібнення); змішування компонентів та гомогенізація сировинної суміші.
3. Процес випалу із отриманням сульфур (IV) оксиду та цементного клінеру (суміш попередньо підігрівають гарячим газом, який утворюється в обпалювальній печі). Далі суміш охолоджується у протитечійних рекуператорах, що встановленні у випалювальних печах; очищення випального газу від впливу; подрібнення клінкеру з добавкою (фосфогіпсу або піску), що є регулятором швидкості схоплення цементу.
4. Очищення, сушіння та прокалювання фосфогіпсу. Проводять у замкненому циклі з виведенням отриманої речовини частинами.
5. Переробка очищеного випального газу у сульфатну кислоту за допомоги сучасних технологій переробки.

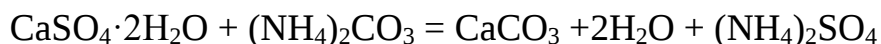
2.1.2. Електротермічний метод переробки фосфогіпсу з утворенням сульфатної кислоти та силікатного матеріалу. Хімізм процесу базується на реакції взаємодії оксиду силіцію та кальцій сульфату, реакцію проводять у розплаві яка має наступний вигляд:



Утворюється шихта, що містить фосфогіпс та силіцій (IV) оксид, загальний рівень кислотності складає $\text{pH} = 0,7-0,8$. До отриманої шихти додають флотаційний колчедан, який забезпечує процес зв'язування вільного кисню внаслідок чого утворюється додаткова кількість сульфур (IV) оксиду. Масова частка сульфур (IV) оксиду складає приблизно 85 %.

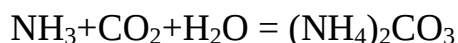
Зазначимо, що фосфогіпс попередньо не потребує спеціальної підготовки та промивання, оскільки токсичні речовини такі як: P_2O_5 та F залишаються у шлаку. Газ, що отримали очищають та використовують у виробництві сульфатної кислоти, шлак можна використовувати у виробництві цементу та будівельних матеріалів. Найяскравішим продуктом є виготовлення шлакопортландцементу. Переробка фосфогіпсу дозволяє отримати велику кількість цінних продуктів, а саме: дикальційфосфат; кальцій карбонат та амоній сульфат.

Хімізм переробки фосфогіпсу на корисні та цінні продукти у рідкому середовищу має наступну схему [28, с. 28]:



Умови перебігу реакції: реакція проводиться у водному середовищу за температури приблизно $20-60^\circ\text{C}$ та $\text{pH} = 7-9$.

Практикують рідинну та газову конверсію, кожна з яких потребує попередньої стадії підготовки розчину амоній карбонату за наступною реакцією:

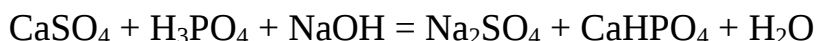


Газорідинний спосіб ґрунтується на використанні розчину карбонату амонію та газоподібних компонентів. Хімізм процесу: гіпс перетворюють у кальцій карбонат та амоній (II) сульфат.

Рідинна конверсія включає в себе наступні етапи [28, с. 29]:

- приготування вихідного розчину;
- процес конверсії між розчином кальцій сульфату та розчином амоній карбонату;
- процес кристалізації CaCO_3 ;
- фільтрація та промивка осаду CaCO_3 ;
- знешкодження викидів газів;
- переробка розчину амоній сульфату у кристалічний продукт;
- сушка CaCO_3 .

Тепло, що виділяється під час хімічної реакції у повній мірі компенсує потребу в енергії, яка необхідна для процесу конверсії (температурний діапазон 50-55 °C), тобто іншими словами поєднання газової та рідинної конверсії забезпечить автотермічні та ізотермічні умови переробки фосфогіпсу. Хімізм перетворення фосфогіпсу у дикальцій фосфат має наступний вигляд:



Дана реакція перебігає досить повільно через невелику різницю в добутках розчинності цих солей. Повна конверсія проходить приблизно за 15 годин, якщо конверсія буде проведена швидше то отриманий гіпс міститиме величезну кількість забруднювачів. Серед основних недоліків газової та рідинної конверсії варто виділити [30, с. 124]:

- високі енергетичні затрати;
- металоємність;
- використання розбавлених розчинів;
- тривалість процесів.

Механізм виробництва сульфатної кислоти та силікатних матеріалів із апатитового фосфогіпсу має три основні стадії (таблиця

2.1) [28, 29, 30, 32]. Перша стадія – обробка фосфогіпсу розчином амоній карбонату. Друга стадія отримання некондиційної екстракційної фосфатної кислоти. Третя стадія – сушку готового продукту при температурі 120 °С.

Таблиця 2.1

Етапи виробництва сульфатної кислоти та силікатних матеріалів із апатитового фосфогіпсу

Етапи переробки фосфогіпсу	
Перша стадія	Першу стадію конверсії проводять без фільтрації але за температури приблизно 50 °С. Сам процес переробки на цій стадії має наступну схему: обробка фосфогіпсу розчином амоній карбонату та утворення суспензії кальцій карбонату в розчинні амоній сульфату.
Друга стадія	Отримують крейдову пульпу яку далі змішують із розведеною фосфатною кислотою до рН 5-6. Осад промивають слабким розчином екстракційної фосфатної кислоти.
Третя стадія	Сушіння готового продукту в апаратах інтенсивного нагріву. Температура повинна складати не менше ніж 393 К.
Хімізм переробки фосфогіпсу	
$CaSO_4 \cdot H_2O + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$ $CaCO_3 + H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O \text{ [31]}$	

Узагальненим висновком є те, що даний метод дозволяє знизити енергетичні витрати, витрати на реактиви, що в кінцевому варіанті значно здешевить процес переробки відвалів фосфогіпсу. Даний метод лягає в основу отримання комплексного багатофункціонального мінерального добриво.

Процес переходу фосфогіпсу у розчинну сіль – кальцій карбонат відбувається досить швидко у порівнянні із реакцією розчинення

фосфогіпсу у лужному середовищі. Серед вагомих умов проведення реакцій: (а) дотримання вказаної кислотності: на першій стадії рН повинно бути не нижче 6, так як зменшення рН може призвести до уповільнення процесу конверсії; (в) підвищення рН за позначку більше 6 призведе до утворення солей кальцій фосфату.

Нижче представимо принципову технологічну схему електротермічного методу переробки фосфогіпсу (рис. 2.1.) [31]:

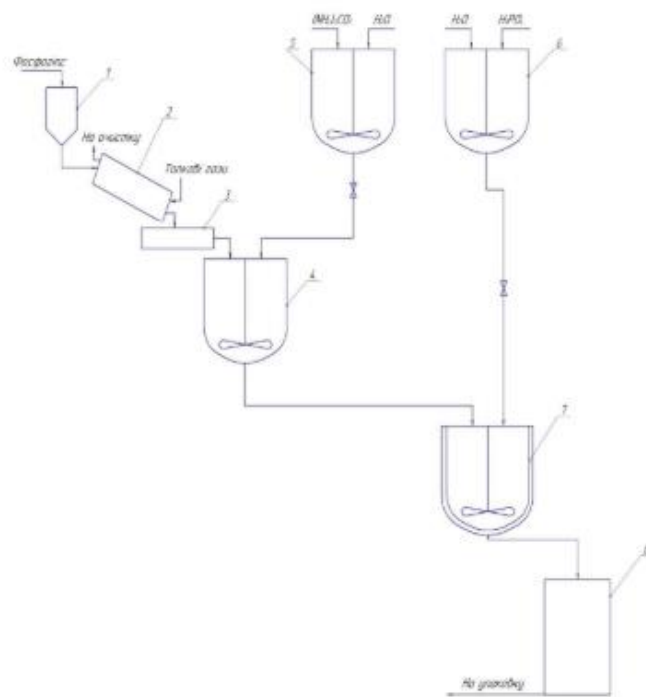


Рис. 2.1. Загальна схема переробки фосфогіпсу у мінеральне добриво

Механізм: фосфогіпс (1) направляють у барабану піч (2) – там проходить прокалювання фосфогіпсу при температурі 250 °С. У печі також відбуваються процеси очищення від сполук Флуору. Теплоагентом є топкові гази, які ефективні у процесах очищення токсичних фторвмісних речовин. Далі суміш подається до грохотів (3), потім у реактор з мішалкою (4) саме там відбувається змішування суміші із розчином амоній карбонату (його варто взяти у надлишку). Утворену суспензію подають у реактор із мішалкою (7) туди ж із

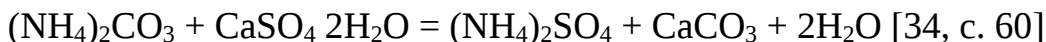
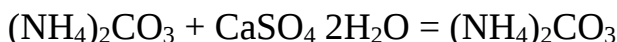
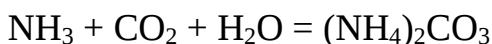
реактора (6) додається розбавлена фосфатну кислоту. Сама реакція відбувається у реакторі (7).

