

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ІННОВАЦІЙНІ ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННИХ МАТЕРІАЛІВ.

ЧАСТИНА 1

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів. Частина 1 [Електронний ресурс] : навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / О. І. Янушевська, Г. В. Кримець, М. І. Літинська; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 3,3 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 99 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 2 від 30.09.2022 р.)*

*за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол № 10 від 26.09.2022 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ІННОВАЦІЙНІ ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННИХ МАТЕРІАЛІВ.

ЧАСТИНА 1

Автори: *Янушевська Олена Іванівна, к.т.н., доцент*
Кримець Григорій Володимирович, к.т.н., ст. викладач
Літинська Марта Ігорівна, к.т.н., асистент

Рецензент: *Бик Михайло Володимирович, к.х.н., доцент*

Відповідальний редактор: *Донцова Тетяна Анатоліївна, д.т.н., зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ*

Навчальний посібник містить розділи, що стосуються систематизації, характеристикації та переробки різних типів твердих та рідких вторинних матеріалів.

Метою вивчення освітньої компоненти «Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів» є опанування здобувачами ступеня магістра теоретичних основ існуючих методів екологізації процесів хімічної технології, що сприяє розумінню студентами походження шкідливих викидів і побічних продуктів процесів у хімічній галузі, способів їх переробки та утилізації.

© О. І. Янушевська, Г. В. Кримець, М. І. Літинська 2022

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

Зміст

Вступ.....		4
1	ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ	6
	1.1 ПЕРЕРОБКА ПЛАСТИКУ.....	6
	1.2 ОСНОВНІ НАПРЯМИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ	32
	1.2.1 Основні напрями використання фосфогіпсу	40
	1.2.2 Виробництво сульфатної кислоти і цементу з апатитового фосфогіпсу термічним способом.....	49
	1.2.3 Виробництво сульфатної кислоти і силікатного матеріалу з апатитового фосфогіпсу електротермічним способом.....	52
2	РІДКИ ВІДХОДИ	59
	2.1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА НОМЕНКЛАТУРНІ ДОКУМЕНТИ ЩОДО ПРАВИЛ ПОВОДЖЕННЯ ЗІ СТІЧНИМИ ВОДАМИ.....	59
	2.2 ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	67
	2.2.1 Хімічні засади фотокаталізу. Реагенти та матеріали	67
	2.2.2 Апаратурне оформлення фотокаталітичного очищення стічних вод.....	78
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	88

ВСТУП

Розробка, впровадження та експлуатація енергозберігаючих та екологічно безпечних технологій у хімічному виробництві завжди пов'язані із проведенням низки екологічних заходів, що є невід'ємною вимогою здорового існування людини в техногенних умовах. Від своєчасних та раціональних технологічних рішень щодо планування виробництва залежить енергоефективність, маловитратність, ефективність використання природних ресурсів та екологічна безпека промислового комплексу.

Необхідність викладання студентам освітньої компоненти «Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів» зумовлена сучасними викликами суспільства та загальною тенденцією до екологізації всіх сфер людської діяльності.

Освітня компонента «Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів» займає важливе місце у формуванні світогляду сучасного фахівця, оскільки надає здобувачам ступеня магістра можливість використовувати сучасні уявлення про зелену хімію та зелені хімічні технології у енергетичній, фармацевтичній, харчовій, целюлозно-паперовій та інших галузях промисловості; оцінювати вплив на оточуюче середовище виробництв різних типів та розробляти способи приведення цих виробництв у відповідність до принципів зеленої хімії. Також ця освітня компонента надає студентам необхідні знання щодо застосування на практиці принципів побудови екологічно чистих виробництв у різних галузях промисловості.

Метою вивчення освітньої компоненти «Інноваційні хімічні технології переробки вторинних матеріалів» є опанування здобувачами ступеня магістра теоретичних основ існуючих методів екологізації процесів хімічної технології, що сприяє розумінню студентами походження шкідливих викидів і побічних продуктів процесів, способів їх переробки та утилізації у різноманітних галузях хімічних виробництв.

Предметом освітньої компоненти є технологічні способи та схеми, а також технологічні режими, які дозволяють утилізувати, знешкоджувати, переробляти тверді, рідкі та газоподібні відходи різного походження.

У даному навчальному посібнику наведено класифікацію пластикових відходів; існуючі способи їх переробки, інноваційні наукові дослідження у галузі хімічної переробки пластиків; хімічний склад різних видів фосфатної сировини; основні напрями переробки фосфогіпсу, у тому числі й інноваційні наукові розробки; приклади схем водопідготовки, інформацію про будову водоочисних апаратів та приклади розрахунків конструкційних параметрів обладнання.

1 ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ

1.1 ПЕРЕРОБКА ПЛАСТИКУ

Завдяки ідеальним властивостям полімерів, таким як хімічна, термічна та корозійна стійкість, низька щільність, можливість створення будь-якого дизайну виробу, в останні десятиліття обсяги виробництва пластмас значно збільшилися і пластик став більш застосовним як пакувальні матеріали, ніж деревина, алюміній або інші метали.

Активне використання пластику і не бажання виробників витратити ресурси на його утилізацію викликає велику проблему в усьому світі з величезною кількістю пластикових відходів, які накопичуються у вигляді сміття на сміттєзвалищах і в природних середовищах [1, 2].

Пластик може піддаватись деградації в природних умовах, але процес його розкладання не може вирішити проблему забруднення пластиком навколишнього середовища через надзвичайно малу швидкість такого розкладання. Спочатку пластик піддається фотодеградації шляхом впливу ультрафіолетового випромінювання сонця, яке забезпечує включення атомів кисню в структуру полімеру, що згодом призводить до наступного етапу – термоокислювальної деградації. Завдяки термоокислювальній деградації пластик стає крихким і руйнується на дрібніші фрагменти. Така механічна деструкція пластику триває доти, доки полімерні ланцюги окремого шматочка не досягнуть досить малої молекулярної маси, яка може піддаватися метаболізму мікроорганізмів. Мікроорганізми переробляють карбон полімерних ланцюгів в карбон (IV) оксид або вбудовують його в біомолекули, але цей процес займає від 50 до 800 років [3]. Однак, слід враховувати той факт, що більшість товарних пластиків відносно стабільні у навколишньому середовищі, що ускладнює його руйнування та деградацію. Таким чином пластик накопичується на сміттєзвалищах і, що особливо тривожно, у водоймах. З урахуванням того, що пластик може піддаватися гідролізу, у воді можуть утворюватися його мікро- та наночастки, які можуть потрапляти в

організм людини або тварини. Незважаючи на те, що у своєму звіті Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) [4], в якому розглядається вплив мікропластику в питній воді на здоров'я людини, повідомила про невідомі нині ефекти такого впливу, сам факт наявності частинок пластику у воді може і повинен викликати побоювання та стривоженість екологів усього світу. Невідомо також, які побічні продукти можуть виникати у водному середовищі за умови включення мікропластику в харчовий ланцюжок водної екосистеми. Поховання пластикових відходів під землею, призводять до отруєння навколишнього середовища через утворення токсичних речовин та забруднення підземних вод та ґрунтів [5].

Промислові відходи, які утворюються в результаті виробничих циклів, а також побутові відходи, що виникають в результаті проходження життєвого циклу людини складають величезний сегмент твердих відходів (ТВ). Основними методами утилізації твердих відходів, на теперішній час, є захоронення на полігонах і промислова переробка.

Переробка пластику залишається однією з ключових стратегій позбавлення від екологічних проблем, пов'язаних із накопиченням пластикових відходів. Окрім того, пластмаси у своїй більшості виробляються з нафтохімічної сировини, вартість якої зросла за останні десятиліття і вона є дефіцитною для нашої держави. Отже, переробка пластику здатна зменшити залежність від викопного палива.

Процес переробки пластикових відходів є багатостадійним, що потребує багато часу на зусиль. Навіть у країнах з розвиненим підходом до поводження з відходами та тривалим досвідом переробки пластику, показники, зазвичай, набагато стриманіші, ніж такі ж показники для інших матеріалів, що піддаються вторинній переробці. Частково це викликано величезною різноманітністю використовуваних пластмас, добавок до них та композитів на їх основі.

Процеси переробки пластику поділяють на високотемпературні та низькотемпературні. Чим нижча температура процесу технології, тим більше

він чутливий до типу та якості відходів, вимагає більш ретельного сортування відходів. Чим чутливішою є технологія, тим більш детальне сортування відходів потрібно.






У багатьох європейських країнах, таких як Данія, Нідерланди, Швеція, Норвегія та інші, до сміттєзвалищ потрапляє лише частка твердих побутових відходів (ТПВ), що складає приблизно 5 %. В Україні ситуація із відходами є загрозовою, більш ніж 93 % їх залишається на сміттєзвалищах (16 % не відповідають нормам екологічної безпеки, 4,2 % полігонів для ТПВ переповнені, 30 % потребують негайної паспортизації). Кожного року в Україні створюється до 26 тисяч стихійних сміттєзвалищ. Однією з головних задач, що необхідно вирішити на шляху до ЄС, є введення нормативних вимог в галузі поводження з відходами, що забезпечить їх сортування. Кількість населених пунктів, де успішно впроваджено цей метод з кожним роком зростає – з 822 у 2017 р. до 1181 у 2018 р. Однак, це лише 4 % України [6].

Завдяки передовим інноваційним методам сортування і логістики збору відходів, що є доступними сьогодні, повномасштабне впровадження технологій низкотемпературної хімічної переробки видається можливим з точки зору швидкості перебігу всього технологічного процесу. Так, наприклад, група компаній CPG (ексклюзивний представник польської компанії Vin-E в Україні), презентувала інноваційну установку для роздільного збору відходів. Унікальність цієї установки полягає в тому, що ідентифікація сміття (скло, папір, пластик, органіка) відбувається за рахунок штучного інтелекту. Достатньо просто піднести щось з вищезазначених типів сміття до установки і після автоматичного відкриття кришки установки, за долю секунди, штучний інтелект Vin-E самостійно визначає в який з 4-х ємностей необхідно покласти сміття [7].



Пластмаси поділяються на термореактивні пластмаси і термопласти. Під час нагрівання термопласти не зазнають хімічних змін, тому їх можна піддавати вторинному формуванню. Основні види термопластів наведено в

таблиці 1.1. PE поділяють на поліетилен низької щільності (LDPE) та поліетилен високої щільності (HDPE), а також на лінійний поліетилен низької щільності (LLDPE), залежно від структурного розподілу полімерних ланцюгів у пластику.

Таблиця 1.1 – Види пластику

Номер	Абревіатура та назва	Температура плавлення	Використання
 PETE	PETE: поліетилентерефталат	260 °C	Пляшки та фляги для безалкогольних напоїв, мінеральної води, миючих засобів та фармацевтична продукція; блістери; упаковка для готових страв
 HDPE	HDPE: поліетилен високої щільності	120 – 135 °C	Товстостінні вироби, такі як пляшки та колби, бочки, каністри, ящики та інші види тари
 V	PVC: полівінілхлорид	150 – 220 °C	Блістерні упаковки для ліків; плівки для швидкопсувних продуктів
 LDPE	LDPE: поліетилен низької щільності	105 °C	Фольга та плівка, наприклад термоусадочна плівка, трубчаста плівка, мішки та обгортки для хліба, овочів, фруктів та пакетів
 PP	PP: поліпропілен	160 °C	Відра, ящики, коробки, кришки для пляшок або фляг, прозора упаковка для квітів, рослин, кондитерських виробів; стаканчики для йогурту та молочних продуктів; промислові клейкі стрічки

Продовження таблиці 1.1

 PS	PS: полістирол	270 °C	Одноразове харчування; ящики та посуд для м'ясопродуктів та овочів; ящики для льоду; ящики для відеокасет
 OTHER	Інше	–	Інша упаковка

Реактопласти можуть виплавлятися і приймати форму лише один раз і після отвердіння вони не можуть піддаватися вторинному плавленню. Це відбувається через необоротну хімічну реакцію, що перебігає в процесі термоотвердіння. Поліуретан (PUR) є одним з найбільш відомих термореактивних пластиків. Переробка термореактивних пластмас є складнішою і можлива з використанням хімічного процесу.

Розглянемо етапи процесу сортування:

- першим етапом є збір пластику;
- другий етап – розподіл і сортування: відбувається за формою, щільністю, розміром, кольором або хімічним складом;
- третій етап – тюкування/ущільнення роблять для зручного транспортування;
- четвертий етап промивки: видалення (неорганічних та органічних) забруднень;
- п'ятий етап подрібнення: різання пластику до пластівців необхідного розміру;
- шостий етап компаундування та гранулювання пластівців в гранулят, щодо вимог подальшої технології переробки або використання.

Приклад промислового сортування: PMD – це окрема схема збору в Бельгії «Plastics, Metalen en Drinkkarton» (пластмасові, металеві та картонні упаковки для напоїв) [8]. У спеціальні ємності збираються всі «тверді пляшки» упаковки (вода, лимонади, молоко, мило та пляшки для миючих засобів),

металеві банки (банки від напоїв, консерви та косметика, наприклад дезодоранти) та картонні упаковки від напоїв. За типом пластику у відходах найчастіше зустрічається PET, рідше HDPE і менша частина PP (в основному ковпачки). LDPE входить до складу етикеток. Зібрані відходи доставляються на сортувальні підприємства. Схема сортування показана на рис. 1.1.