Отриману суспензію відправляють на помірне висушування топковими газами за температури 390-423 К, що в кінцевому результаті дозволяє отримати добриво [33].

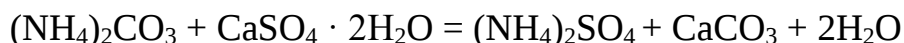
2.1.3. Фізико-хімічний метод переробки фосфогіпсу з утворенням амоній сульфату та кальцій карбонату. Технологічний процес переробки фосфогіпсу з утворенням сульфату амонію та карбону кальцію складається з багатьох стадій. Конверсія фосфогіпсу відбувається наступними способами [34, с. 59]:

- газова конверсія, реагентами – аміак та вуглекислий газ.

Хімізм методу:



- рідка конверсія, всі реагенти знаходяться у рідкому середовищі. Хімізм методу:



- газорідкий, реагенти – вуглекислий газ та аміачна вода.



У процесі конверсії фосфогіпсу, що відбувається газовим або рідким способом утворюються рідні продукти реакції (табл. 2.2) [34, 35]. В залежності від цього обирають спосіб переробки фосфогіпсу.

Таблиця 2.2

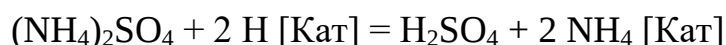
Рідкий спосіб	Газовий спосіб
На отримання 1 т амоній сульфату приблизно треба 1,1 тону гіпсу та 0,7 т амонію карбонату.	На отримання 1 т амоній сульфату треба взяти 1,3-1,6 тонн гіпсу, 0,2 т розчину амоніаку та 0,3 т вуглекислого газу.

Проблему утилізації фосфогіпсу в Україні вирішують методом газорідкофазної конверсії гіпсу вуглекислим газом та водним розчином аміаку. Даний метод дозволяє нерозчинним фосфорним сполукам, а також оксидам трьохвалентних металів переходити у твердий стан карбонату кальцію. Розчинну форму P_2O_5 з розчину сульфату амонію відокремлюють методами фільтрування або центрифугування. Розчин $(NH_4)_2SO_4$ отримують концентрований (38-40 %). Фізикохімічний метод переробки фосфогіпсу є ефективним методом, який дозволяє одночасно зв'язувати парниковий газ – діоксид вуглецю та зменшувати його викиди в атмосферу.

Фізикохімічний метод переробки фосфогіпсу проводять у дві стадії шляхом здійснення конверсії фосфогіпсу в аміачній воді із веденням газоподібного вуглекислого газу (пункти №1, 6, 7 у технічній схемі). Конверсію проводять за температури 313-318 °K, тобто за температури за якої спостерігається максимальна розчинність гіпсу.

Примітка – конверсію не доцільно проводити за температури 383°K, так як відбувається процес десорбції, що значно гальмує процес переробки фосфогіпсу. Для пришвидшення процесу вводять затравку – карбонат кальцію, що значно покращує процес переробки фосфогіпсу [35, с. 130].

Повний процес переробки фосфогіпсу за фізикохімічним методом відбувається за 15-20 хвилин, у порівнянні із іншими методами переробки, які займають великий об'єм часу. Сульфат амонію можна перетворити у сірчану кислоту за використання іонообмінної технології на Н-катіонні. Сам процес протікає за наступним рівнянням реакції:



Сірчана кислота отримується концентрацією 30 %, але містить розчинні домішки сполук фосфору та фтору. Для регенерації катіону використовують азотну кислоту. Продуктом відновленого катіону є нітратне добриво.

Нижче представлена схема переробки фосфогіпсу шляхом використання фізикохімічної технології (рис. 2.2) [35, с. 131]:

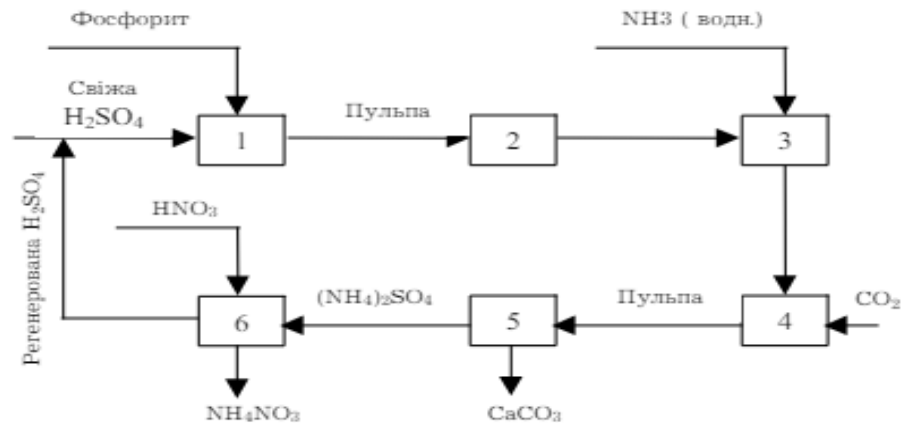


Рис. 2.2. Схема фізикохімічної переробки фосфогіпсу

Використання фізикохімічного методу переробки фосфогіпсу дозволяє досягнути високі екологічні та економічні ефекти. З екологічної точки зору припиняється забруднення довкілля фосфоритами та сірчаними сполуками, що у великих кількостях містяться у фосфогіпсі. З економічної точки зору дозволяє усунути затрати на транспортування та зберігання відвалів з фосфогіпсу, на спеціально підготовлених промислових площадок з дотриманням відповідних санітарно-гігієнічних норм; зменшує вартість виготовленої продукції за рахунок використання регенованої сульфатної кислоти [36, с. 2380].

2.2. Порівняльний аналіз сучасних методів переробки вторинної сировини фосфогіпсу

Серед традиційних методів утилізації фосфогіпсових відвалів варто виділити наступні: виробництво гіпсових в'язучих матеріалів, які ефективні у будівельній промисловості; конверсійний метод переробки фосфогіпсу із утворенням цінної сульфатної кислоти її добрив; виробництво різноманітних наповнювачів для паперової промисловості; виробництво продуктів для сільського господарства. У країнах із

відповідальною та турботливою політикою утилізація фосфогіпсу проводиться в одному чи декількох із зазначених нами напрямків. В нашій країні та країнах Європи із причин витратності, енергоємності та багатостадійності процесів використовують: термічний метод, електротермічний метод або фізикохімічний метод.

Раціональним методом у вирішенні проблеми накопичення фосфогіпсу є його переробка за участі недорогих реагентів у цінні продукти (наприклад синтез мінеральних добрив, які ефективні у сільськогосподарській галузі). Охарактеризовані методи переробки відвалів фосфогіпсу широкодоступними, проте єдиним мінусом є те, що мінеральні добрива володіють низькою цінністю, а їх виробництво потребує дорогих реагентів та реалізацію високотемпературних процесів [32, с. 154]. Порівняємо запропоновані методи переробки фосфогіпсу між собою, визначивши їх переваги та недоліки (таблиця 2.3) [27, 28, 30, 33, 35, 37]:

Таблиця 2.3

Порівняльний аналіз методів переробки фосфогіпсу

Методи	Переваги	Недоліки
Термічний метод	Утворення цінних народногосподарських продуктів; Час переробки 6-8 годин;	Високі вимоги до очищення фосфогіпсу Багатостадійний процес; Висока енергоємність процесу.
Електротермічний метод	Дешевий метод переробки. Утворення цінних народногосподарських продуктів.	Висока собівартість реагентів Додаткові витрати на утилізацію відходів (очищення стічних вод); Висока енергоємність процесу. Час переробки 15 годин.
Фізикохімічний	Простота оформлення	Використання

метод	технологічного процесу; Швидкісний метод (час переробки 15- 20 хвилин); Повна безвідходність методу переробки фосфогіпсу;	високотехнологічного обладнання
-------	---	---------------------------------

Запропоновані методи переробки фосфогіпсу є ефективними у порівнянні із методами складання фосфогіпсу на промислових майданчиках. Широкомасштабності використання відвалів фосфогіпсу заважають його специфічні характеристики: вміст фосфорної та сульфатної кислоти; вміст водорозчинних домішок Флуору та Фосфору. Саме тому при обранні методу переробки фосфогіпсу для початку варто нейтралізувати всі шкідливі домішки. Методи переробки фосфогіпсу вважаються досить енергоємними, що робить їх з економічної точки зору не раціональними. Найефективнішим та безвідходним методом переробки фосфогіпсу із отриманням цінних народногосподарських продуктів вважається – фізикохімічний метод, який є низько енергоємним, а отримані продукти реакції відповідають усім санітарно-гігієнічним нормам України [38, с. 140].