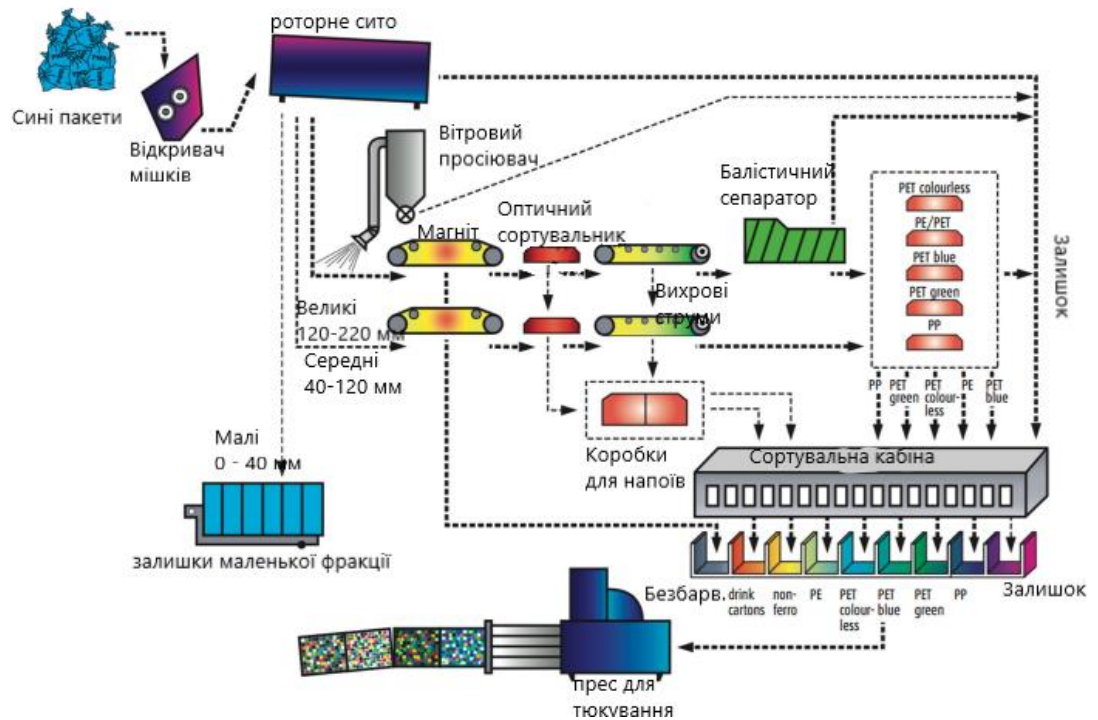


Рисунок 1.1 – Сортування PMD

Сортування від PMD до такого проміжного продукту як змішані пластмаси: LDPE потрапляє роторного сита (сортування за розміром). Дуже маленькі (кришки від пляшок) і занадто великі предмети (мішки) не переробляються. Середня (40 – 120 мм) і велика (120 – 220 мм) фракції переходять далі до додаткового вітрового розсіювача та просіюються, позбавляючись від пухкого паперу, етикеток та поліетиленових пакетів. З метою видалення чорних металів змішані відходи проходять через магніт, для видалення картону через оптичний сортувальник та вихровий струм для видалення кольорових металів, переважно алюмінію. Велика фракція

проходить через балістичний сепаратор, який видаляє весь «м'який» пластик, тобто фольгу. «Важкий» пластик, а саме – пляшки, залишаються.

Решта змішаних пластмас розділяються у подальшому за допомогою методу FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) на PET і HDPE. Сортувальники оптичного розпізнавання кольорів розрізняють пластики PET на прозорий, синій і зелений. Потоки пластику проходять через сортувальну кабінку, де вони сортуються ще раз. Після цього відокремлений HDPE, синій PET, зелений PET та прозорий PET транспортують за межі виробничого майданчика.

FT-NIR є найбільш широко використовуваною технікою для автоматизованого сортування пластмас. Однак вона має кілька обмежень, а саме:

- якщо пластик забруднений або на ньому буде етикетка, світло може відбитися від бруду або етикетки і дати хибний результат ідентифікування;
- комбіновані пластики, що складаються з більш ніж одного полімеру (багат шарова пакування), відсортовуються некоректно;
- FT-NIR не ідентифікує темні або чорні продукти.

Сортування кваліфікованим оператором «вручну» є високо вартісним, але може бути високоефективним. У рамках переробки PMD оператор може сортувати молочні пляшки (HDPE) або сортувати пляшки певних кольорів (зелена, синя, білий PET), також для сортування інших фракцій відходів від пластикових виробів.

Приклад сортування змішаних відходів пакування: PET, HDPE, PP, LDPE, PS, PVC. Крім того, непакувальні полімери, такі як акрилонітрил-бутадієнстирол (ABS), поліамід (PA), полікарбонат (PC), забруднюють суміші, а також органічні (харчові) залишки. Таку складну суміш полімерів можна відсортувати шляхом серій промивання, подрібнення та сепарації.

Процес сортування відходів полімерів (рис. 1.2) починається із завантаження матеріалу на стрічкову систему, яка транспортує суміш до

подрібнювача сирої сировини, що зменшує вироби до частинок розміром з кулак (1-ше подрібнення).



Рисунок 1.2 – Переробка змішаних пластикових відходів

Далі відходи надходять до першої промивки у обертовому барабанному млині, де каміння, метали і скло розділяються гравітаційним методом, а потік води забезпечує промивку (1-ша промивка). Потім відходи потрапляють на фрикційні миючі машини (2-га промивка) для видалення органічних відходів, що налипають на пластик. Великі за розміром фракції подаються в інший подрібнювач (2-е подрібнення), де вони подрібнюються до пластівців розміром приблизно 1–12 мм. Одразу після цього пластівці промиваються в фрикційних миючих машинах (3-тя промивка). Потім промиті та подрібнені пластикові відходи потрапляють до поплавкової сепараційної установки (1-е розділення за щільністю). PP і PE у воді будуть залишатися на поверхні (поплавкова фракція), а інші полімери, такі як PET, PS і PVC, будуть

спускатися на дно. Оскільки ця стадія передбачає використання води, пластівці одночасно проходять 4-ту промивку. Пластик, розділений на дві фракції пропускають через магніт (видалення залишків заліза) до механічної сушарки. Матеріал, що отримали є сумішшю технічних пластмас. Поплавкова фракція потрапляє у вітряний розсіювач (2-е розділення за масою). Тут висхідний повітряний потік видаляє усі «м'які» фракції, (фольгу, яка є у складі LDPE і PP). Решту твердої фракції (PP і HDPE) використовують як вторинну сировину. М'яка фракція (LDPE і деякі PP) має занадто низьку насипну щільність, тому вона проходить остаточну регрануляцію (з фільтрацією розплаву) шляхом екструзії.

Останніми роками проблему переробки вторинного пластику намагаються вирішити різними шляхами, проте узагальнено їх можна поділити на два основні способи: механічна та хімічна переробка. Методи переробки пластику вибираються з аналізу його складу. На рис. 1.3 наведено основні шляхи переробки пластикових відходів в залежності від їх складу [9-12].

Первинна переробка, так звана переробка замкнутого циклу – це механічна повторна переробка окремого незабрудненого пластику, що призводить до отримання продукту еквівалентної якості.

Вторинна переробка – це механічна переробка, яка знижує якість переробленого матеріалу.

Третинна переробка – це хімічна переробка або переробка вихідної сировини, яка розщеплює полімери до мономерів із якісним відновленням переробленого матеріалу.

Четвертинна переробка – це спалювання відходів для відновлення енергії.

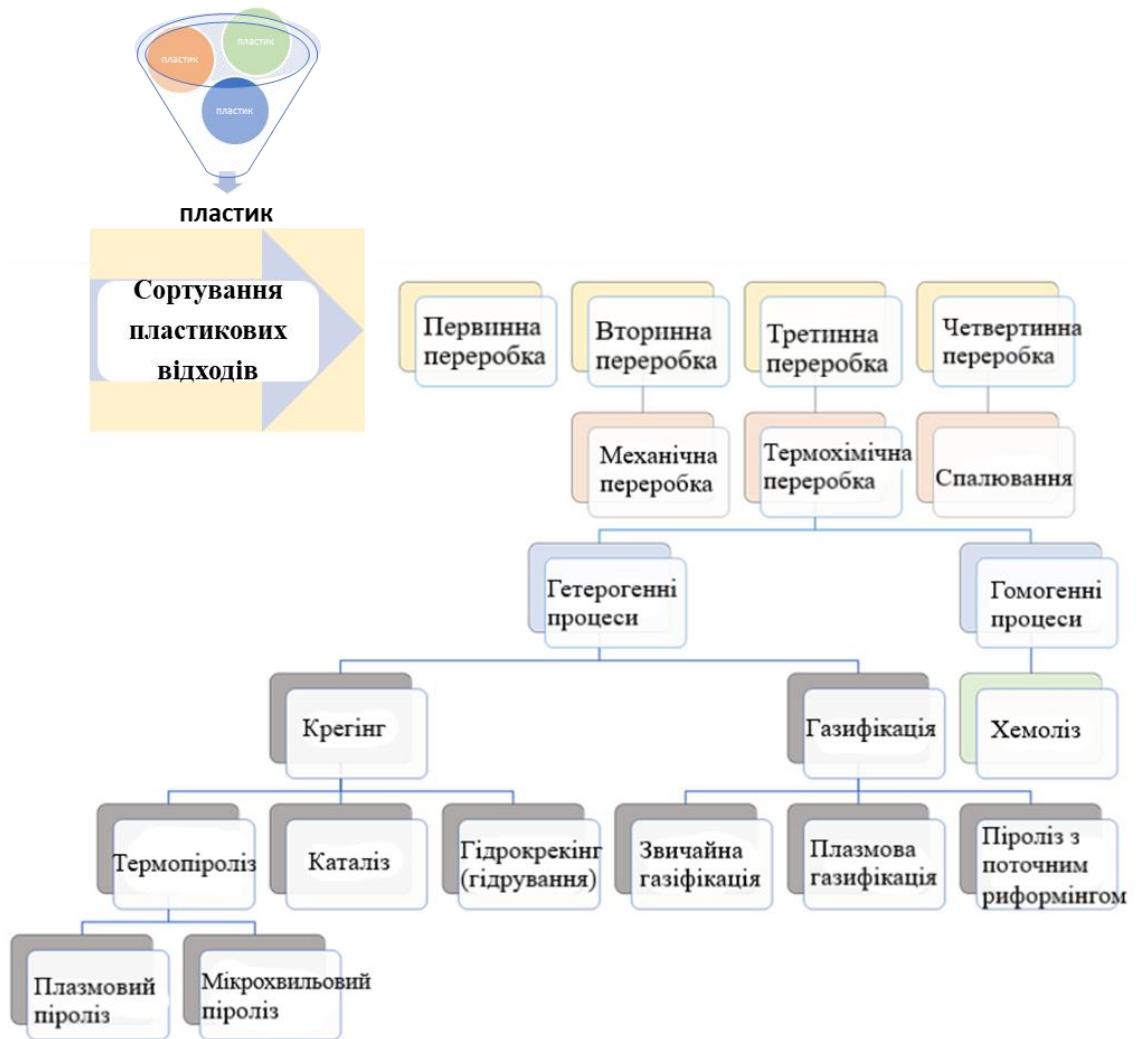


Рисунок 1.3 – Шляхи переробки твердих пластикових відходів

Первинна переробка не використовується для твердих побутових відходів (ТПВ), оскільки вона не націлена на переробку забруднених змішаних пластиків. Чутливість технології можна зменшити шляхом підвищення температури процесу. Вторинна переробка вимагає ретельного сортування. Третинна переробка веде до виробництва сировини, дозволяє повторне використання пластику та цілком відповідає нинішнім прагненням закритого циклу використання пластику. Пластикові відходи мають великий потенціал як джерело для виробництва хімічних речовин і палива. Четвертинний метод скорочує термін служби матеріалу. Він використовується в багатьох країнах, але багато в чому є проміжним рішенням, оскільки він не повністю

узгоджується з принципами циклічної економіки і провокує викиди великих обсягів токсичних газів в атмосферу.

Термічний крекінг (звичайний піроліз) є доступною технологією для відходів пластмас, які важко деполімеризувати, наприклад багатошарової пластикової упаковки. Процес відбувається за помірних і високих температур і за відсутності кисню. Основними труднощами є складність реакцій (коли пластмаси змішуються із забруднювачами) і велика кількість енергії, необхідної для цього процесу. Піроліз мало підходить до переробки полівінілхлориду (ПВХ), тоді в піролізному мастилі можуть утворюватися хлоратні сполуки, які ускладнюють його подальше використання. Параметрами, які впливають на кінцеві продукти, є температура, тиск, час перебування в реакторі, введення каталізаторів і швидкість нагрівання. Продуктами відходів термічного крекінгу пластмас є газ, вуглець і рідке мастило. У багатьох випадках піролізне мастило є найбільш бажаним продуктом процесу через його відносно високу теплотворну здатність і широкий спектр потенційних застосувань, наприклад, у нафтових сумішах. Піролізне мастило часто вимагає очищення перед подальшим використанням. Температура процесу коливається від 300 до 700 °C [13]. Прикладами повномасштабного піролізу пластику є два заводи, розташовані в Севільї та Альмерїї (Іспанія), що належать компанії Plastic Energy. Компанія використовує термічну анаеробну конверсію, яка включає плавлення та газифікацію пластмас з наступною конденсацією та рафінуванням. Заводи можуть переробляти всі види пластикових відходів. Однак ефективність і рентабельність процесу змінюються в залежності від суміші та якості сировини.

Плазмовий піроліз поєднує звичайний піроліз з термохімічними властивостями плазми для перетворення пластикових відходів у синтез-газ. Технологічні температури дуже високі, коливаючись від 1730 до 9730 °C, а відходи пластмас розкладаються на мономери. Процес надзвичайно швидкий, триває від 0,01 до 0,5 секунди, залежно від температури процесу та типу

відходів. Отриманий синтез-газ складається в основному з CO, H₂ та невеликої кількості вищих вуглеводнів, має високу теплотворність, що робить його придатним для виробництва електроенергії в турбінах або виробництва водню. Плазмовий піроліз є відповідним методом для змішаних відходів пластикової сировини та перспективною технологією для виробництва газоподібного палива або хімічного виробництва. Це вирішує проблему токсичних сполук у синтез-газі через те, що температура процесу достатня, щоб розкласти органічні сполуки та обмежити утворення вільного хлору з HCl, що є поширеною проблемою в інших технологіях хімічної переробки. Крім того, технологія має значно нижчі рівні викидів. Плазмовий піроліз відходів пластику досліджувався лише в лабораторних масштабах [14].

Піроліз за допомогою мікрохвильової печі включає змішування пластмаси з діелектричним матеріалом, який є потужним поглиначем мікрохвиль. Тепло, що поглинається від мікрохвиль, передається пластику. Джерела мікрохвильового випромінювання дозволяють досягати високих температур та швидкості нагріву. Процес забезпечує більш високі швидкості нагріву, селективним нагріванням матеріалу, рівномірний розподіл тепла, точний контроль над процесом. Оскільки ефективність нагрівання різна для різних абсорбентів, може бути важко використовувати діелектричні абсорбенти ефективно в промислових масштабах. Інженери перевірили потенціал піролізу за допомогою мікрохвильової печі для переробки упаковки, включаючи алюмінієві та полімерні ламінати, які часто присутні в твердих промислових відходах (ТПВ). Результати показали, що технологія підходить для обробки цих матеріалів і, можливо, може служити для переробки великої кількості відходів. Наразі піроліз за допомогою мікрохвильових печей вивчався лише в лабораторних і пілотних масштабах [15-17].