На основі аналізу бази патентів України із переробки та утилізації фосфогіпсу виділені наступні напрямки його використання: в якості добавки до дорожнього покриття; в якості добрив; в будівельній галузі; як регулятор у процесі затвердження цементного розчину. Серед основних методів переробки фосфогіпсу виділяють: конверсія фосфогіпсу поташем; термічний спосіб переробки з отриманням сульфатної кислоти та вапна; електротермічний спосіб переробки з отриманням сульфатної кислоти та силікатних матеріалів; термохімічний спосіб перетворення з отриманням цементу, вапна, елементарної сірки; іонообмінний спосіб розкладу фосфогіпсу та конверсія фосфогіпсу карбонатом амонію з утворенням кальцій карбонату та амоній сульфату.

Найефективнішим методом переробки фосфогіпсу із отриманням цінних народногосподарських продуктів вважається – фізикохімічний метод, який є малоенергоємним, відносно дешевим та безвідходним. Отриманні речовини відповідають усім санітарно-гігієнічним нормам України.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ З ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ФОСФОГІПСУ В НАПРЯМКУ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

3.1. Зелена хімія як інноваційна технологія у створенні нових екологічно чистих продуктів

Зелена хімія – це галузь, яка займається розробкою хімічних продуктів (процесів), які виключають можливість утворення токсичних речовин. Основною метою галузі «зеленої хімії» є: зменшення та запобігання забрудненню довкілля, тобто унеможливлення прояву негативних екологічних наслідків після запуску виробництв.

До основних завдань «зеленої хімії» відносять [40, с. 95]:

- Нові шляхи синтезу (хімічні реакції із використанням каталізаторів);
- Відновлювальні вихідні реагенти;
- Пошук шляхів збільшення ефективності хіміко-технологічних процесів;
- Заміна традиційних органічних розчинників.

Серед основних принципів галузі «зеленої хімії» (рис. 3.1.) варто виділити [40, с. 96]:

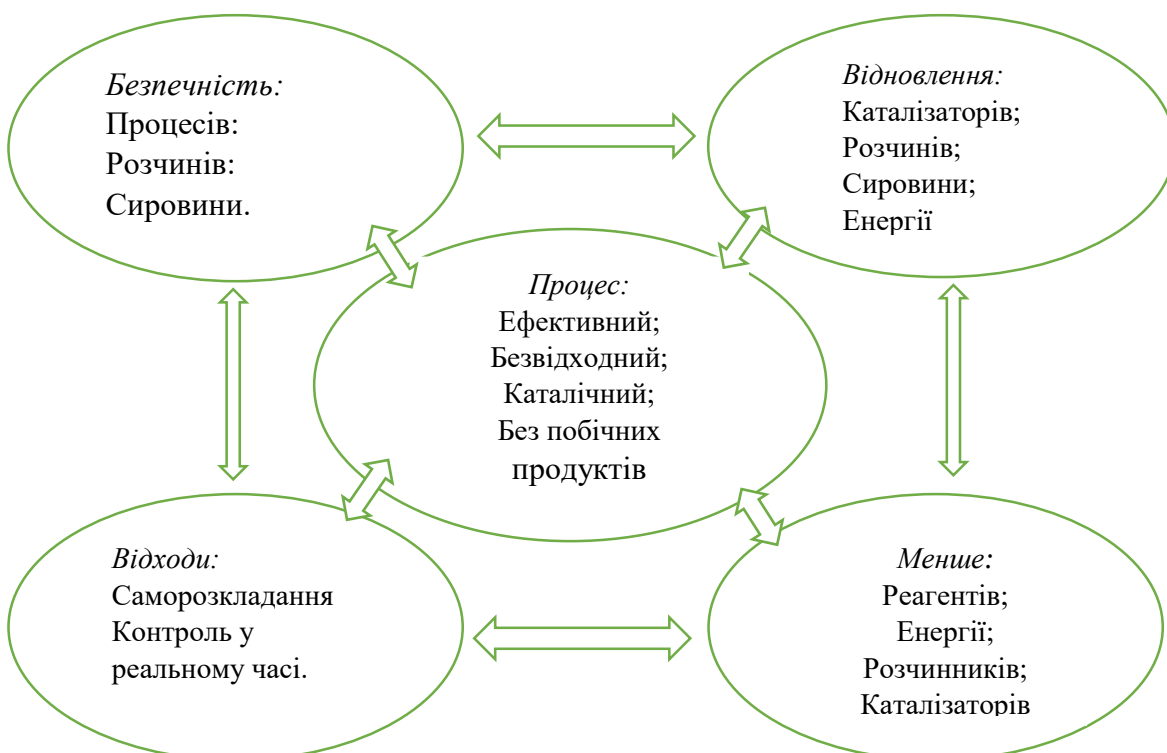
1. Запобігання утворення відходів (боротьба з відходами);
2. Атомна економія – максимально практичний вихід продукції без утворення відходів.
3. Розробка синтезів хімічних речовин із меншою токсичністю;
4. Розробка менш токсичних речовин;
5. Використання безпечних розчинників;
6. Енергетична ефективність процесів;
7. Переважання відновлювальних ресурсів;

8. Перевага каталічних процесів над стехіометричними;
9. Запобігання утворення побічних продуктів;
10. Розробка продуктів, що самостійно розкладаються;
11. Розробка аналітичних методів контролю та моніторингу утворення токсичних речовин;
12. Безпечна хімія – зменшення ризиків нещасних випадків.



Рис. 3.1. Принципи зеленої хімії

Реалізація перерахованих принципів базується на п'яти основних положеннях, які взаємопов'язані між собою рис. 3.2. [41, с. 256]:



Принципи зеленої хімії знайшли своє застосування у багатьох напрямках народного господарства. Нижче зазначимо сфери, в яких зелена хімія має значні успіхи [42, с. 17]:

1. Фармацевтична галузь – розробка ліків шляхом оптимізації процесів, зменшення відходів та підвищення ефективності ліків.
2. Матеріалознавство – виробництво екологічно чистих полімерів та біополімерів, що мінімізує вплив небезпечних речовин на навколишнє середовище при збереженні характеристик матеріалу.
3. Захист рослин – віддається перевага інноваційним рецептам виробництва добрив, гербіцидів та пестицидів, що сприятимуть зменшенню негативного впливу на довкілля людини.
4. Виробництво та зберігання енергії – використання екологічно чистих методів виробництва палива, акумуляторів та відновлювальних джерел енергії. Яскравим прикладам зеленої хімії є – воднева енергетика, коли відновлювальна енергія записується у вигляді біоводню, отриманого із відходів та водню, отриманні із води, які при використанні дають енергію.
5. Утилізація та переробка відходів – методи переробки відходів у цінні ресурси та продукти з невисокою вартістю.
6. Споживчі товари – здатність до біологічного розкладання, що мають понижений рівень токсичності та мають екологічно чисті джерела інгредієнтів.

Тобто галузь зеленої хімії дозволяє зменшити утворення токсичних речовин. В галузі зеленої хімії відбуваються саме ті хімічні реакції, які не приносять шкоди навколишньому середовищу. Зазначимо, що правильність обрання реагентів та схем перебігу процесів виключить можливість утворення токсичних речовин. Зелена хімія характеризується біотехнологіями, які дозволяють синтезувати речовини із високим відсотком практичного виходу за допомоги різних біологічних агентів (мова йде про мікроорганізми, віруси) [44].

3.2. Аналіз інноваційних екологічно безпечних технологій переробки фосфогіпсу в галузі розвитку концепції зеленої хімії

Актуальною проблемою на сьогодні залишається проблема пошуку інноваційних напрямків переробки відвалів фосфогіпсу. На наш погляд, у контексті концепції зеленої хімії щодо проблеми переробки фосфогіпсу актуальним є впровадження на сучасних виробництвах саме інноваційних технологічних рішень, які забезпечать його екологічну переробку з утворенням мінімальної кількості відходів. Зелена хімія відповідає за розвиток біохімічного напрямку переробки фосфогіпсу, який забезпечує отримання цінних добрив, що є корисними у сільськогосподарській галузі [43, с. 2].

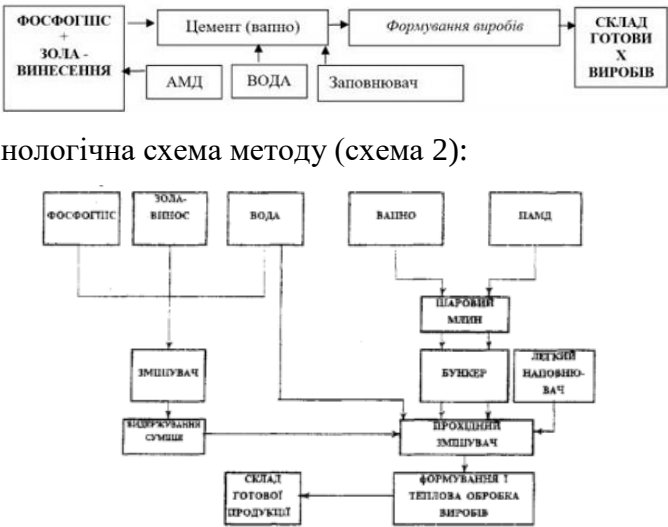
Найперспективнішим напрямком переробки фосфогіпсу є будівельна галузь, так як із відвалів фосфогіпсу можна виготовити: гіпсове в'язуче, сухі суміші, стінові камені, плити гіпсові облицювальні, панелі, блоки та інші матеріали. Вітчизняними дослідниками (В. Р. Сердюк, О. Й. Борецький ; Н. М. Супряга , П. В. Новосад) розроблені технології переробки фосфогіпсу. Нижче детально їх охарактеризуємо див. табл. 3.1. [44, 45, 46, 47, 56]:

Таблиця 3.1.

Характеристика інноваційних енергозберігаючих технологій переробки фосфогіпсу на вітчизняних підприємствах

Технологія	Загальна характеристика
Безвипалювальна технологія виробництва низькомарочного в'язучого матеріалу (розроблена Вінницьким державним технічним університетом)	Інноваційна технологія, що передбачає нейтралізацію кислотних залишків, що містяться у фосфогіпсі. Механізм (схема 1): фосфогіпс змішують із золою-винос внаслідок чого відбувається руйнування скловидних оболонок на поверхні частинок золи при цьому вивільняються хімічно-активні компоненти золи (Al_2O_3 , SiO_2 які здатні взаємодіяти із $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Продовження таблиці 3.1

	 Технологічна схема методу (схема 2): За даною технологією отримують матеріали, які володіють: 1. Граничною міцністю на стиск 15-20 МПа; 2. Граничною міцністю на згин 3-5 МПа; 3. Щільністю 1500/1600 кг/м³ 4. Коефіцієнт розм'якшення 0,72-0,80 Перевага: низька собівартість виготовлення в'язучих матеріалів, що у 6-8 разів менша за традиційні методи переробки фосфогіпсу.
Енергозберігаюча технологія переробки відходів фосфогіпсу у будівельні матеріали (розроблена Харківським національним університетом будівництва та архітектури)	Механізм технологічної лінії виробництва гіпсових будівельних матеріалів складається із двох ділянок: ділянка отримання гіпсового в'язучого та ділянка отримання пресованих. <i>Ділянка 1:</i> випал фосфогіпсових відвалів у зваженому стані по енергозберігаючій технології із отриманням гіпсового в'язучого, що відповідає всім вимогам. Установка є екологічною, яка забезпечує якісний випал фосфогіпсу за короткий час із мінімальними енергетичними затратами. <i>Ділянка 2:</i> містить устаткування, що відповідає за змішування, активацію та пресування виробів. Використовувати варто лише свіжеутворений

Продовження таблиці 3.1

	фосфогіпс із додаванням добавок. Основу процесу складає процес фізико-хімічної активації фосфогіпсу, який створює умови для більш ефективної взаємодії частинок між собою. Міцність отриманих гіпсових будівельних матеріалів складає 8-10 МПа.
	Перевага: отримана продукція має високі показники якості; метод є енергозберігаючим, що дозволяє переробляти фосфогіпс з мінімальними витратами палива та енергії.
Технологія виробництва сухих будівельних матеріалів (розроблена Харківським національним університетом будівництва та архітектури)	Основу технологічного процесу складають модифікатори нового полікарбоксилатного типу, що є регуляторами властивостей отриманих сухих будівельних матеріалів. Модифікатори забезпечують високу міцність, якість, розширюють асортимент будівельних матеріалів. При виробництві СБМ відбувається зміна як технологічних, так і технічних показників синтезованого матеріалу. Домішки з фосфогіпсу нейтралізують вільним СаО, в результаті чого утворюється гідросилат кальцію та СаF₂. <i>Переваги методу:</i> отримання ефективних сухих будівельних матеріалів та зменшення техногенного навантаження відвалів фосфогіпсу.

У таблиці представленні інноваційні методи переробки фосфогіпсу у матеріали будівельної галузі, які використовуються на вітчизняних виробництвах. Методи вважаються енергозберігаючими, тобто такими які потребують мінімальні об'єми палива та енергії. Методи вважаються екологічно безпечними та раціональними, що дозволяють зменшити технологічне навантаження відвалів фосфогіпсу на довкілля.

Поряд із інноваційними технологіями особливе місце відводять напрямку біохімічної переробки фосфогіпсу, що реалізується у двох режимах [48]:

- біовилуговування корисних елементів:
- біозв'язування токсичних металів у нерозчинні сполуки.

Біохімічний напрямок переважає порівнянні з іншими способами переробки фосфогіпсу, а саме: (а) мала кількість необхідних реагентів; (б) екологічно-безпечний метод утилізації фосфогіпсу.

Даний напрямок забезпечує заміну традиційних методів виробництва водорозчинних фосфатних добрив на більш нові технології, що використовують альтернативи у використанні сильних мінеральних кислот. Кислота потрібна для того, щоб перевести фосфати фосфогіпсу у розчин, використання сульфатної кислоти спричинить утворення значних об'ємів фосфогіпсу [49, с. 255].

Примітка – альтернативними варіантами кислот є: оксалатна та вугільна кислоти.

Технологія отримання фосфорного добрива за участі вугільної кислоти дозволяє отримати продукти пролонгованої дії, що підходять усім типам ґрунтів. Проте така обробка є енергозатратною та потребує хімічних каталізаторів. Оксалатна кислота у розкладі фосфоритів є більш ефективною, адже вона здатна розкласти кальцій фосфат. Біохімічний напрямок є найперспективнішим, проте він потребує ретельного вивчення та доопрацювання. Проблемні питання, що виникають при використанні даного методу: «...чи можливо фосфатну частину фосфогіпсу перевести у розчин за допомоги органічної кислоти?», «...яку саме органічну кислоту варто використовувати для розкладу фосфатів».

Розвиток біохімічного напрямку переробки фосфогіпсу з утворенням фосфатних добрив вважається перспективним та екологічно безпечним [50, с. 110].

Саме тому варто практикувати комплексний підхід до вирішення проблеми накопичення та переробки фосфогіпсу, тобто суміщати сучасні технології переробки вже накопиченого фосфогіпсу та реалізувати інноваційні технологічні рішення із переробки фосфатної сировини, що дозволить значно знизити техногенне навантаження фосфогіпсу на довкілля (табл. 3.2) [49, 50]:

Таблиця 3.2

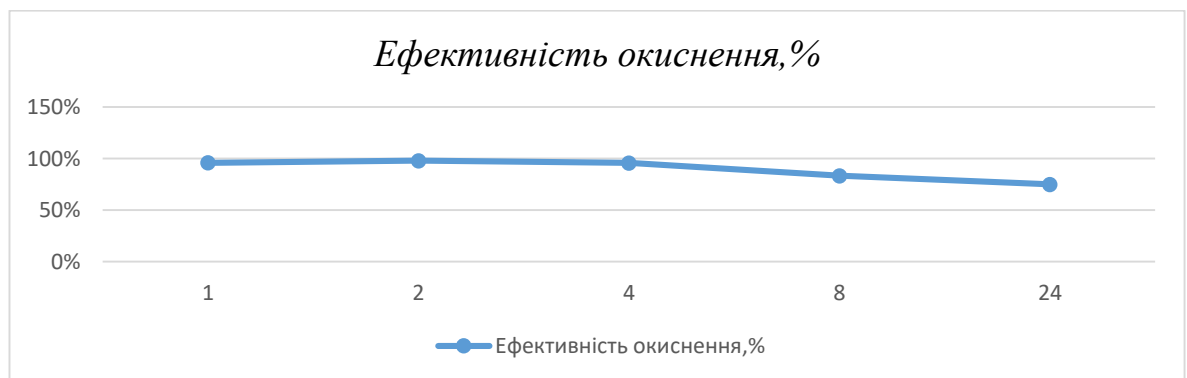
Комплексний підхід до вирішення проблеми утворення та переробки фосфогіпсу