Каталітичний крекінг відбувається у присутності каталізатора, що дозволяє заощадити енергію та знизити витрати виробництва, оскільки

катализатори знижують необхідну температуру процесу. Додавання катализатора може знизити температуру процесу до 300–350 °С та збільшити вихід продуктів з більш високою доданою вартістю. Більшість дослідів з каталітичного крекінгу пластику виконано з чистими полімерами, оскільки на процес можуть впливати забруднювачі, присутні в потоці змішаних відходів пластику. Основна складність полягає в тому, що речовини, що містять хлор та нітроген, присутні в потоці сирих відходів, мають схильність дезактивувати катализатор, тоді як неорганічні матеріали мають тенденцію забивати пори катализатора. Тому попередня обробка відходів часто потрібна як профілактична дія. Каталітичне розкладання полімерів відбувається за тими ж стадіями реакції, що й каталітичний вуглеводневий крекінг, що використовується на нафтопереробних заводах, і катализатори, що використовуються, також подібні. Існує кілька комерційних процесів каталітичного крекінгу в промислових масштабах. Кілька компаній у всьому світі працюють із цією технологією, наприклад Samperio [18]. Одним з найбільших у світі проектів каталітичного крекінгу був проект компанії Sapporo Plastics Recycling, який разом з компанією Toshiba став власником найбільшого у світі заводу з розрідження пластикових відходів у Японії. На підприємстві було перетворено 15 000 т змішаних відходів пластику в легке масло, яке використовувалося як сировина для нових пластикових виробів, середнє паливо, еквівалентне дизельному паливу, і важкий мазут, що використовується для виробництва електроенергії. Однак Sapporo Plastic Recycling вийшла з бізнесу в 2010 році через фінансові проблеми.

Гідрокрекінг – процес, що включає додавання водню до технології крекінгу, що призводить до підвищення якості продукту. Процес відбувається за підвищеного тиску водню, приблизно 70 атм, і у діапазоні температур від 375 °С до 500 °С. Відходи пластику піддають низькотемпературному піролізу перед основним процесом, що веде до переходу пластику у рідкий стан, звільненого від неперегінних речовин. Потім рідина проходить через шар катализатора, який відіграє важливу роль у процесі гідрокрекінгу, оскільки він

знижує температуру реакції та підвищує вихід і якість олії. Однак дослідники виявили, що наявність і тип каталізатора не мають істотного впливу на процес за підвищених температур. Найбільшою перешкодою для впровадження цієї технології є вартість водню. Водень, вироблений електричним способом, може коштувати приблизно 2500 євро за тонну. Технологія гідрокрекінгу присутня в інших галузях промисловості, наприклад, у нафтовій промисловості [19, 20].

Звичайна газифікація пластикових відходів призводить до отримання суміші вуглеводнів і синтез-газу, з наголосом на максимізацію виходу останнього і, таким чином може бути використана для виробництва енергії, енергоносіїв, таких як водень, а також хімічних речовин із синтез-газу. Газифікація твердих відходів зазвичай відбувається за температур від 700 до 1200 °C залежно від газифікуючого агенту; основні з них – повітря, пара і плазма. Газифікуючий агент визначає склад синтезованого газу та його застосування. Газ після газифікації пластмас має вищий вміст смоли, ніж газ, отримані з біомаси або газифікації вугілля, і, таким чином, загальна ефективність процесу знижується. Технічна проблема полягає в тому, щоб покращити якість синтез-газу, аби він був придатним для різних застосувань.

Під час газифікації утворюються два небажаних побічних продукти, дьоготь і вуглець. Фактичні кількості цих продуктів залежать від характеристик газифікованих пластикових відходів. Оскільки найбільш часто використовувані полімери, такі як полістирол (PS), полівінілхлорид (PVC) або поліетилентерефталат (PET), мають високий вміст летких речовин і можуть бути майже повністю перетворені в леткі сполуки в умовах швидкого піролізу, вихід вуглецю дуже низький. Газифікація з повітрям призводить до утворення синтез-газу, розбавленого атмосферним азотом, до 60 %, який має занадто низьку теплотворну здатність для використання в газовій турбіні. Турбіни нового покоління, однак, можуть ефективно спалювати синтез-газ з низькою теплотворною здатністю, якщо його очищати та частково охолоджувати. Газифікація з повітрям збагаченого киснем, з вмістом кисню від 21 до 50 % приводить до отримання синтез-газу з більш високою теплотворністю.

Газифікація з чистим киснем здатна продукувати синтез-газ, майже вільний від атмосферного азоту, таким чином, з більш високою теплотворною здатністю. Цей тип процесу газифікації вимагає відокремлення кисню від повітря, яке здійснюється в установці поділу повітря. Це є життєздатним лише для великомасштабних установок понад 100 000 тон сировини на рік. Газифікація з паром призводить до отримання безазотного синтез-газу з високою теплотворністю та високою концентрацією водню через що його використовують в процесах синтезу нових пластикових виробів [21, 22]. Діючий повномасштабний завод, заснований на технології газифікації, з потенціалом для сприяння розвитку циркулярної економіки належить компанії Enerkem і розташований в Едмонтоні (Канада). Він перетворює 100 000 тон висушених і відсортованих відходів щорічно на 38 мільйонів літрів біопалива: метанол, потім етанол і етилен. На заводі використовується технологія парової газифікації в реакторі з псевдозрідженим шаром. Процес перетворення триває менше десяти секунд, після чого синтез-газ очищують і кондиціонують. Технологія Enerkem розщеплює весь пластик до водню і чадного газу та виробляє з нього біопаливо. Процес вимагає високого рівня розділення відходів і дуже великої кількості енергії.

Плазмова газифікація використовуються вже більше 30 років у різних сферах застосування, таких як хімічна, металева та космічна промисловість. Плазмова технологія в основному використовується для розкладання небезпечних відходів, і її впровадження в індустрію перетворення відходів в енергію (waste-to-energy – WTE) є відносно новим. Плазмова газифікація – це процес, в якому плазмові пальники створюють електричну дугу шляхом проходження електричного струму через газ. Неочищені відходи контактують з плазмою, що генерується електричним струмом в реакторі. Умовами процесу зазвичай є атмосферний тиск, а температура коливається між 1500 °C і 5000 °C, але може досягати навіть 15000 °C. Час перебування в газифікаторі дуже короткий, близько декількох хвилин. Органічна речовина вихідної сировини

перетворюється на синтез-газ, тоді як неорганічна речовина перетворюється на інертний шлак.

Плазмові газифікатори мають високу толерантність до низькоякісної сировини [22]. Плазмова газифікація покращує звичайний процес газифікації та призводить до більш високої чистоти продуктового газу зі зниженим рівнем смол. Для роботи плазмових газифікаторів необхідна дуже висока витрата електроенергії. Підвищені вимоги до електроенергії та покращена якість газу означають вищі експлуатаційні витрати та більші інвестиції. Деякі з перших комерційних застосувань плазмової газифікації розташовані в Японії – завод WTE, що належить компанії Westinghouse Plasma Corporation і Hitachi Metals. У Європі плазмова газифікація недоступна.

Піроліз з поточним риформінгом здійснюється в двох з'єднаних рядових реакторах для стадій піролізу та риформінгу. Підвищений інтерес до процесу піролізного риформінгу полягає у високому утворенні водню у процесі, в якому вихід газу зазвичай перевищує 30 %, а газ не містить смол. Температура процесу коливається від 500 до 900 °C залежно від вихідної сировини, конфігурації реактора та матеріалу шару. Домішки в пластикових відходах залишаються в реакторі, і вони не мають жодного контакту з каталізатором риформінгу. Це запобігає дезактивації каталізатора. Температура процесу нижча, ніж при газифікації, що, в свою чергу, знижує витрати виробництва. Смолу з газового продукту можна повністю видалити. Отримання у виробництві водню значно вище, ніж у процесі парової газифікації. Незважаючи на великий потенціал, дослідження технології наразі обмежені лабораторним масштабом. Науковці розробили пілотну установку 2 кг/год для піролізу та поточного риформінгу ТПВ. Перш ніж технологію можна буде впровадити в промислових масштабах, необхідно вирішити кілька проблем, наприклад, детальне дослідження дезактивації каталізатору. Дослідження [23, 24] довело доцільність швидкого піролізу та поточного риформінгу різних пластмас і пластикових сумішей. Процес проводився в безперервному режимі, що є дієвим результатом і віхою для розвитку цієї технології.

Одним із актуальних методів зменшення забруднення довкілля пластиківими відходами і, до того ж, отримання сировини для палива – це хімічна переробка пластику. Процес хімічної переробки пластику включає в себе етап збору різних типів пластику, їх сортування та сегрегації в залежності від типів полімерів, стадію каталітичного крекінгу та отримання вторинних енергоресурсів.

Як було згадано вище полімерні матеріали розділяють на терморективні (реактопласти) та термопласти матеріали (thermosets and thermoplastics).

Термопластами або термопластичними полімерами (thermoplast, thermoplastic) називають полімери, здатні при нагріванні переходити у високоеластичний або в'язкотекучий стан. У такій фазі пластик переробляється у вироби. До термопластів відносять low-density polyethylene (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE). PC)), полістирол (polystyrene (PS)), polybutylene terephthalate (PBT) and polyamide Imide (PAI) та інші полімери.

Термопласти характеризуються лінійною та розгалуженою структурою макромолекул, а також відсутністю 3-вимірних зшитих структур. У цьому групі макромолекул можуть утворювати як аморфні, і аморфно-кристалічні структури. Макромолекули пов'язані один з одним, фізичними зв'язками, енергія розриву яких мала, набагато нижча за енергію хімічного зв'язку. Саме цим і зумовлений перехід термопластів у пластичний стан без деструкції макромолекул. Однак є деякі полімери з лінійною структурою макромолекул, наприклад целюлоза, які не є термопластичними. Це пов'язано з тим, що температура їх деструкції нижче температури плавлення. В основному термопласти це діелектрики, які у воді малорозчинні, є горючими, стійкими до лужних та кислотних середовищ.

Термопласти бувають наповненими чи однорідними. Однорідні термопласти, інакше їх називають смолами, поділяють на природні та синтетичні. Залежно від наповнення розрізняють: склопластики (полімери,

наповнені скловолокном), вуглецеві пластики (полімери, наповнені вуглецевим волокном), а також спеціальні пластики (полімери, наповнені різноманітними добавками – антипіренами, електропровідними та антифрикційними добавками, антистатиками, зносостійкими добавками).

Реактопластами (thermoset) називають полімерні матеріали, які формуються в процесі незворотної хімічної реакції з утворенням макромолекул, які являють собою зшити структурну сітку (затвердіння). Реактопластичні полімери діляться на: епоксипласти (основа – епоксидні смоли), ефіропласти (основа – акрилові олігомери), фенопласти (основа – фенолформальдегідні смоли), амінопласти (основа – сечовино- і меламінодоформи). За рахунок зшитої тривимірної структури реактопласти твердіші, тендітніші, а також мають нижчий коефіцієнт теплового розширення, більшу термостійкість, мають стійкість до органічних розчинників і слабких кислотних і лужних середовищ. Після завершення затвердіння вироби перетворюються на неплавкий і нерозчинний полімер, який практично не піддається вторинній хімічній переробці, а при нагріванні не плавиться, а лише деструктує або спалахує. Тому вторинна переробка термореактивних пластмас відрізняється від технології переробки відходів термопластів та включає методи виготовлення вторинних прес-порошків. На першому етапі відходи реактопластів збирають, подрібнюють та розподіляють по фракціях. За рахунок того, що реактопласти містять невелику кількість незшитого полімеру, подрібнені відходи цих матеріалів після очищення від металів та бруду використовують як активний наповнювач – добавку до основної сировини та інші композиції (10–20 %). До складу обладнання, яке використовується для виготовлення вторинних прес-порошків, входять: вібротол з бункером, вентилятор, циклон і змішувач, в якому дрібна фракція вторинного прес-порошку змішується в заданих пропорціях з первинним прес-порошком [25].

У 2018 році, в інженерній лабораторії Manas-Zloczower's Case School, провели низку досліджень, пов'язаних із вторинною переробкою

реактопласту, яка дозволила б отримувати реформінг термореактивних пластмас і переробляти їх у цінні продукти. Дослідники запропонували процес використанням розчинників, що вони назвали «vitrimization». Автори процесу запевняють, що «vitrimization» перетворює термореактивний пластик на новий клас матеріалів, відомих як vitrimer polymers, які можна реформувати та переробляти. Але ці роботи поки що знаходяться в процесі розвитку і далекі поки що від того, щоб бути впровадженими в промислових масштабах [26]. Однак такий вид переробки пов'язаний з проблемою забруднення первинного матеріалу під час виробничих процесів і, як наслідок, вторинного забруднення перероблених матеріалів, що може мати хімічний або мікробіологічний характер. Відомий факт, що управління з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів і медикаментів (FDA) висловило побоювання з приводу використання перероблених пластикових матеріалів для харчових продуктів [27]. До того ж, механічні методи переробки пластиків дають кінцеві продукти з нижчими термомеханічними властивостями.

Тим часом наростає занепокоєння екологів щодо переробки пластмас. За оцінками дослідників у 2015 році [28] у всьому світі було вироблено до 99 мільйонів метричних тон (Мт) mismanaged plastic waste (MPW). До 2060 цей показник може збільшитися до 265 Мт на рік. Нормативні акти з охорони навколишнього середовища роблять небажаними способи переробки пластику шляхом спалювання чи поховання, тоді як ЄС передбачає рівень переробки відходів упаковки у 2030 році на 55 % [29].

На сьогоднішній день можна виділити такі хімічні способи переробки відходів пластмас:

- гідроліз – полягає у розщепленні пластику водно-кислотним розчином, при високій температурі.

- гліколіз – переробка з додаванням гліколю ($C_nH_{2n}(OH)_2$) у процесі деполімеризації за температур понад 210–250°C.

- метаноліз – у цьому випадку відбувається розщеплення полімерних відходів за допомогою метанолу в реакторах під тиском та з високими температурами.