Комплексний підхід у вирішенні проблеми	
Біохімічний напрямок переробки фосфогіпсу	Нові технологічні рішення виробництва фосфатних добрив
- у якості іммобілізованого носія для бактеріальних культур; - біовилуговування корисних елементів; - біозв'язування токсичних елементів в нерозчинні сполуки.	Заміна сульфатної кислоти на: - вугільну кислоту; - оксалатну кислоту. <i>(мінімізує утворення фосфогіпсу, як відходу)</i> Використовують при переробці складних органічних речовин

У відповідності до біохімічного напрямку переробки фосфогіпсу отриманні добрива які вносяться у ґрунт дозволяють знизити вміст важких металів майже на 70 % шляхом переведення їх у органокомплекси або солі відповідних металів. Досить перспективний напрям використання фосфогіпсу у якості іммобілізованого носія який потрібен бактеріальній клітці для життєдіяльності. Механізм дії: фосфогіпс потрапивши у середовища біогенних організмів стає додатковим джерелом харчування, що виступає основним каталізатором усіх метаболічних процесів живих клітин. Тобто фосфогіпс містить у собі потрібну кількість макро- та мікроелементів, які необхідні для розвитку еколого-тропічних груп бактерій. Фосфогіпс саме у якості іммобілізаційного носія характеризується невисокою пористістю, що

впливає на процес адсорбції продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. При цьому на поверхні носія може утворювати досить стійка біоплівка. Саме тому фосфогіпс є перспективним напрямком дослідження саме у якості іммобілізаційного носія у біофільтрах [51, с. 47].

Висока стабільність гранул іммобілізованих мікроорганізмів досягається при двох годинах затвердіння, що призводить до максимального окиснення сульфідів, що складає 98 %. При часі затвердіння менше 1 години спостерігається низька стабільність гранул, що призведе до раннього розпаду іммобілізованого носія. При часі затвердіння більше 4 годин затвердіння у гранул збільшується зона схоплення та засихання, що призводить до повільного розвитку бактеріальної маси, а сам процес окиснення сульфідів відповідно зменшується. За даними патенту № 114664 України, автор Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д. «Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми» [48] – сульфідне окиснення гранул, що отриманні з часом затвердіння 1, 2, 4, 8 та 24 складає відповідно 96,0%; 98%; 95,7%; 83,4%; 75,0%. Залежність часу затвердіння іммобілізованих гранул та процесу окиснення сульфідів (графік 3.1.)



Діаграма 3.1. Залежність часу затвердіння та процесу окиснення сульфідів

У відповідності до графіку спостерігається наступна залежність: із збільшенням часу затвердіння іммобілізованих гранул із мікроорганізмами процес окиснення сульфідів значно зменшується, що робить біохімічний напрямок менш ефективним та перспективним.

Процес розробки стабільних гранул залежить від ефективності протікання реакції сульфідного окиснення. Підвищення ефективності реакції сульфідного окиснення варто проводити шляхом збільшення часу на процес затвердіння (приблизно до 2 годин). Саме такі іммобілізовані гранули будуть ефективними у боротьби із накопиченням відвалів фосфогіпсу у навколишньому середовищу, так як фосфогіпс володіє рядом важливих властивостей, що дозволяє його використовувати у процесі культивування ацидофільних мікроорганізмів [52, с. 220].

На основі даних [53, 54], нижче представимо мікроскопічну версію так званих «іммобілізованих гранул» [54] (див. рис. 3.3.):



Рис. 3.3. Мікроскопічний вигляд іммобілізованих гранул (1) прошарок між фосфогіпсом та іммобілізованим носієм; (2) мікроскопічний вигляд клітин із шару носія

Втрати на іммобілізованих гранулах не перевищують 0,08 OD₆₆₀, що є свідченням того, що інноваційні іммобілізовані гранули ефективні при тривалому періоді експлуатації біофільтрів [55, с. 88]. Отриманні позитивні результати досліджень вказують на раціональність та доцільність подальших наукових досліджень із питання розробки та впровадження інноваційних технологій переробки вторинної сировини – фосфогіпсу, що сприятиме розширенню цінної продукції та покращить екологічну ситуації в країні.

Багаточисельні дослідження, які проводяться у нашій країні та за кордоном підтверджують технічну можливість використання

фосфогіпсових відвалів замість природної сировини у різних галузях народного господарства в рамках дії концепції «зеленої хімії». Зелена хімія відповідає за зменшення забруднення у навколишньому середовищі, тобто унеможлиблює прояв негативних екологічних наслідків після запуску будь-яких виробництв.

У рамках дії концепції зеленої хімії залишається актуальним проблема реалізації екологічно-безпечних технологічних рішень, що дозволять реалізувати екологічно безпечну переробку фосфогіпсу з мінімальним утворенням токсичних відходів. Найпріоритетнішим напрямком утилізації фосфогіпсу є його використання у будівельній промисловості. Ефективність переробки залежить від двох основних критеріїв: розробка та впровадження ефективних малоенергоємних технологій, що передбачають використання фосфогіпсу у реальному стані; будівельна промисловість вважається однією із найматеріалоємніших галузей народного господарства, що може споживати великі об'єми фосфогіпсових відвалів.

ВИСНОВКИ

1. Здійснено огляд загальної характеристики фосфогіпсу. Встановлено, що фосфогіпс є техногенним відходом у виробництві фосфатних добрив та ЕФК. Фосфогіпс характеризується відносно високою енергоємністю, низьким рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Основу складу фосфогіпсу складає двогідрат кальцію сульфату (з масовою часткою 92-98 %), що є основним компонентом у будівельній галузі, зокрема мова йде про виготовлення сухих будівельних сумішей. Фосфогіпс є малонебезпечним, що дозволяє його вторинно використовувати та переробляти. Але не дивлячись на це відсоток утилізації в нашій країні на сьогодні досить малий.

2. Здійснено аналіз сучасної вітчизняної практики із питання виявлення основних технологічних небезпек у процесах видалення та накопичення відвалів фосфогіпсу. Встановлено, що відвали фосфогіпсу вважають одним із найбільших забрудників довкілля так як через низькі значення рН відбувається міграція токсичних речовин у водне середовища (процес вилугування небезпечних компонентів – сполуки фосфору, фтору); у літосферу (грунт насичується техногенними речовинами – важкими металами). Класичні методи складування фосфогіпсу є нераціональними, у порівнянні із існуючими інноваційними методами утилізації, що активно застосовують на вітчизняних підприємствах.

3. Описано основні напрямки використання фосфогіпсу та альтернативні шляхи його утилізації в світовому масштабі. Серед основних напрямків використання фосфогіпсу: добавка у дорожньому покритті; добрива; добавка у виготовленні будівельних матеріалів; якісний регулятор для затвердіння цементної суміші. Встановлено, що у світовому масштабі практикують різні інноваційні та більш екологічно

безпечні методи переробки відвалів фосфогіпсу, проте переважаючим напрямком переробки залишається будівельна індустрія, яка на сьогодні вважається найбільш матеріалоемною галуззю народного господарства, що спроможна використовувати усі накопиченні об'єми фосфогіпсу.

4. Розглянуто сучасні методи переробки фосфогіпсу. Встановлено, що серед основних методів переробки фосфогіпсу виділяють: конверсія фосфогіпсу поташем; термічний спосіб переробки з отриманням сульфатної кислоти та вапна; електротермічний спосіб переробки з отриманням сульфатної кислоти та силікатних матеріалів; термохімічний спосіб перетворення з отриманням цементу, вапна, елементарної сірки; іонообмінний спосіб розкладу фосфогіпсу та конверсія фосфогіпсу карбонатом амонію з утворенням кальцій карбонату та амоній сульфату. Найефективнішим методом переробки фосфогіпсу із отриманням цінних продуктів є – фізикохімічний метод, який є малоенергоємним, відносно дешевим та безвідходним.

5. Підібрано найбільш екологічно безпечні технології утилізації вторинної сировини фосфогіпсу в напрямку розвитку концепції зеленої хімії. Серед таких методів переробки виділено: безвипалювальну технологію виробництва низькомарочного в'язучого матеріалу; сучасну енергозберігаючу технологію переробки фосфогіпсу у гіпсові будівельні матеріали; технологію виробництва сухих будівельних матеріалів; біохімічні технології. Методи є екологічно безпечними, раціональними та енергозберігаючими, що дозволять зменшити технологічне навантаження відвалів фосфогіпсу на довкілля. Перспективним напрямком вважається – біохімічні технології, що мають ряд переваг: хімічні реагенти мають невисоку вартість та є екологічно безпечними з точки зору концепції сталого розвитку.