- піроліз – заснований на методі термічної деструкції пластику, у ході чого сировина розщеплюється на мономери. При цьому неприпустиме попадання повітря у реакційне середовище. При використанні цього способу немає необхідності у ретельному сортуванні та очищенні відходів.

У роботі [30] показано використання каталітичного піролізу біомаси (целюлози, ксилану або лігніну) та поліетилену (ПЕ) з використанням ZSM-5 як каталізатору. Було показано, що вихід вуглеводнів після каталітичної конверсії зростає, а утворення коксу на каталізаторі зменшується порівняно з некаталітичним піролізом суміші біомаси та ПЕ. Це свідчить про можливість селективної переробки парів високомолекулярних вуглеводнів у бажані продукти. Подальше використання ZSM-5 у процесі піролізу різних видів пластмас свідчило про зниження температури розкладання пластмаси у такому порядку: PE, PP, PS і PET.

Роботи, присвячені використанню цеолітів як каталізаторів у процесах переробки полімерів, свідчать про те, що наявність у цеолітах регульованого розміру пор (9,0 Å для ultrastable Y (USY) zeolite, 7,8 Å для HY zeolites порівняно з 5,6 Å для HZSM-5) сприяє селективному синтезу окремих ароматичних вуглеводнів. Така структура цеолітів сприяє проходженню продуктів з високою молекулярною масою в пори та сприяє масопереносу [31].

Переробка пластикових відходів каталітичним піролізом за допомогою цеолітів як каталізаторів є актуальним напрямком для селективного утворення ароматичних вуглеводнів [32]. Ultra-stable Y zeolites (USY) використовували в процесі конверсії полістиролу (PS) з метою спрямованого отримання бензолу та етилбензолу.

Дослідження показали [33], що використання USY порівняно з HZSM-5 дозволяє не тільки знижувати температуру піролізу пластикових відходів, але

й значно збільшує кількість рідкої фракції в продуктах, у складі якої є алкілбензоли, олефіни та нафталіни, причому олефіни – набагато вищої якості.

У роботі [34] полімери, включаючи полікарбонат (PC) (polycarbonate (PC)), відпрацьовані шини (WT) (waste tires (WT)), полібутадієнові каучуки (BR) та поліетилен (PE) (polyethylene (PE)), піддавалися піролізу в присутності каталізаторів на основі феруму чи цирконію. Залежно від виду пластику та типу каталізатора (Fe/HY and Zr/HY) при термічному піролізі вдавалося отримувати різні вуглеводні – від алканів та алкенів до моноциклічних ароматичних вуглеводнів (monocyclic aromatic hydrocarbons (MAHs)).

Використання заліза у процесах переробки пластику є перспективним напрямом [35]. Були вивчені процес піролізу полістиролу (PS) у присутності сталюого шлаку (steel slag (SS)) як каталізатора. В результаті дегідрування вуглеводнів пластику при температурі 700 °C було досягнуто отримання водню, а проведення піролізу в атмосфері CO₂ дозволяло отримувати CO. Таким чином, показано, що каталітична конверсія PS над залізним каталізатором може бути стійким способом отримання синтез-газу.

Можливості термохімічної каталітичної конверсії пластикових відходів [36] дозволяють отримувати набагато цінніші продукти, ніж широкий спектр вуглеводнів. Участь каталізатора в процесі обумовлює підвищення селективності реакцій піролізу пластику, а якісні та кількісні характеристики каталізатора можуть бути причиною синтезу нанотрубок та водню. У цій роботі досліджено каталізатори на основі Fe з додаванням Mn (0 мас.%, 1 мас.%, 5 мас.% та 10 мас.%) для переробки поліпропілену (PP) за температури 800 °C. Результати роботи свідчать, що Fe є активним центром, а Mn перешкоджає спіканню частинок заліза та стабілізує його у високодисперсному стані.

Існує багато методів [37] переробки пластмас, заснованих на алколізі (metanolysis, ethanolysis, etc.) з використанням каталізаторів. У роботі представлені дослідження з метою руйнування поліетилентерефталату (PET)

у присутності цинк ацетату. У тому числі, у роботі описані приклади каталітичної переробки біорозкладних пластмас, особливо термопластів. Типи каталізаторів, описаних для перетворення полімолочної кислоти (polylactic acid (PLA)) в метиллактат, також включають металічні каталізатори, органокаталізатори та іонні рідини. Показано, що використання ферментів як біокаталізаторів для деполімеризації пластикових відходів може бути альтернативою металевим каталізаторам [37].

Наприклад, фермент ліпаза каталізує дві протилежні реакції: синтез полімеру та деполімеризацію. Дослідники вже показали оборотну полімеризацію-деполімеризацію poly(ϵ -caprolactone) (PCL) за допомогою біокаталізатора. Успіх використання ферментів як біокаталізаторів виявляється у можливості створення безвідходних циклічних процесів: спочатку – полімеризації, потім – деполімеризації, а потім знову – полімеризації. Саме тому розуміння механізму ферментативних реакцій дозволить краще використовувати їх як біокаталізатори для переробки біорозкладних полієфірів.

Таким чином при впровадженні правильних сучасних стратегій синтезу та розкладання полімерів можна зробити прорив у вирішенні циклічного, безвідходного використання полімерів, зробити нешкідливою їх переробку і, зрештою, підвищити безпеку для людини та навколишнього середовища в цілому [38]. Для цього слід у виробництві пластмас зробити акцент на виробництві біорозкладних пластиків та активно вивчати механізми їхнього біорозкладання.

Більшість товарних полімерів не піддаються біологічному розкладу. До біорозкладних пластмас відносяться: PVC, PP, PS, PET, PUR і PE. Більш того, інертність та стійкість до мікробної атаки у полімерів можна знижувати за рахунок включення крохмалю та прооксиданту для полегшення фрагментації.

Крохмаль (амілопектин і амілаза) є одним з найбільш дешевих і поширених матеріалів, який часто використовується як біополімер для виробництва біорозкладних пластиків, які споживаються безпосередньо

мікроорганізмами (*Variovorax paradoxus*, *Comamonas* sp., *Aspergillus fumigatus*, *Acidovorax faecilis* и *P. lemoignei*), з використанням ферментів як в анаеробних, так і в аеробних умовах.

Біорозкладні пластики можуть бути двох типів: пластики на біологічній основі полігідроксіалканоатів, полілактивів (polyhydroxyalkanoates (PHA), polylactide (PLA)) та змішаного типу пластики – суміші крохмалю/поліестеру, крохмалю/поліетилену, крохмалю/полівінілового спирту (ПВС) (starch/polyester, starch/polyethylene, starch/polyvinyl alcohol (PVA) blends) [38].

Мікроорганізми утворюють колонії та прилипають до поверхні полімеру (рис. 1.4).

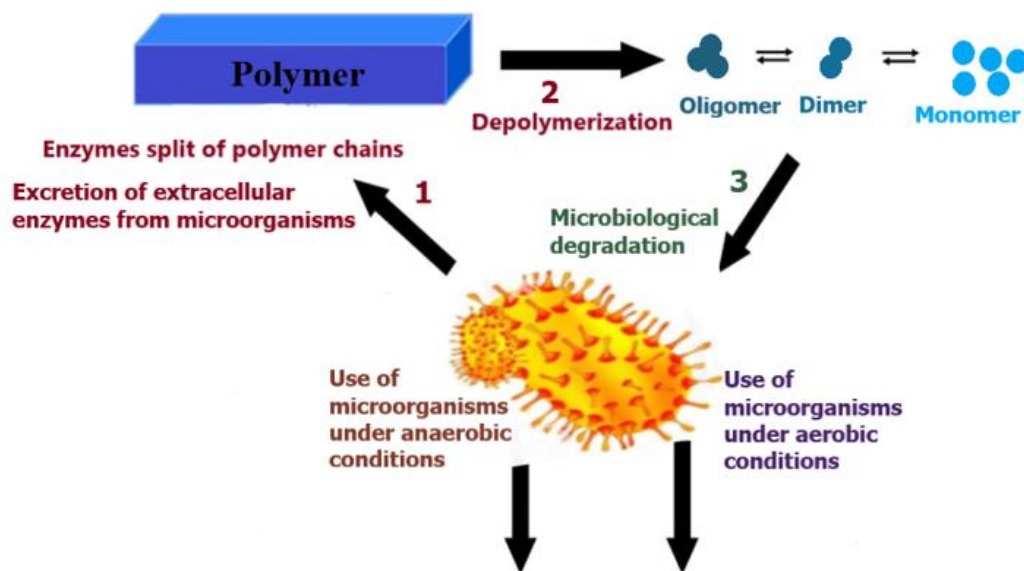


Рисунок 1.4 – Механізм біодеградації пластику.

Потім відбувається виділення мікроорганізмами екзоферменту або позаклітинного ферменту, який шляхом ферментативного гідролізу розщеплюють полімерні комплекси більш дрібні молекули, такі як димери і мономери. Таким чином, маленькі молекули набагато дрібніші.

У роботі [39] автори провели докладний аналіз складнощів, пов'язаних з біорозкладом поліетилентерафталату (PET), який у великих кількостях потрапляє на звалища та в океани. PET є поліестером, що надзвичайно важко гідролізувати через високий вміст ароматичних терефталатних ланок, що

знижує рухливість ланцюга. Для природного біорозкладання PET потрібно сотні років, але активні біокатализатори PET можуть відкрити нові можливості для його біоконверсії, в тому числі і в умовах високих температур, рН та мінералізації середовища.

Вчені знайшли штами грибкових і бактеріальних мікроорганізмів (TfCut2 з *Thermobifida fusca* KW3 і LC-кутиназа (LCC), виділена з метагенного компосту) для біорозкладання PET на низькомолекулярні олігомери або мономери, такі як бі(2-гідроксіетил) терефталат (BHET) і моно(2-гідроксіетил) терефталат (MHET) [40].

Розкладання PET на основі цільноклітинного біокатализатора [41] має переваги перед використанням вільних ферментів за рахунок ферментативної активності метаболітів. Відомо, що всі клітини як біокатализатори можуть проводити багатоступінчасті реакції, з регенерацією кофакторів, з високою стереоселективністю, наприклад, гідроксилювання неактивованих атомів вуглецю. Біокатализатори цільних клітин досить ефективні в багатоступінчастих реакціях за рахунок забезпечення ними захисного середовища для ферментів, завдяки використанню вільних ферментів. Випробування в області протеїну, що показує ефективність PET гідролази, що забезпечує 90 % деполімеризацію PET в мономерах протягом 10 год [42].

Важливим фактом є те, що ферментативно деполімеризовані відходи PET виявляють ті самі властивості, що й нафтохімічний PET, і, таким чином, біооброблений PET можна повторно використовувати у виробництві пластикових виробів.

Автори [43] розглядають альтернативні біорозкладні пластмаси, такі як полігідроксіалканоати (polyhydroxyalkanoates (PHAs)), які є нетоксичними біопластиками і легко піддаються біорозкладу мікроорганізмами при обмежених джерелах вуглецю та енергії. Автори відзначили важливість [44] розвитку індустрії біопластів, а також нових шляхів їхньої переробки. Необхідно вивчити нові мікробні ферменти та шляхи їх метаболізму, щоб оптимізувати умови, за яких полімери можуть бути ефективно розкладені.

Автори впевнено доводять, що біорозкладаючі біопластики можуть перероблятися альтернативними методами і це значною мірою зменшує кількість пластикових відходів, що потрапляють у навколишнє середовище. У той же час, біопластики, отримані з біопластиків, можуть дозволити відчутно зменшити видобуток природних вуглецевих ресурсів.

Висновки до розділу

Існуючі методи переробки пластикових відходів мають на увазі три основних напрямки: механічний, хімічний, ферментативний. Основна складність механічного методу полягає в необхідності попереднього сортування та очищення пластикових відходів. Крім того, інколи неможливо провести ретельне миття відходів через тривале накопичення пластикового сміття на звалищах. Успішно застосовуються методи хімічної переробки (гідроліз, гліколіз, метаноліз і піроліз), які не вимагають ретельного промивання і сортування відходів, але є досить енергоємними і трудомісткими. Для підвищення швидкості та селективності переробки пластмас використовується перспективний метод каталітичного перетворення пароподібної фази піролізу. Різноманітність використовуваних каталізаторів дозволяє отримувати цільові цінні напівпродукти з термопластів. Окрім розщеплення пластику, піролізні установки також можуть переробляти інші органічні відходи. Одним з продуктів піролізу є паливний газ, продаж якого може стати джерелом додаткового доходу.

Значний інтерес представляють біологічні методи переробки пластмас, як методи, які можуть дозволити в майбутньому впроваджувати саме безвідходні технології використання полімерів. З цієї точки зору актуальним є розвиток біоінженерії мікроорганізмів, здатних включати пластик у ланцюжок їх метаболізму. Біорозкладаний пластик також може бути ефективною альтернативою нафтохімічному пластику. Виробництво біопластику з продуктів розпаду цього ж біопластику може наблизити вирішення

екологічних проблем до створення «зелених технологій» у сфері синтезу та використання високополімерних сполук.

1.2 ОСНОВНІ НАПРЯМИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ

Фосфогіпс є техногенним відходом у виробництві екстракційної фосфатної кислоти. Проблема з фосфогіпсом полягає у:

- великій кількості його накопичення (мільйони тонн), що займає в Україні значні площі землі (нерідко потенційно придатних для сільськогосподарського використання);

- неоднорідному хімічному та структурному складі, що ускладнює його утилізацію та переробку;

- присутності шкідливих речовин, важких металів (зокрема, кадмію та свинцю), радіонуклідів, які можуть негативно впливати на довкілля.

Незважаючи на гідроізоляцію днищ відвалів, тривалий термін зберігання фосфогіпсу призводить до проникнення токсичних речовин в ґрунт і їх фільтрацію, формуючи з часом ареали забруднень.

Хімічний склад фосфогіпсу, в основному, визначається якістю використаної фосфатної сировини, а також способом виробництва екстракційної фосфатної кислоти. Залежно від мінералогічного складу, вихідні фосфати володіють різною швидкістю розкладання в умовах отримання екстракційної фосфатної кислоти. Цей показник визначає вміст нерозкладеної форми P_2O_5 в фосфогіпсі [45].

Присутні у вихідному фосфаті домішки, такі як сполуки магнію або полуторних оксидів, при сульфатнокислотному розкладанні повністю або частково переходять в кислоту, тим самим збільшуючи її в'язкість і погіршуючи умови кристалізації кальцій сульфату, що виділяється в осад. Кальцій сульфат, що складається з дрібних і різних за розміром кристалів, володіє поганою фільтрованістю, а отже, містить більше вільної вологи і водорозчинної (невідмитої) форми P_2O_5 . Фосфати полуторних оксидів, що перейшли в осад, збільшують вміст у фосфогіпсі цитратно-розчинної форми P_2O_5 [45-51].

Велика частина домішок виявляється на поверхні кристалів гіпсу і в проміжках між агломерованими кристалами. Деяка кількість фосфату входить до твердого розчину з гіпсу при заміщенні HPO_4^{2-} на SO_4^{2-} , оскільки обидва кристала мають однакові параметри кристалічної решітки і відносяться до однієї просторової групи. Кількість заміщеного HPO_4^{2-} в кристалічній решітці фосфогіпсу змінюється зі зміною концентрації фосфатної і сульфатної кислот в процесі отримання екстракційної фосфатної кислоти.

Дослідженнями спектру інфрачервоного поглинання і функціональних радикалів, а також визначенням середньої молекулярної маси встановлено структуру домішок у фосфогіпсі. Вони представлені карбонатною кислотою і аліфатичними кетонами з числом атомів карбону від 10 до 35. У ряді концентратів, що не мають необхідного співвідношення між SiO_2 і F для утворення H_2SiF_6 при їх сульфатнокислотному розкладанні надмірна частина фтору в рідкій фазі переродить у форму HF. Іон фтору, що опинився в зоні реакції, зв'язує завжди присутній у розчині іон кальцію в малорозчинний в цих умовах CaF_2 . Це приводить до збільшення вмісту фтору в фосфогіпсі (у ряді випадків – до 1,25 % замість типових 0,2–0,3 %). У фосфоритах міститься також деяка кількість радіоактивних елементів і кадмій сульфат. Вміст кадмію в марокканських фосфоритах становить $(1-2) \cdot 10^{-3}$ %, в сенегальських фосфоритах (Тайба) – $6 \cdot 10^{-3}$ %, в фосфоритах різних родовищ США – від $(0,5-1,6) \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ %. За тими ж даними, в фосфогіпс переходить приблизно 20 % кадмію.

У таблиці 1.1 наведені хімічні склади різних видів фосфатної сировини та фосфогіпсу.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад різних видів фосфатної сировини [52]

Походження фосфогіпсу	Хімічний склад в перерахунку на суху речовину, % мас.												
	CaO	SO_3	$P_2O_{5(\zeta\grave{a}\grave{a})}$	$P_2O_{5(\grave{a}\grave{a}\grave{a})}$	R_2O_5	$F\grave{a}\grave{a}_2O_3$	Al_2O_3	MgO	F	R_2O	CO_2	Cl	H_2O
Апатитові концентрати													
Кольський Фосфогіпс	52	-	39,4	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
	39-40	56-57	1-1,2	0,5-0,6	0,5-0,6	-	-	-	0,3-0,4	-	-	-	0,7-0,8
Ошурківський фосфогіпс	-	-	35	-	3	-	-	-	-	-	3	-	-
	38-39	54-56	-	0,7-0,8	0,6-0,7	-	-	-	0,3-0,4	-	-	-	-
Новополтавський фосфогіпс	49,8-52,7	-	33,8-40,6	-	0,5-1,7	0,4-0,9	0,1-0,8	0,4-0,8	2,1-2,7	-	1,6-8	-	-
	37-38,9	54,4-55,2	0,8-1,4	0,4-0,7	-	0,1	-	-	0,2-0,96	-	-	-	0,6-1,3
Фосфоритові концентрати													
Каратауський Фосфогіпс	42	0,8	24,5	-	2,6	1,3	-	3,5	2,6	1	8	-	20
	32,5	46,5	1,6	0,6	0,5	0,2	-	-	0,3	-	-	-	17
Марокканський фосфогіпс	52-53	-	32-33	-	1	-	-	1	4	-	6	0,02	-
	39,5	56,2	1,45	0,47	0,3	-	-	-	1	-	-	-	0,4

У розведеній сульфатній кислоті, яка зазвичай використовується в процесах переробки фосфоритів (апатитів), кальцій сульфат виділяється в тверду фазу у вигляді всіх трьох модифікацій – ангідрит, напівгідрат і дигідрат. У 5–30 %-й сульфатній кислоті за 50 °С розчинність кальцій сульфату максимальна і дорівнює 0,4 %. З розведенням сульфатної кислоти розчинність кальцій сульфату зменшується до 0,2%, тобто до розчинності його в чистій воді; ще менша розчинність кальцій сульфату (0,015 %) в 50 % – сульфатній кислоті. Дигідрат кальцій сульфату має найбільшу розчинність (0,7 %) за 25 °С в розчинах фосфатної кислоти, що містить 18,0–19,0 % P_2O_5 . Із збільшенням концентрації фосфатної кислоти до 55 % P_2O_5 розчинність дигідрату зменшується до 0,17 % в перерахунку на $CaSO_4$. Розчинність дигідрату збільшується з підвищенням температури від 25 до 80 °С, причому максимум його розчинності припадає на діапазон концентрацій фосфатної кислоти 18–25% P_2O_5 (рис. 1.5).

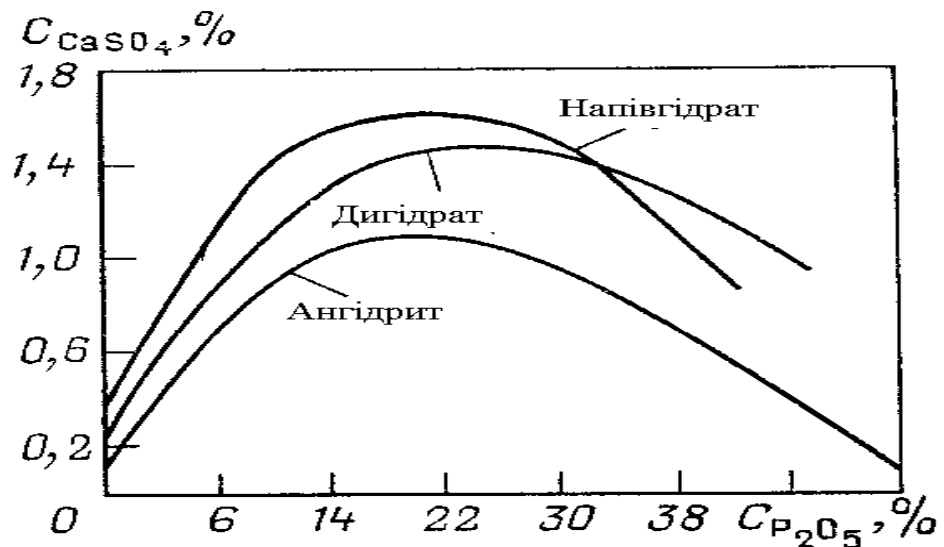


Рисунок 1.5 – Розчинність кальцій сульфату у водних розчинах фосфатної кислоти за 80 °С [52]

Напівгідрат у фосфатній кислоті розчиняється краще: в розведених розчинах (7–28 % H_3PO_4) розчинність напівгідрату є максимальною за концентрації 20 % H_3PO_4 і становить 1,6–1,66 %; в фосфорнокислих розчинах

за 120 °С, що містять 45–54 % P_2O_5 , розчинність напівгідрату зменшується від 1,06 до 0,78 %. Підвищення температури від 80 до 120 °С призводить до збільшення розчинності напівгідрату в 1,5 рази.

Добавки кремнефтористоводневої кислоти (до 1,5 % F) в розчині фосфатної кислоти концентрацією приблизно до 20 % P_2O_5 призводять до підвищення розчинності дигідрату кальцій сульфату. При подальшому підвищенні концентрації фосфатної кислоти розчинність кальцій сульфату зменшується (рис. 1.6).

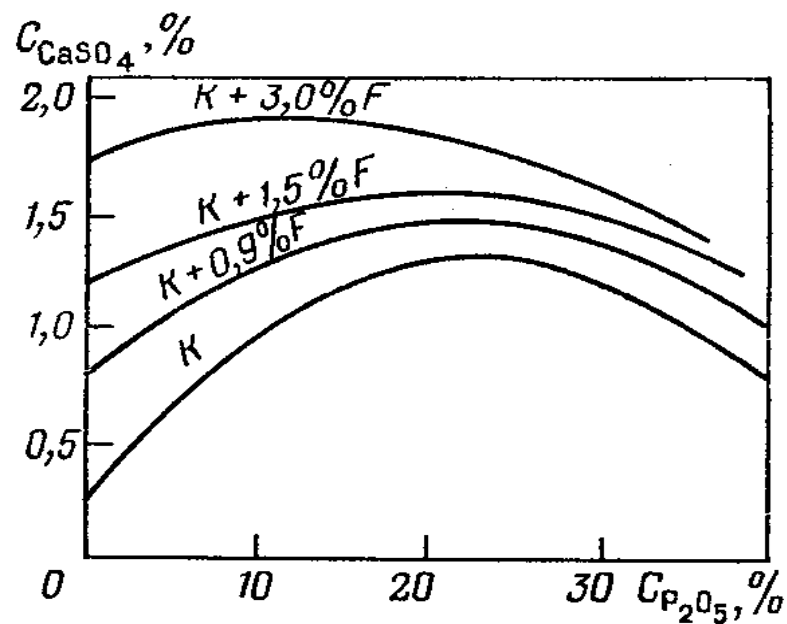


Рисунок 1.6 – Розчинність $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в розчинах фосфатної кислоти з добавкою H_2SiF_4 (у розрахунку на F) за 70 °С [52]

Розчинність фосфогіпсу в прісній воді за 25 °С складає 0,20–0,22 %, в морській воді вона вище, не залежить від температури і становить 0,37–0,38 %. Залежність зміни розчинності сульфату кальцію в прісній воді від температури наведена на рис. 1.7

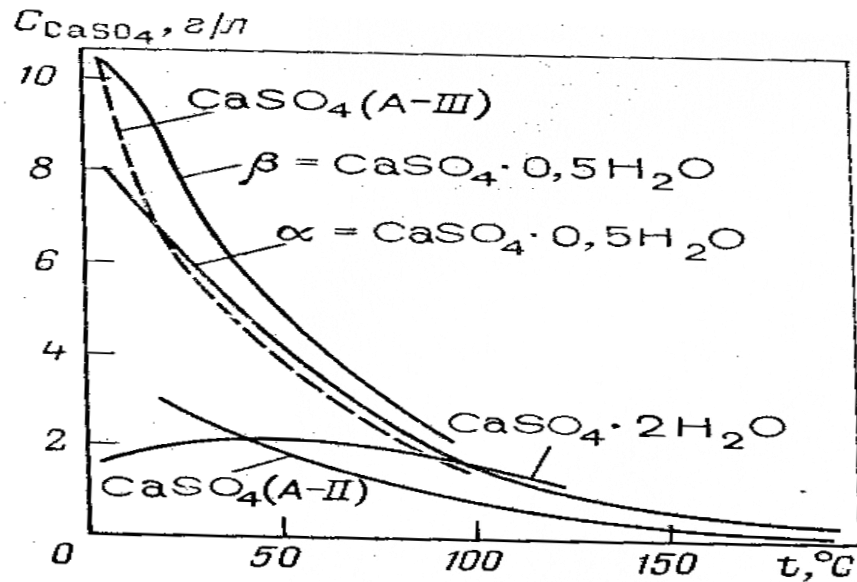


Рисунок 1.7 - Розчинність різних модифікацій кальцій сульфату в прісній воді [52]

Осад фосфогіпсу представляє собою полідисперсний матеріал сірого білого кольору, представлений агрегатами частинок, грудками з міжагрегатною порожнечою [53].

Після підсушування фосфогіпс стає більш дрібнодисперсним. У таблиці 1.2 наведено гранулометричний склад фосфогіпсу, підсушеного на повітрі.

Таблиця 1.2 – Типовий гранулометричний склад фосфогіпсу [53]

Розмір частинок, мм	+1,6	+1	+0,63	+0,4	+0,1	+0,05	-0,05
Вміст,%	0,75	0,35	0,35	0,35	42,9	37,9	22,7

Питома поверхня фосфогіпсу складає у середньому 3800 см²/г.

Густина фосфогіпсу, визначена після його попереднього подрібнення і просіювання через сито з розміром отворів 0,063 мм пікнометричним способом, становить 2,2–2,4 г/см³.

Насипна густина фосфогіпсу є величиною змінною і залежить від вологості, фракційного складу і ступеня ущільнення фосфогіпсу. Значення

густини для вільно насипаного рівня і ущільненого струшуванням фосфогіпсу наведено в таблиці 1.3. У цій же таблиці наведені значення пористості і об'ємної маси залишку (після зневоднення) для вільно насипаного і ущільненого фосфогіпсу.

Таблиця 1.3 – Властивості фосфогіпсу [53]

Вміст води, %		Насипна густина, г/см ³		Пористість, %	
$W_{\text{çàä}}$	$W_{\text{â²è}}$	$\rho_{\text{çàä}}$	$\rho_{\text{ÿä}}$	$\dot{I}_{\text{çàä}}$	$\dot{I}_{\text{ÿä}}$
43,5	29,2	0,72	0,93	78,5	76,3
32,1	14,9	0,66	0,84	76,1	69,6
22,8	3	0,55	0,7	77,5	71,1
20,3	0,3	0,5	0,68	78,8	71,6
20,1	0	0,49	0,67	79,9	71,5

Значення об'ємної маси фосфогіпсу, ущільненого статичним навантаженням при різних величинах стискаючих зусиль, наведено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Значення об'ємної маси (т/м³) фосфогіпсу під статичним навантаженням [53]

Вологість фосфогіпсу, %	Тиск при ущільненні, МПа				
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
20	0,73	0,75	0,79	0,82	0,82
41	1,06	1,14	1,27	1,33	1,4

Кут природного відкосу фосфогіпсу в спокої при вологості $W_{\text{зар}}=40-44\%$ становить $50-55^\circ$ відповідно, що свідчить про відносно низьку рухливість його часток. Фосфогіпс відноситься до дуже вологоємних

матеріалів: повна вологоємність фосфогіпсу складає $\approx 66\%$ (всі пори зайняті водою); максимальна молекулярна вологоємність дорівнює 15–16 % і характеризує здатність фосфогіпсу утримувати в собі вологу силами молекулярного зчеплення між частинками фосфогіпсу і води. Експериментально отримані кінетичні криві поглинання води фосфогіпсом (рис. 1.8) показують, що вологоємність напівгідрату у середньому в 3,6 рази вище вологоємності дигідрату.