6. Досліджено доцільність використання інноваційних технологій у переробці фосфогіпсу в напрямку розвитку концепції зеленої хімії. Встановлено, що поєднання існуючих методів переробки

фосфогіпсу з інноваційними технологічними рішеннями дозволить значно покращити стан навколишнього середовища. Ефективним вважається комбінований підхід у використанні методів, який буде поєднувати у собі як методи із мінімізації утворення твердих відходів так і біохімічну переробку фосфогіпсу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Іващенко Т. Г, Вінниченко В. І. Фосфогіпс (екологічно безпечні шляхи утилізації та використання): монографія / За загальною науковою редакцією академіка НААН О. І. Бондаря. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2017. 218 с. URL: <https://oldiplus.ua/files/contents/327.pdf> (дата зведення 20. 02. 2024).
2. Пляцук Л. Д. Моделювання техногенного забруднення ґрунтів району відвалу фосфогіпсу. *Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету*. 2006. № 6. С. 123-126. URL: https://revolution.allbest.ru/ecology/01020049_0.html (дата зведення 20. 02. 2024).
3. Гранично допустимі концентрації та орієнтовні безпечні рівні діяння забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених місць : ДСТУ. Київ : Міністерство екології та природних ресурсів України, 2000. 66 с. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=53362 (дата зведення 20. 02. 2024).
4. Молчанова А. В. Екологічні аспекти впливу полігонів твердих побутових відходів на агроландшафт, водне середовище та атмосферне повітря. *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2016. № 4. С. 106-110. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VPDAA_2016_4_25 (дата зведення 20. 04. 2024).
5. Трунова І. О. Техногенний вплив елементів кадмію та свинцю, що містяться у відвалах фосфогіпсу на навколишнє середовище: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01. Суми, 2008. 152 с. URL: https://www.researchgate.net/publication/277169769_Tehnogennij_vpliv_elementiv_kadmiu_ta_svincu_so_mistatsa_u_vidvalah_fosfogipsu_na_navkolisn_e_seredovise (дата зведення 20. 02. 2024).
6. Березюк О. В. & Лемешев М. С. Динаміка кількості перевантажених полігонів твердих побутових відходів в Україні. *Вісник*

Вінницького політехнічного інституту. 2022. № 6. С. 13-17. URL: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-165-6-13-17> (дата зведення 20. 02. 2024).

7. Dontsova T. A. Enhanced Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1155/2020/8349480> (дата зведення 27. 05. 2024).

8. Яхненко О. М. Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2016. № 1. С. 110-119. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ebzp_2016_1_16 (дата зведення 20. 02. 2024).

9. Климчик О. М., Горобець О. В. Сфера поводження з твердими побутовими відходами в Україні: проблеми та перспективи. *Publishing House «Baltija Publishing»*. 2021. № 1. С. 18-36. URL: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-086-5-15> (дата зведення 20. 02. 2024).

10. Маланчук З. Р. Сучасні напрямки використання та переробки техногенних родовищ фосфогіпсу. *Вісник Національного університету відного господарства та природокористування*. 2016. № 2. С. 133-139. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vnuvvgp_tekhn_2016_2_18 (дата зведення 20. 02. 2024).

11. Березнюк О. В. & Лемешев М. С. Динаміка кількості полігонів твердих побутових відходів в Україні, які не відповідають нормам. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2022. № 2. С. 18-22. URL: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-161-2-18-22> (дата зведення 20. 02. 2024).

12. Мальований М. С., Марченко Л. І., Тимошенко М. М. Шляхи уникнення екологічної загрози від нагромаджень фосфогіпсу. *Екологія та промисловість*. 2012. № 1. С. 94-99. URL: <http://www.irbis-nbuv.gov.ua/publ/REF-0000368425> (дата зведення 20. 02. 2024).

13. Колодійчук І. Техніко-економічне обґрунтування рециклінгу відходів в Україні. *Підприємство, торгівля та біржова діяльність*. 2021. № 1. С. 151-160. URL: <https://doi.org/10.29038/2786-4618-2021-01-151-160> (дата зведення 20. 02. 2024).
14. Пляцук Л. Д. Фосфогіпсові відходи в технологіях захисту навколишнього середовища. *Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського*. 2015. № 3. С. 157-164. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vkdpu_2015_3%281%29_26 (дата зведення 20. 02. 2024).
15. Патент на корисну модель № UA 68540 U «Спосіб переробки фосфогіпсу в гіпсове в'язуче». URL: <http://uapatents.com/5-68540-sposib-pererobki-fosfogipsu-v-gipsove-vyazhuche.html> (дата зведення 27. 05. 2024).
16. Патент на корисну модель № UA 69211 U «Спосіб виготовлення штучного гіпсового каменю із фосфогіпсу». URL: <http://uapatents.com/5-68540-sposib-pererobki-fosfogipsu-v-gipsovevyazhuche.html> (дата зведення 27. 05. 2024).
17. Патент на корисну модель № UA 9541 U «Суміш для меліорації з удобрювальним ефектом». URL: <https://uapatents.com/4-9541-sumishdlya-melioraci-z-udobryuvalnim-efektom.html> (дата зведення 27. 05. 2024).
18. Патент на корисну модель № UA 114664 U «Спосіб отримання гранульованого носія, що містять іммобілізовані мікроорганізми». URL: <https://uapatents.com/10-114664-sposib-otrimannya-granulovanogonosiya-shho-mistit-immobilizovani-mikroorganizmi.html> (дата зведення 27. 05. 2024).
19. Патент на корисну модель № UA 97529 A «Спосіб утилізації бурового шламу з отриманням гіпсобетону». URL: <https://uapatents.com/6-97529-sposib-utilizaci-burovogo-shlamu-z-otrimannyamgipsobetonu.html> (дата зведення 27. 05. 2024).

20. Anwar E. Z., Wissa M. A., President P. E. Phosphogypsum. Disposal and The Environment. URL: http://www.fipr.state.fl.us/pondwatercd/phosphogypsum_disposal.htm (дата зведення 27. 05. 2024).

21. Черниш Є. Ю., Пляцук Л. Д., Яхненко О. М. Розробка моделі процесу міграції та біохімічної конверсії компонентів фосфогіпсу в ґрунтовому профілі. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2017. № 1. С. 146-155. URL: <http://elar.nung.edu.ua/bitstream/123456789/5280/1/5781p.pdf> (дата зведення 20. 02. 2024).

22. Хазова Н. Вплив твердих побутових відходів на навколишнє середовище. X Всеукраїнська студентська науково-технічна конференція «Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання», 25-26 квітня 2017 року. 2017. № 2. С. 257-258. URL: <http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/21786> (дата зведення 20. 02. 2024).

23. Новосад П. В., Королько С. В., Солтисік Р. А. Використання роздільського фосфогіпсу у виробництві сухих будівельних сумішей. *Вісник Львівського політехнічного національного університету*. 2017. № 51. С. 276-280. URL: <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/journal-paper/2017/jun/4708/51-276-280.pdf> (дата зведення 20. 02. 2024).

24. Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів: навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022, 99 с. URL: <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/fba5314f-5e62-4d2a-895e-8faf44503b22/content> (дата зведення 20. 02. 2024).

25. Вінниченко В. І., Супряга Н. М., Сучасна енергозберігаюча технологія переробки фосфогіпсу у будівельні вироби. Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів. Актуальні задачі сучасних технологій – Тернопіль 25-26

листопада 2015 року. 2015. № 1. С. 106-107. URL: https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/123456789/10927/2/ConfATMT_2015v1_Vinnichenko_V_I-Modern_energy_saving_106-107.pdf (дата зведення 20. 02. 2024).

26. Іващенко Т. Г., Новосельська Л. П. Використання фосфогіпсу в створенні складних компостів для сільськогосподарського виробництва. *Науково-практичний журнал. Серія: Екологічні науки*. 2015. № 10-11. С. 97-109. URL: <http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2015/10-11/11.pdf> (дата зведення 20. 02. 2024).

27. Оксенюк Р. Р. Дослідження технологій комплексної переробки відвального фосфогіпсу з видобування рідкоземельних елементів. *Студентський вісник Національного університету водного господарства та природокористування*. 2018. № 9. С. 56-58. URL: https://ep3.nuwm.edu.ua/11714/1/Оксенюк_Р_Р%20зах.pdf (дата зведення 19. 02. 2024).

28. Донцова Т. А., Астрелін І. М. Біовилуговування карбонатів із бідних українських фосфоритів молочною кислотою. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. 2010. № 13. С. 24-29. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/19540> (дата зведення 20. 02. 2024).

29. Голов К. С. & Мисовець Ю. В. Рентгенозахисні властивості гіпсового в'язучого з рідкоземельним наповнювачем. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2009. № 5. С. 46-51. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rentgenozahisni-vlastivosti-gipsovogo-v-yazhuchogo-z-ridkozemelnim-napovnyuvachem> (дата зведення 19. 02. 2024).