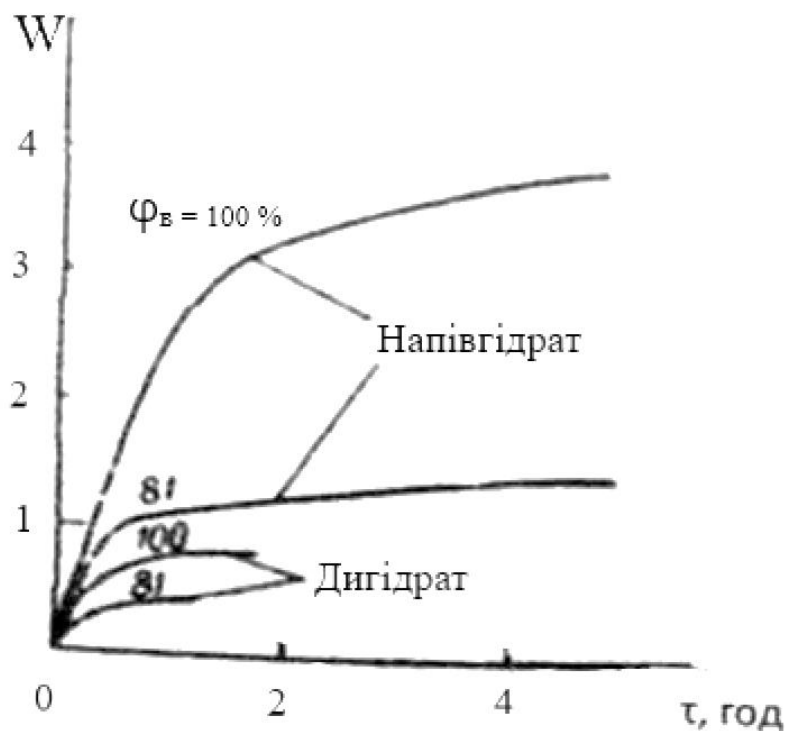


Рисунок 1.8 – Кінетика сорбції води дигідратом та напівгідратом за температури 20 °С при різній відносній вологості повітря φ_n [53]

У цих умовах коефіцієнт гігроскопічності напівгідрату в 4 рази вище, ніж дигідрату. Таким чином, дигідрат у висушеному стані є малогігроскопічним продуктом і практично не поглинає вологу. Напівгідрат сильно гігроскопічний і вимагає захисту від атмосферної водяної пари.

За зниження температури гігроскопічність фосфогіпсу різко знижується: вологоємність дигідрату при $\varphi_n = 100\%$ та $t = 0\text{ °C}$ в 2,6 рази нижче, а у напівгідрату в 4 рази менше, ніж за 20 °С.

1.2.1 Основні напрями використання фосфогіпсу

При виробництві екстракційної фосфатної кислоти на 1 т P_2O_5 отримують 4–6 т фосфогіпсу в залежності від якості фосфатної сировини.

Проблема використання фосфогіпсу є актуальною в усьому світі. Так, щорічно на хімічних підприємствах світу утворюється 120 млн т фосфогіпсу, з яких використовується лише 2 %, а 98 % – складається або скидається у моря і океани.

Оскільки у фосфогіпсі міститься багато цінних компонентів, а також $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (який є основною складовою фосфогіпсу), то можна виділити наступні шляхи його переробки [45-61]:

1) у сільському господарстві:

- для хімічної меліорації солонцевих ґрунтів замість використання природного сиромолотого гіпсу;
- для хімічної меліорації кислих ґрунтів в суміші з пиловидними вапняними матеріалами;
- для компостування з органічними добривами замість фосфоритного борошна;

2) у цементній промисловості:

- як мінералізатора – добавки до сировинної суміші (в тому числі, і в суміші з колчедановим недогарком – так званий «рудний» цемент);
- як регулятора (сповільнювача) швидкості схоплювання цементу – добавки до цементного клінкеру перед його помелом замість природного гіпсу;

3) для виробництва гіпсових в'язучих та виробів з них замість:

а) високоміцних і композиційних гіпсових в'язучих (α -модифікації напівгідрату кальцій сульфату), в тому числі, підвищеної водостійкості, і ангідритного гіпсового в'язучого, що використовуються в:

- будівництві – безпосередньо (з добавками), як штукатурного і шпаклювального матеріалу, для наливних самонівелюючих основ під підлоги

і для виробництва будівельних виробів (перегородкові плити та панелі, акустичні і декоративні плити, цегла та блоки для зовнішнього огороження будівель за відсутності або в межах допустимої радіоактивності);

- шахтах вугільної та інших галузей промисловості – для заповнення закріплюючого простору і викладки охоронних смуг;
- для виготовлення тампонажного цементу, що застосовується в низькотемпературних свердловинах в нафтовій й газовій промисловості і в геології (замість цементу);

б) випалювальних в'язучих (β -модифікації напівгідрату сульфату кальцію), які використовують безпосередньо в будівництві – як штукатурного і шпаклювального гіпсу і для виробництва будівельних виробів (перегородкові плити та панелі, гіпсокартонні листи, гіпсоволоконні, звукопоглинальні і декоративні плити та ін.);

4) для виробництва сульфатної кислоти (замість використання традиційних видів сульфурвмістної сировини – елементарної сірки і колчедану) з попутним отриманням ряду продуктів:

- цементу (у тому числі, білого) – термічним способом;
- вапна – термічним способом, у тому числі з проміжним отриманням елементної сірки;
- силікатних матеріалів – термічним і електротермічними способами;

5) для виробництва будівельних виробів із використанням непереробленого фосфогіпсу:

- блоків і панелей – в суміші з летючої золою (з електрофільтрів) і вапном;
- цеглин – пресуванням фосфогіпсу в суміші з в'язучим, отриманим з фосфогіпсу;
- виробів з фосфогіпсу та органічних в'язучих (як добавки до асфальту);

- для виробництва добрив і солей: амоній сульфату (без використання сульфатної кислоти) і крейди, суміші з карбамідом, натрій сульфатом;
- для вилучення рідкоземельних компонентів;
- як наповнювач: у виробництві паперу замість каоліну, в лакофарбовій промисловості і виробництві пластмас, скла, амоній нітрату замість традиційних матеріалів (термооброблений фосфогіпс замість натрій сульфату та ін.);
- для виробництва теплоізоляційних матеріалів;
- у будівництві автомобільних доріг.

Найбільшу кількість фосфогіпсу використовують у виробництві цементу (Болгарія, Чехія, Греція, Швеція) і сільському господарстві (Франція, Греція, Іспанія, США). Процес одержання сульфатної кислоти і цементу із фосфогіпсу здійснюється лише в Австрії і Польщі. Доки існують значні запаси природного гіпсу, заміна його на фосфогіпс у виробництві будівельних матеріалів не буде масштабною. Позитивним прикладом може бути Японія, яка не має своїх запасів природного гіпсу і повністю замінює його на фосфогіпс.

В Україні в промисловості будівельних матеріалів фосфогіпс майже не використовується. Головні причини цього полягають у наявності домішок P_2O_5 та F (відповідно 1,5 і 1%), високій вологості (близько 40 % загальної вологості), що ускладнює його транспортування та дозування. Наукові розробки і практично-дослідні випробування свідчать, що на хімічних підприємствах технологія переробки фосфогіпсу у гіпсові в'язучі відносно проста і екологічно безпечна, енергоємність процесів порівняно низька, тому відповідно до перспектив розвитку будівельного комплексу доцільно організувати виробництво гіпсових в'язучих та виробів із них на хімічних підприємствах. Доцільним є подальше техніко-економічне обґрунтування питання використання фосфогіпсу як сировини для одержання сульфатної кислоти (у комплексі з використанням останньої у замкненому циклі

виробництва фосфорних добрив), амоній сульфату та вапняно-амонійної селітри (зокрема, на ПАТ «Рівнеазот»).

Кожен з наведених способів переробки фосфогіпсу має свої переваги та недоліки. Детальніше розглянемо деякі методи переробки.

Автори [56] запропонували спосіб переробки фосфогіпсу на мінеральні добрива за допомогою обробки фосфогіпсу амонійкарбонатом. Після конверсії пульпу розділяють, випаровують розчин з отриманням кристалічного амоній сульфату. Карбонатний осад (фосфокрейд) використовують як основу для отримання аміачних добрив. Спосіб дозволяє здійснювати досить повну переробку фосфогіпсу з отриманням декількох корисних продуктів та без утворення нових твердих залишків. Недоліком способу є те, що отримання амонійсульфату в операції випаровування є енергетично затратним процесом. Крім того, рідкоземельні елементи, які містяться у фосфогіпсі, залишаються не вилученими.

Існує і інший спосіб комплексної переробки фосфогіпсу в добрива [57], який включає приготування розчину амоній карбонату; конверсію фосфогіпсу розчином амоній карбонату; розділення на фільтрі одержаної в результаті конверсії суспензії на розчин амоній сульфату, який випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого амоній сульфату, та на карбонатний залишок; змішування карбонатного залишку із плавом амонійної селітри; гранулювання і сушіння суміші. Цей спосіб відрізняється тим, що конверсію фосфогіпсу здійснюють при нормі амоній карбонату менше стехіометричної і з плавом амонійної селітри змішують карбонатний залишок, у якому утримується розчин амоній сульфату. Таким чином, запропонований спосіб переробки фосфогіпсу дозволяє одержувати новий продукт – сульфатну вапняно-амонійну селітру з різним співвідношенням солей $[\text{NH}_4\text{NO}_3]:[\text{CaCO}_3]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, і за необхідності також одержувати кристалічний амоній сульфат.

Авторами [57] знайдено спосіб переробки фосфогіпсу шляхом амонізації та карбонізації з отриманням амоній сульфату та кальцій

карбонату, переробкою амоній сульфату на кальцій сульфат та амоній хлорид з використанням останнього для термообробки кальцій карбонату за температури 340–380 °С з отриманням кальцій хлориду, аміаку і карбон (IV) оксиду для процесу карбонізації. Однак великий об'єм амоній сульфату і невеликі агрохімічні якості не дали можливості використати цей процес у промисловості.

Авторами [58] була поставлена задача – порівняти ефективність проведення конверсії фосфогіпсу амоній карбонатом та натрій карбонатом. Конверсія фосфогіпсу здійснювалась за допомогою водорозчинних карбонатів, таких як сода та амоній карбонат. Отримані добрива за таким способом не потребують додаткових витрат на упарювання, грануляцію тому, що надходять на ринок у вигляді рідких добрив, в основному NS-вмісних. Це дає можливість цілеспрямовано використовувати фосфогіпс замість традиційної сировини, що вигідно з економічної і екологічної точки зору, через зменшення впливу відходів на навколишнє середовище.

Іншим способом переробки фосфогіпсу в амоній сульфат та кальцій карбонат є обробка фосфогіпсу розчином амоній карбонату та карбон (IV) оксидом з наступним відділенням кальцій карбонату і амоній сульфатів шляхом фільтрування [59]. Пульпу обробляють карбон (IV) оксидом при охолодженні її до 35–45 °С; карбон (IV) оксид беруть в кількості 50–70 % від стехіометрії по CaO, а потім перед фільтрацією отриману реакційну масу нагрівають до 75–95 °С. Даний метод відноситься до розряду газо-рідинних: карбон (IV) оксид подають в суспензію фосфогіпсу в аміачній воді в значному надлишку (30–50 % від стехіометричної норми). До недоліку способу відноситься застосування значного надлишку реагентів – аміаку і карбон (IV) оксиду, а саме 103–107 % відповідно.

Спосіб, що представлений в заявці на патент [60], виключає ці недоліки, так як конверсію фосфогіпсу ведуть в зворотному розчині амоній сульфату, попередньо обробленому при неперервному охолодженні аміаком і карбон (IV) оксидом. Надлишок концентрації аміаку і амоній карбонату в рідкій фазі

пульпи за необхідності корегують введенням в неї частин диспергованих реагентів. Однак ці способи основані на використанні аміаку і карбон (IV) оксиду, тобто вони відносяться до газових чи газо-рідинних методів. Ці методи не дозволяють отримати достатньо високий ступінь конверсії фосфогіпсу, а також супроводжуються суттєвим виділенням реагентів у газову фазу, що потребує ускладнення апаратного оформлення.

Основні результати цих двох останніх досліджень, що ілюструють способи переробки, наведені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Основні результати досліджень [51,52] з карбонат-амонійної конверсії фосфогіпсу

№	Показник	1 приклад [51]	2 приклад [52]
1	2	3	4
1	Витрата фосфогіпсу, кг	500	700
2	Загальна вологість, % мас.	27,8	46
3	Витрата розчину амоній карбонату, кг	669 (105 % від стехіометричні норми)	511,8 (105 % від стехіометричні норми)
4	Концентрація розчину $(NH_4)_2SO_4$, % мас.	38	52
5	Витрата CO_2 газ., кг	55,5	81,3
6	Витрата CO_2 газ. від стехіометрії, %	50	70
7	Температура карбонізації конверсійної пульпи, °C	35	45

Продовження таблиці 1.5

1	2	3	4
8	Вологість осаду CaCO_3 , % мас.	31,6	24,3
9	Маса вологого CaCO_3 , кг	380,3	334,8
10	Концентрація продукційного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, % мас.	36,6	37,2
11	Вихід за кристалічним амоній сульфатом, кг	313,2	327,9

Інший спосіб включає переробку фосфогіпсу сульфатною кислотою з наступною екстракцією рідкоземельних елементів і обробкою очищеного фосфогіпсу кальцій оксидом [53]. Сульфатна кислота використовується для видалення фтор-іонів з фосфогіпсу. Амоній гідроксид чи амоній карбонат послідовно вводять в фільтрат до $\text{pH}=2-3,5$, осад не відділяють фільтруванням. Потім вводять кальцій гідроксид чи оксид до значення $\text{pH}=7-8$. Осад відділяють фільтруванням, промивають водою і виводять з процесу. Такий спосіб переробки супроводжується зниженням витрат і отриманням цінних продуктів.

На підприємствах Північної Кароліни, США реалізують поводження з фосфогіпсом за чотирма методами, а саме: 1 – скидання в океани; 2 – засипка в гірські кар'єри; 3 – сухе укладання; 4 – мокре укладання [54]. Двадцятип'ятирічний досвід подібного поводження з фосфогіпсом, хоч і не привів до рентабельної утилізації відходу, проте дозволив деякою мірою, послабити фінансові покарання за порушення суворих екологічних стандартів.

У науковому центрі м. Форт-Саскачеван (Fort-Saskatchewan) провінцій Альберта (Alberta), Канада вже протягом 15 років досліджується метод (за висловленням авторів [54], «світового рівня») введення невеликої кількості плодovitого ґрунту у нативний фосфогіпс і вирощування на цьому «субстраті» сільськогосподарських рослин. Цей інноваційний метод використання фосфогіпсу призводить за даними [54], до кращого розвитку

рослин і до зниження стійкості негативного впливу фосфогіпсу на навколишнє середовище, а також істотного економічного ефекту.

Існуючий річний обсяг виробництва фосфогіпсу по всьому світу складає близько 160 млн. т, з яких 40 млн. т (25 %) виробляється в США. Кількість накопиченого фосфогіпсу збільшиться до 7–8 млрд. т до 2040 року [55]. Фосфогіпс в тому або іншому масштабі використовується в сільському господарстві ряду країн, наприклад, в Австралії, Бангладеш, Бразилії, Єгипті, Індії, Казахстані, Іспанії, Пакистані і США. Зокрема, в Бразилії 40 % всього фосфогіпсу використовується в цьому напрямку. У Каліфорнії (США), фосфогіпс використовується у сільськогосподарському виробництві за чотири основними способами:

- 1) рекультивація земель гирлових боліт;
- 2) відновлення фізіологічного стану натрієвих ґрунтів;
- 3) добавка до ґрунту, що запобігає утворенню кірки і підвищенню вмісту води;
- 4) як добрива до ґрунту або меліоранту останнього при вирощуванні сільськогосподарських культур.

Є багато даних про те, що використання фосфогіпсу як «добрива» (в кількості 100–600 кг/га) підвищує родючість ґрунтів [55].

Слід додати, що в минулому більшість виробленого фосфогіпсу в Китаї «скидали» в долини або ставки; ця практика на даний час заборонена китайським урядом [56]. Тому в Китаї й інтенсифікується переробка фосфогіпсу з використанням його в сільському господарстві як добрива, яке забезпечує рослини поживними речовинами, включаючи сірку (S), кальцій (Ca) і, меншою мірою, фосфор (P). Численні дослідження показали, що використання фосфогіпсу підвищує ріст кореневої системи, допомагаючи таким чином рослинам засвоювати інші поживні речовини, особливо N. Якщо припустити, що норма витрати складе 0,1 тони/гектар на рік фосфогіпсу, його можливо буде використовувати в кількості до 450 мільйонів тон щороку. Дані лабораторних досліджень, польових демонстраційних проєктів в сільському

господарстві й скотарстві свідчать про благотворний вплив фосфогіпсу, як джерела сірки, на розвиток і врожайність численних видів сільськогосподарських культур.

Проте слід сказати, що радіонукліди уран і радій-226, які присутні в фосфогіпсі, можуть створити хімічну небезпеку здоров'ю людини і навколишньому середовищу [57]. Фосфогіпс містить й ряд елементів: арсен, плумбум, кадмій, хром, фтор, цинк, сурму і купрум в концентраціях, які можуть становити значний ризик для здоров'я. Звісно, концентрації цих небезпечних забруднювачів відрізняються іноді більш ніж на три порядки серед зразків, узятих з різних місць. Тому не менш актуальними є дослідження з вилучення цих шкідливих компонентів з фосфогіпсу, їх переведення в демобільний стан, знешкодження тощо.

Для використання фосфогіпсу у виробництві гіпсових, ангідридних або композиційних в'язучих – порошкоподібних продуктів, які при змішуванні з водою утворюють формувальні маси, здатні перетворюватися в камнеподібний сурогат, необхідна його технологічна переробка. У формувальні гіпсові маси можуть вводитися заповнювачі (наповнювачі), армуючі матеріали та хімічні добавки [58].

В'язучі на основі кальцій сульфату поділяють на гіпсові в'язучі, які в основному, складаються з напівгідрату кальцій сульфату $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, та ангідритові в'язучі, що, в основному, складаються з ангідриту (CaSO_4); можливі їх суміші. Залежно від умов отримання і властивостей гіпсові в'язучі поділяють на обпалювальні і автоклавні.

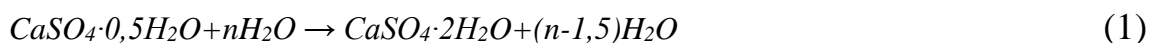
Обпалювальні гіпсові в'язучі отримують тепловою обробкою сировини переважно за 110–170 °С та атмосферному тиску з виділенням кристалізаційної води в пароподібному стані. Вони містять, в основному напівгідрат кальцій сульфату β -форми.

Автоклавні (високоміцні) гіпсові в'язучі виготовляють тепловою обробкою сировини за 120–150 °С під надлишковим тиском 0,13–0,4 МПа в паровому або водному середовищі з виділенням кристалізаційної води в

рідкому стані, тому такі в'яжучі складаються переважно з напівгідрату кальцій сульфату α -форми.

Ангідритові в'яжучі можна отримати помолом сировини, що містить ангідрит, або випалюванням за 600–850 °С гіпсо- і напівгідратвмісної сировини (фосфогіпсу, фосфонапівгідрату, борогіпсу, природного гіпсового каменю) з подальшим розмелюванням продуктів випалу. У процесі випалювання або розмелювання можуть вводитися добавки – каталізатори тверднення ангідриту.

Перелічені в'яжучі, а також їх суміші відносяться до групи «повітряних» в'яжучих, міцність виробів з яких при тривалому перебуванні у воді знижується. Це пояснюється їх досить високою розчинністю і здатністю до перекристалізації гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) у вологих умовах, який є кінцевим продуктом твердіння гіпсових і ангідритових в'яжучих:



Повна гідратація напівгідрату триває від 15–20 хв до декількох годин, ангідриду – від декількох годин до декількох діб, а іноді й місяців. Створенням умов для неповної гідратації і підвищення середньої щільності виробів, що виготовляються, є заходи, що забезпечують лише тимчасове збереження міцності виробів при їх перебуванні у воді. У решті решт властивості та галузі використання виробів визначаються низькою водостійкістю гіпсу [59].

У зв'язку з цим, в особливу групу слід виділити композиційні в'яжучі підвищеної водостійкості. Обов'язковим при підборі складу зазначених в'яжучих є створення умов, що попереджають утворення в затверділій системі високоосновного кальцій гідросульфоалюмінату ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$).

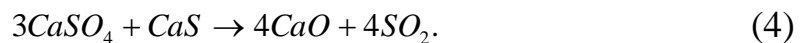
1.2.2 Виробництво сульфатної кислоти і цементу з апатитового фосфогіпсу термічним способом

Спосіб одночасного отримання на базі кальцій сульфату сульфатної кислоти і цементного клінкеру заснований на термохімічному розкладанні в обпалювальній печі, що обертається, кальцій сульфату при його взаємодії з відновником (кокс, СО).

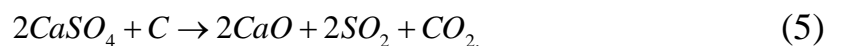
Ендотермічний процес проходить в 2 стадії [60]. На першій стадії за температурі 900 °С частина кальцій сульфату відновлюється до кальцій сульфід:



Далі, у більш гарячій зоні печі, кальцій сульфід за температури 1200 °С взаємодіє з іншою частиною сульфату:



Сумарна реакція, що описує процес розкладу сульфату:



Кальцій оксид в зоні спікання печі за 1400 °С взаємодіє з оксидами силіцію, алюмінію і феруму, які у вигляді відповідних матеріалів («добавки») завантажують у піч в суміші з кальцій сульфатом і відновником (сировинна суміш) з утворенням цементного клінкеру.

Необхідну для перебігу процесу в протитечійній обертій печі кількість тепла забезпечують спалюванням безпосередньо в печі твердого (вугільний пил), рідкого чи газоподібного палива. У печі підтримують невеликий надлишок кисню, щоб уникнути утворення елементної сірки, а також H_2S , COS , CS_2 .

Для цього передбачають, зокрема, подачу додаткового повітря в піч (на відстані 1/3 довжини печі від її «холодного» кінця – завантаження сировинної суміші і виходу SO_2). Концентрація кисню в газі на виході з печі не повинна перевищувати 0,6 %, а карбон (IV) оксиду – 0,2 %.

Виробництво складається з наступних основних стадій:

- підготовка фосфогіпсу (фільтрація з пульпи, сушка в сушарці та прокалювання фосфогіпсу в апараті з непрямим обігрівом до фосфоангідриту; мокре очищення відхідних газів від сполук фтору);

- прийом і складування добавок (глина або летюча зола) бурого вугілля, пісок, колчедановий недогарок; підготовка добавок (сушка і розмелювання) і коксу (розмелювання); змішування компонентів і гомогенізація сировинної суміші;

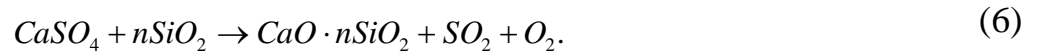
- випал з отриманням сульфур (IV) оксиду (сірчастого газу) та цементного клінкеру (з попереднім протитечійним підігрівом сировинної суміші гарячим газом, який виходять з обпалювальної) з наступним охолодженням клінкеру в протитечійних рекуператорах, встановлених на випалювальній печі, або у виносному колосниковому холодильнику; очищення випального газу від пилу (у сухому електрофільтрі); розмелювання клінкеру з добавкою гіпсу (або фосфогіпсу) як регулятора швидкості «схоплювання» цементу (сповільнювача).

- очищення випаленого газу від сполук фтору (промивка водою в замкненому циклі з виведенням частини її, після віддувки SO_2 , і стоків вузла очищення газів відділення сушіння та прокалювання фосфогіпсу на нейтралізацію), від туману сульфатної кислоти (у мокрому електрофільтрі);

- переробка очищеного випального газу в сульфатну кислоту відомими технологіями переробки.

1.2.3 Виробництво сульфатної кислоти і силікатного матеріалу з апатитового фосфогіпсу електротермічним способом

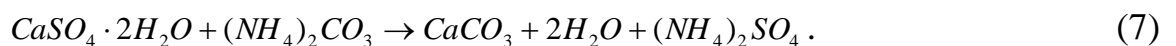
Спосіб заснований на взаємодії в розплаві кальцій сульфату з силіцій (IV) оксидом:



Оптимальний склад шихти (фосфогіпс і силіцій (IV) оксид) і шлаку, що утворюється, відповідає модулю кислотності (масове відношення $SiO_2:CaO$), рівному 0,7–0,8. У шихту додають флотаційний колчедан для зв'язування кисню, що виділяється, отримання додаткової кількості сульфур (IV) оксиду і значного підвищення його вмісту в газі, що утворюється (від 40 до 75–85 %). У якості SiO_2 -вмісного матеріалу запропоновано використання кварцових «хвостів» збагачувальних підприємств. Попереднього промивання фосфогіпсу не потрібно, оскільки P_2O_5 і фтор в процесі електроплавлення не переходять в газову фазу, а залишаються в шлаку. Одержаний газ після очищення придатний для переробки в сульфатну кислоту, а шлак може бути використаний в цементній промисловості. Введення 20 % шлаку в портландцементний клінкер підвищує його межу міцності при стисненні на 5–10 МПа. У шлакопортландцемент можна вводити до 60 % цього шлаку без зниження його якості.

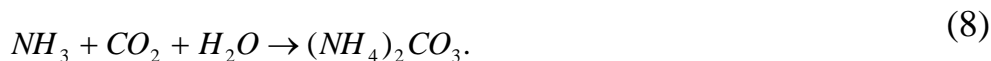
Галургійна переробка фосфогіпсу полягає в переведенні останнього в корисні продукти: $(NH_4)_2SO_4$, $CaCO_3$, дикальційфосфат.

Процес переробки фосфогіпсу на корисні продукти перебігає у рідкому середовищі за реакцією [56]:



Внаслідок набагато меншої розчинності кальцій карбонату в порівнянні з розчинністю кальцій сульфату (приблизно в 140 разів), реакція у водному середовищі за $t=20-60$ °C і $pH=7-9$ завершується практично повністю.

Залежно від способів введення амоній карбонату процес конверсії може бути рідинним, газовим або газорідинним. Спосіб рідинної конверсії потребує попередню стадію приготування розчину амоній карбонату в окремому апараті за реакцією:



У процесі газової конверсії цю реакцію проводять у водній суспензії фосфогіпсу при одночасному введенні в систему аміаку і карбон (IV) оксиду. Газорідинний спосіб перетворення $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaCO_3$ і $(NH_4)_2SO_4$ заснований на використанні як розчину карбонату амонію, так і газоподібних компонентів.

Найбільшого поширення у світовій практиці знайшов спосіб рідинної конверсії, що включає в себе наступні технологічні стадії:

- 1) приготування розчину амоній карбонату;
- 2) конверсія кальцій сульфату з розчином амоній карбонату і кристалізація $CaCO_3$;
- 3) фільтрація і промивка осаду $CaCO_3$;
- 4) вловлювання і знешкодження викідних газів;
- 5) переробка розчину амоній сульфату в кристалічний (гранульований) продукт;
- 6) сушка кальцій карбонату.

Усунути недоліки обох способів конверсії вдалося в результаті їх раціонального суміщення. З цією метою: в реактор конверсії фосфогіпсу, крім готового розчину $(NH_4)_2CO_3$, подають газоподібні реагенти (NH_3 і CO_2) в кількості 10–15 % від стехіометричної норми на CaO фосфогіпсу. При цьому тепло, що виділяється при взаємодії газоподібних реагентів, компенсує потребу в енергії процесу конверсії з урахуванням забезпечення температури реакції від 50 до 55 °С; іншими словами, забезпечуються ізотермічні і автотермічні умови процесу конверсії фосфогіпсу.

Конверсія гіпсу в дикальційфосфат в зазначених умовах перебігає за реакцією:



через розчинення гіпсу в лужному середовищі і подальше осадження дикальційфосфату та утворення натрій сульфату в розчині. Ця реакція перебігає досить повільно у зв'язку з невеликою різницею в добутку розчинності (ДР) цих солей ($\text{pDR}_{\text{дкф}}=6,71$, $\text{pDR}_{\text{гіпсу}}=4,58$). При цьому повнота реакції залежить від тривалості процесу, для повної конверсії необхідно не менше 8–15 год. За меншої тривалості отриманий продукт буде забруднений гіпсом. Недоліками всіх вище перелічених процесів є:

- металоємність;
- енергозатрати;
- використання дорогих реагентів;
- використання розбавлених розчинів;
- тривалість процесів.