30. Донцова Т. А., Астрелін І. М., Черненко В. Ю. Теоретичний аналіз переробки фосфатовмісної сировини органо-хімічним вилуговуванням. *Доопрацювання Національної академії наук України*.

2010. № 6. С. 124-129. URL: <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/29840> (дата зведення 19. 02. 2024).

31. Shen W., Zhou M. Investigation on the application of steel slagfly ash-phosphogypsum solidified material as road base material. *Journal of hazardous materials*. 2009. № 164. Р. 99-104. URL: [10.1016/j.jhazmat.2008.07.125](http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.125) (дата зведення 27. 05. 2024).

32. Крайнюк О. В. До питання небезпеки відходів промисловості при будівництві автомобільних доріг: збірник наукових праць. *Будівництво, матеріалознавство, машинобудування*. 2013. № 71. С. 153-157. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/smmbz_2013_71%281%29_27 (дата зведення 20. 02. 2024).

33. Пляцук Л. Д. Звіт про науково-дослідну роботу «Екологічні проблеми хімічної технології, розробка прогресивних технологій та обладнання для хімічних виробництв». Суми: СумДУ, 2010. 34 с. URL: <https://ronl.org/referaty/raznoe/504851/> (дата зведення 19. 02. 2024).

34. Донцова Т. А., Небога Т. І., Нагірняк С. В. Селективне вилуговування карбонатів з українських фосфоритів лактатною кислотою. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2010. № 3. С. 56-59. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/36191> (дата зведення 19. 02. 2024).

35. Гумницький Я. Хемічне перероблення фосфогіпсу для охорони довкілля від шкідливого антропогенного забруднення. *Праці Наукового Товариства ім. Шевченка*. 2001. № 7. С. 129-134. URL: <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/73455/14-Humnysky.pdf?sequence=1> (дата зведення 20. 02. 2024).

36. Tayibi H. Environmental Impact and Management of Phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. 2009. № 90. Р. 2377-2386. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007> (дата зведення 27. 05. 2024).

37. Zheng X., Shen Z-P, Shi L, Yuan D.-H. Photocatalytic Membrane Reactors in Water Treatment: Configurations and Influencing Factors. *Catalysts*. 2017. № 8. С. 224. URL: <https://doi.org/10.3390/catal7080224> (дата зведення 27. 05. 2024).
38. Черниш Є. Ю. Розробка екологічно безпечних технологічних рішень утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. 2017. № 2. С. 140-147. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ebzp_2017_2_20 (дата зведення 20. 02. 2024).
39. Chabalala M. B., Gumbi N. N., Al-Abri M. Z. Photocatalytic Nanofiber Membranes for the Degradation of Micropollutants and Their Antimicrobial and Their Antimicrobial Activity. *Recent Advances and Future Prospects*. 2021. № 11. С. 678-680. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes11090678> (дата зведення 27. 05. 2024).
40. Тихомірова Ф. А. Зелена хімія: нова хімічна філософія. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2015. № 2. С. 93-100. URL: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50636](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50636) (дата зведення 20. 02. 2024).
41. Синюк О. М. Наукові основи проектування обладнання для переробки полімерних відходів у виробі легкої промисловості: автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.05.10: Хмельницький національний університет. Хмельницький, 2018. 485 с. URL: <https://elar.khmnpu.edu.ua/handle/123456789/7647> (дата зведення 20. 02. 2024).
42. Larrere R. Questioning the Nano-Bio-In o-Convergence. *Hyle-international journal of philosophy of chemistry*. 2009. № 1. Р. 15-20. URL: <https://www.hyle.org/journal/issues/15-1/larrere.htm> (дата зведення 27. 05. 2024).
43. Пат 75743 України, МПК (2006):CO5D 3/00. Спосіб комплексної переробки фосфогіпсу в добрива / Удовенко О. Г., Мудрий

О. П., Литвинчук Т. В.; патентовласник Одеський Національний Політехнічний університет № 20040503924; заявлено 24. 05. 2004; опубліковано 15. 05. 2006. № 5. 6 с. URL: <https://uapatents.com/6-75743-sposib-kompleksno-pererobki-fosfogipsu-v-dobriva.html> (дата зведення 20. 02. 2024).

44. World Class Research – Phosphogypsum September 23, 2014 (Agrium Inc. 13131 Lake Fraser Drive S. E. Calgary. Alberta. T2J 7E8). URL: <http://www.agrium.com/en/what-we-do/our-stories/2014-09-23/world-classresearch-phosphogypsum> (дата зведення 27. 05. 2024).

45. Черниш Є. Ю. Утилізація осадів стічних вод сульфідогеною асоціацією мікроорганізмів : дис. ... канд. наук. : 21.06.01. Суми, 2014. 215 с. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/34292> (дата зведення 20. 02. 2024).

46. Folek S. Walawska B. Use of phosphogypsum in road construction. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2011. № 2. P. 18-22. URL: [10.2478/v10026-011-0018-5](https://doi.org/10.2478/v10026-011-0018-5) (дата зведення 27. 05. 2024).

47. Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum. *Internationale Baustofftagung IBAUSIL* 16. 2006. № 1. P. 875-882. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht13.04.495> (дата зведення 27. 05. 2024).

48. Черниш Є. Ю. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми : пат на винахід 114664 України, МПК C12N 11/04. C12N 11/14 : заявник та отримувач патенту Сумський державний університет - № а2015 09035; заявлено 21. 09. 2015; опубліковано 10. 07. 2027; № 13 (патент на винахід). URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/324243255.pdf> (дата зведення 19. 02. 2024).

49. Черниш Є. Ю. Наукові засади еколого-синергетичного підходу до процесу утилізації фосфогіпсу для зменшення техногенного навантаження на довкілля. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06. 01 – екологічна безпека.

Сумський державний університет. Міністерство науки і освіти України. 2019. 460 с. URL: [file:///C:/Users/pc/Downloads/diss_Chernysh%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/pc/Downloads/diss_Chernysh%20(1).pdf) (дата зведення 20. 02. 2024).

50. Черниш Є. Ю. Яхненко О. М., Пляцук Л. Д. Дослідження впливу обсягу гранульованого завантаження на основі фосфогіпсу на процес газоочищення в системах біодесульфуризації. *The scientific heritage*. 2017. № 7. С. 109-113. URL: <https://www.scientific-heritage.com/wp-content/uploads/2020/09/VOL-1-No-8-8-2017.pdf> (дата зведення 20. 02. 2024).

51. Черниш Є. Ю. Інтенсифікація процесу біологічного газоочищення за допомогою іммобілізаційного носія із фосфогіпсу. *Екологія та промисловість*. 2015. № 3. С. 46-50. URL: <https://library.ztu.edu.ua/doccard.php/105990> (дата зведення 20. 02. 2024).

52. Черниш Є. Ю. Оптимізація процесу гранулювання фосфогіпсу для систем біодесульфуризації. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: *Нові рішення в сучасних технологіях*. 2016. № 43. С. 217-222. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/26729> (дата зведення 20. 02. 2024).

53. Mahajan S. Mechanisms in heterogeneous photocatalysis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001. № 1. Р. 11-15. URL: [10.1016/B978-0-08-043152-9.02273-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043152-9.02273-9) (дата зведення 27. 05. 2024).

54. Яхненко О. М. Використання фосфогіпсу в якості іммобілізованого матеріалу для систем біологічної системи очистки. Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», НТУ «КПІ», м. Київ 27-29 травня 2015 року. 2015. 148 с. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/44980> (дата зведення 20. 02. 2024).

55. Яхненко О. М. Екологічно безпечна утилізація фосфогіпсу у технологіях захисту атмосферного повітря: дис. ... канд. техн. наук: 21.

06. Суми. 2017. 248 с. URL: https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/52068/6/critique_Melnyk.PDF;jsessionid=E25F7CB16051BD52C1509DC71BAC8842 (дата зведення 20. 02. 2024).

56. Лупашко В. А., Близнюк В. М., Попович Т.А Екологічно безпечні методи переробки вторинної сировини фосфогіпсу на сучасному виробництві. *CURRENT TRENDS IN SCIENTIFIC RESEARCH DEVELOPMENT*: зб. статей міжнар. науково-практ. конф., м. Бостон, 19-21 вересня 2024 року. Бостон, 2024. С. 74-82 – URL: <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2024/09/CURRENT-TRENDS-IN-SCIENTIFIC-RESEARCH-DEVELOPMENT-19-21.09.2024.pdf>

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

**Роль основних компонентів фосфогіпсу
в життєдіяльності мікроорганізмів**

Основні компоненти фосфогіпсу	Можливе використання хімічних елементів фосфогіпсу в клітинах бактерій різних трофічних груп
1	2
P_2O_5	Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, фосфоліпідів, багатьох ферментів, АТФ. Фосфати відіграють особливу роль в енергетичному обміні, розщепленні вуглеводів і в мембранному транспорті. Ферментативний синтез ряду біополімерів може початися тільки після утворення фосфорних ефірів вихідних сполук (після їх фосфорилування).
SO_3	Сірка входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін), пептидів (глутатіон); бере участь у синтетичних процесах у відновленому стані — у вигляді R-Sh-груп, що мають високу реакційною здатність й легко дегідратуються в S-R'-групи. Подібні реакції мають важливе значення для регуляції окисно-відновного потенціалу в цитоплазмі бактерій.
CaO	Кальцій є складовою частиною клітинної стінки грампозитивних бактерій, бере участь у роботі міофібрил цитоскелета бактерій
MgO	У якості активаторів ферментів використовуються іони Mg, Fe. Магній входить до складу рибонуклеата магнію, який локалізований на поверхні грампозитивних бактерій. Іони Mg^{2+} і K^+ активують рибосоми під час синтезу білка
Fe_2O_3	Залізо міститься в дихальних ферментах

1	2
Na_2O	Натрій бере участь у підтримці осмотичного тиску в клітині
Zn, Cu, Mo, Co, Cr, Mn	Мікроелементи беруть участь у синтезі деяких ферментів і активують їх.

ДОДАТОК Б

Фотографічний матеріал – масиви відвалів фосфогіпсу в Україні



Рис. 1. Рекультивовані відвали фосфогіпсу



Рис. 2. Площадка із свіжими відвалами фосфогіпсу



Рис. 3. Фосфогіпсові відвали на ВАТ «Сумхімпром»

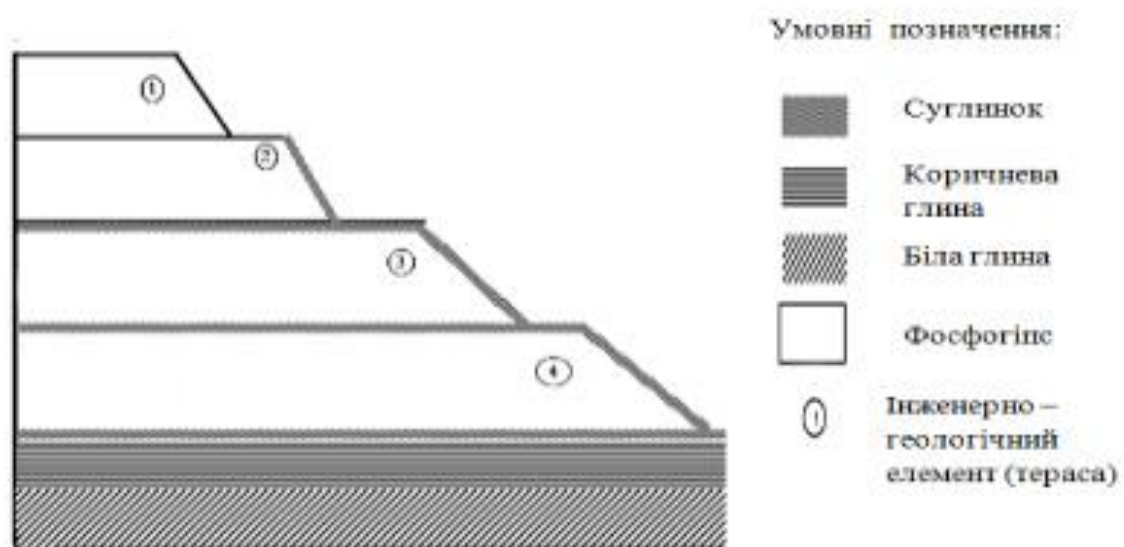


Рис 4. Модель будови відвалів фосфогіпсу

ДОДАТОК В

Особливості сукцесійних змін на поверхні субстрату відвалу фосфогіпсу

Заселенню відвалів рослинами сприяє шорсткість поверхні фосфогіпсу у вигляді западин, тріщин, а також значна його вологоємність, тому фосфогіпс, що також містить достатню кількість залишкового фосфору, сірки, кальцію й інших речовин, які виступають у ролі макро-і мікроелементів, стає непоганим субстратом для рудеральної й лугової рослинності.

На територіях з відвалами фосфогіпсу з часом (більше 5 років) у результаті проходження сукцесій навіть на поверхні нерекультивованих насипів фосфогіпсу, невеликих за площею на території даного відвала, формується рослинна кірка потужністю не більш 3–4 см. Невеликі відкриті ділянки відвала фосфогіпсу виступають субстратом для поселення на їх поверхні спочатку водоростей та мохів (рис. 1 - 2), а вже надалі, поступово, вищої трав'янистої рослинності (рис. 3, таблиця 1).



Рис 1. Корковий шар нерекультивованих ділянок відвала фосфогіпсу з поселеннями водоростей



Рис 2. Корковий шар нерекультивованих ділянок відвала фосфогіпсу з поселеннями мохів



Рис. 3. Куничник наземний, що домінує у відновних рослинних угрупованнях на поверхні відвала фосфогіпсу

Рослини, що ростуть на схилах відвалів фосфогіпсу на території України (Сумська область):

Названа родини	Представники
1	2
Трав'янисті форми	
Злакові	куничник наземний (<i>Calamagrostis epigaeios</i>) пирій повзучий (<i>Elytrigia repens</i>) плоскуха звичайна (<i>Echinochloa crusgalli</i>) мишій зелений (<i>Setaria viridis</i>) тонконіг однорічний (<i>Poa annua</i>)
Бобові	лядвенець рогатий (<i>Lotus corniculatus</i>) конюшина лучна (<i>Trifolium pratense</i>) конюшина повзучий (<i>Trifolium repens</i>) конюшина біло – жовта (<i>Trifolium ochroleucum</i>) буркун лікарський (<i>Melilotus officinalis</i>)
Складноцвіті	підбіл звичайний (<i>Tussilago farfara</i>) злінка канадська (<i>Erigeron canadensis</i>) деревій звичайний (<i>Achillea millefolium</i>) нетреба звичайна (<i>Erigeron annuus</i>) пижмо звичайне (<i>Tanacetum vulgare</i>) полин звичайний (<i>Artemisia vulgaris</i>) осот жовтий (<i>Sonchus arvensis</i>) осот рожевий (<i>Cirsium arvense</i>)

1	2
Гречишні	горець пташиний, шпорш (<i>Polygonum aviculare</i>)
Кіпрейні	енотера дворічна (<i>Onagra biennis</i>)
Норичникові	льонок звичайний (<i>Linaria vulgaris</i>)
Дерев'янисті форми	
Вербові	осика звичайна (<i>Populus tremula</i>)
Вербові	тополею білою (<i>Populus alba</i>)
Березові	береза звичайна (<i>Betula pendula</i>)
Бобові	робінія псевдоакація (<i>Robinia pseudoacacia</i>).

На засипаних суглинковим субстратом терасах відвалу відбувається повне заселення поверхні відразу трав'янистою рослинністю в менший за часом термін в 5–7 років.4. На трьох нижніх схилах відвала проективне покриття рослинності максимально повне, до верхньої частини терас, особливо недавно підданих рекультивації, кількість і видова різноманітність рослин зменшується. На старих, рекультивованих суглинком, схилах відвала проективне покриття трав'янистої багаторічної рослинності повне, на самій нижній терасі крім трав'янистої одно – і багаторічної рослинності починають оселятися молоді дерева, що свідчить про постійні повільно діючі сукцесійні зміни у рослинних угрупованнях (Рис.4).

На нижніх терасах (третя й четверта) починають оселятися деревні форми, представлені в основному осикою звичайною (*Populus tremula*), тополею білою (*Populus alba*), рідше березою звичайною (*Betula pendula*), робінією псевдо акацією (*Robinia pseudoacacia*)



Рис 4. Деревні рослини на старших за віком терасах відвалу фосфогіпсу

Незважаючи на можливість занесення насіння різних видів дерев з прилеглих територій, вкритих деревною рослинністю, поблизу відвалів (на відстані до 100 м) їх поява спостерігається не раніше ніж через 25 років після початку сукцесії.

На пустищах, які формуються навколо відвалу й перебувають у зоні їх впливу, сукцесія розвивається порівняно швидше, але і тут формування фрагментарних деревних насаджень спостерігається в основному через 20 років після відсіпання відвалів (лімітуючим фактором виступає висока кислотність субстрату, висока концентрація хімічних елементів, обумовлена в основному надходженням хімічних елементів і їх сполук з відвалів).