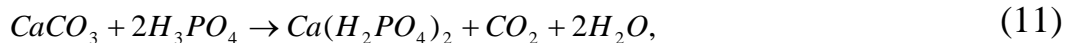
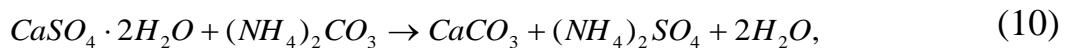
Розроблений авторами [54-56] галургійний спосіб переробки фосфогіпсу включає: обробку фосфогіпсу розчином амоній карбонату до $\text{pH}=9-10$ на першій стадії та обробку отриманої суспензії 40 % некондиційною екстракційною фосфатною кислотою на другій стадії; сушку готового продукту за температури 120 °С. Першу стадію конверсії проводять без фільтрації, при цьому нагрівання на обох стадіях проводять до температури 50 °С. Процес переробки фосфогіпсу проводять наступним чином: спочатку відбувається обробка фосфогіпсу в «м'яких» умовах (температура 323 К) розчином амоній карбонату за pH 6–9 з утворенням суспензії кальцій карбонату в розчині амоній сульфату на першій стадії, процес проводять без фільтрування і при нагріванні до 50 °С.

На другій стадії отриману крейдову пульпу змішують з розведеною фосфатною кислотою до pH 5–6. Як фосфатну кислоту використовують некондиційну екстракційну фосфатну кислоту (ЕФК) або слабкі розчини ЕФК, що є продуктом другої-третьої стадії промивання осаду фосфогіпсу у

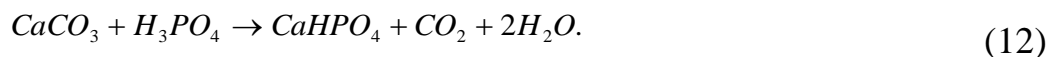
виробництві ЕФК з фосфоритної сировини. Сушіння одержаної на другій стадії густої пульпи проводять за помірної температури (393 К) викидними топковими газами в апаратах інтенсивного нагріву типу «киплячий шар» з одержанням сухого гранульованого продукту.

У підсумку забезпечується зниження енергетичних витрат, витрат на реактанти і, як наслідок, здешевлення процесу повної переробки фосфогіпсу без утворення твердих залишків і з одержанням комплексного багатокомпонентного мінерального добрива.

Процес перебігає за реакціями:



або:



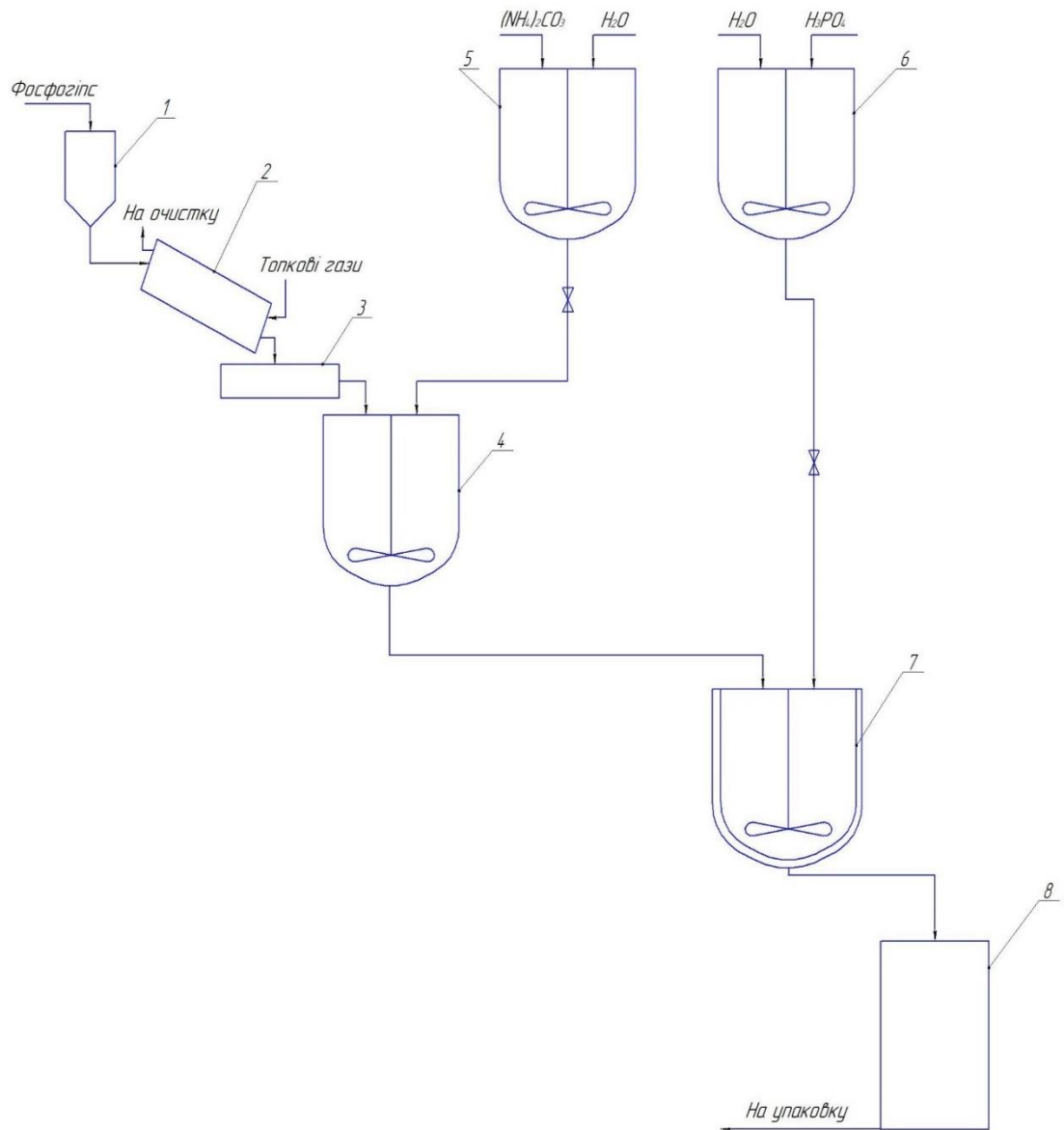
Процес переходу фосфогіпсу в менш розчинну сіль – кальцій карбонат (ДР(СаСО₃)=7,61) перебігає значно швидше, ніж розчинення погано розчинного фосфогіпсу в лужному середовищі, а осадження на другій стадії дикальційфосфату з фосфатної кислоти крейдою в слабкокислому середовищі перебігає з досить великою швидкістю.

Готовий продукт містить амоній сульфат і дикальційфосфат (6–7 % N; 26–33 % P₂O₅). Відношення в отриманому добриві P₂O₅засвоєного : P₂O₅заг дорівнює 82–85 %.

Дотримання вказаної кислотності реакційних пульп обумовлюється тим, що зменшення рН на першій стадії процесу нижче 6 призведе до уповільнення процесу конверсії гіпсу в кальцій карбонат; збільшення рН вище 10 недоцільно у зв'язку з необхідністю введення лужних реагентів. Зниження рН нижче 5 на другій стадії процесу призведе до зменшення швидкості процесу осадження дикальційфосфату, підвищення рН вище 6 призведе до утворення більш

лужних солей кальцій фосфату (з низьким засвоєнням фосфатів при кормовому і добривному використанні).

На рис. 1.9 представлено принципову технологічну схему запропонованого способу.



- 1 – бункер фосфогіпсу; 2 – барабанна обертова піч; 3 – грохоти;
 4,5,6 – реактор з мішалкою; 7 – 8 – реактор з мішалкою та підігрівом;
 8 – апарат типу «киплячий шар»

Рисунок 1.9 – Принципова технологічна схема переробки фосфогіпсу в комплексне добриво

Фосфогіпс з бункера зберігання 1 направляється в барабанну обертову піч 2, де відбувається його прокалювання за 250 °С. Як теплоагент в печі використовуються топкові газы. У печі також відбувається очищення фосфогіпсу від сполук фтору, що розкладаються за температури 200–220 °С. Використані топкові газы направляються на очищення від фторвмісних речовин. Після печі 2 фосфогіпс надходить до грохотів 3, а потім до реактору з мішалкою 4, куди із реактора 5 подається 50 % розчин амоній карбонату в надлишку від стехіометрії рівному 1,2. У реакторі 4 перебігає реакція (10). Отримана суспензія без розфільтровування подається в реактор з мішалкою та підігрівом 7, куди ж з реактора 6 подається розбавлена ЕФК. У реакторі 7 перебігає реакція (11) (чи (12)). Отримана суспензія направляється на помірне висушування викидними топковими газы за температури до (390–423) К в апарат типу «киплячий шар» 8; це дозволяє одержати сухе комплексне добриво. Отриманий продукт надходить на пакування.

Висновки до розділу

Традиційними методами утилізації фосфогіпсу з його відвалів є використання у виробництві гіпсових в'язучих і виробів, при будівництві шляхів, у конверсійній переробці в сульфатну кислоту, цемент, вапно, азотні добрива, наповнювачі паперової, лакофарбової, полімерної продукції, в сільському господарстві (як меліорант) тощо. Проте, тільки у невеликій кількості країн, з відповідальною і турботливою екологічною політикою (Японія, Німеччина, США та ін.), утилізація фосфогіпсу в одному чи декількох з вказаних напрямків досягає суттєвих масштабів. У більшості ж країн (включаючи Україну) з причин витратності, енергоємності, багатостадійності процесів утилізаційної переробки фосфогіпсу не перевищує 2–10% від його щорічного накопичення. Представляється, що раціональним шляхом вирішення проблеми є переробка фосфогіпсу у «м'якому» режимі з використанням недорогих реагентів в цінні народногосподарські продукти,

зокрема в складні мінеральні добрива. Відомі способи утилізації фосфогіпсу у відносно простих режимах, проте, продукцією є або одинарні азотовмісні добрива з невисокою концентрацією поживного елементу, або карбонат-, сульфат-амоній-карбамід-вмісні суміші з низькою цінністю, що реалізуються з використанням дорогих реактантів у високотемпературних процесах.

2 РІДКИ ВІДХОДИ

2.1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА НОМЕНКЛАТУРНІ ДОКУМЕНТИ ЩОДО ПРАВИЛ ПОВОДЖЕННЯ ЗІ СТИЧНИМИ ВОДАМИ

Наказ «Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення» [62] від 1 грудня 2017 року № 316 визначає поняття «стічні води»: *стічна вода*, що утворилася в процесі господарсько-побутової і виробничої діяльності (крім шахтної, кар'єрної і дренажної води), а також відведена із забудованої території, на якій вона утворилася внаслідок атмосферних опадів.

Закон України «Про відходи» від 5 березня 1998 року № 187/98-ВР визначає поняття «відходи»: *відходи* – будь-які речовини, матеріали і предмети, що утворилися у процесі виробництва чи споживання, а також товари (продукція), що повністю або частково втратили свої споживчі властивості і не мають подальшого використання за місцем їх утворення чи виявлення і від яких їх власник позбувається, має намір або повинен позбутися шляхом утилізації чи видалення.

Виробник – суб'єкт господарювання, який надає послуги з централізованого водовідведення (відведення та/або очищення стічних вод) [63].

Вимоги до скиду стічних вод – вимоги щодо режиму, кількісного та якісного складу стічних вод, які споживач скидає до системи централізованого водовідведення населеного пункту, склад і зміст, порядок надання яких визначено цими Правилами та місцевими правилами приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення населеного пункту (далі – місцеві правила приймання) [63].

На підставі цих Правил виробник розробляє місцеві *Правила приймання*, в яких враховують місцеві особливості приймання та очищення стічних вод, а також визначають допустимі концентрації (ДК) забруднюючих речовин, що можуть скидати до системи централізованого водовідведення.

Місцеві правила приймання затверджуються органами місцевого самоврядування та є обов'язковими для виробників та споживачів.

Виробники встановлюють кожному конкретному споживачу вимоги до скиду стічних вод до системи централізованого водовідведення на підставі вимог цих Правил, а також місцевих правил приймання.

Каналізаційні очисні споруди (КОС) – комплекс споруд для очищення стічних вод перед їх скиданням до водних об'єктів.

Виробник укладає зі споживачем договір за умови, що каналізаційна мережа та КОС мають резерв пропускної спроможності. Виробник приймає стічні води споживача до системи централізованого водовідведення за умови, що показники якості стічних вод споживача відповідають вимогам цих Правил, місцевих правил приймання та умовам укладеного з виробником договору. Кожен споживач скидає стічні води до системи централізованого водовідведення через окремий випуск з обов'язковим облаштуванням контрольного колодязя, розташованого у місці, погодженому з виробником.

Контрольний колодязь – колодязь на каналізаційному випуску споживача безпосередньо перед приєднанням до каналізаційного колектору виробника або в іншому місці за погодженням із виробником з вільним доступом виробника до такого колодязя [63].

Об'єднання випусків стічних вод від кількох споживачів може здійснюватися тільки після контрольного колодязя на каналізаційному випуску кожного споживача. Розрахунок ДК забруднюючих речовин у стічних водах споживачів проводять для кожних КОС виробника або для кожного з каналізаційних колекторів, які відводять стічні води до цих очисних споруд [63].

Залповий скид до системи централізованого водовідведення – скид стічних вод з концентраціями забруднюючих речовин, що перевищують більш як у 20 разів допустимі величини показників, визначені в місцевих правилах приймання, та/або з перевищенням обсягів стічних вод, визначених для конкретного споживача.

Контрольна проба – проба стічних вод споживача (субспоживача), відібрана виробником з контрольного колодязя з метою визначення складу стічних вод, що відводяться до системи централізованого водовідведення виробника [63].

Стічні води, що приймають до систем централізованого водовідведення, не повинні містити складових за наступним переліком.

1. Розчинені газоподібні речовини та горючі домішки, що здатні утворювати вибухонебезпечні суміші.

2. Речовини, що захащають водостічні колектори, решітки, колодязі або відкладатися на їх поверхнях (грунт, сміття, абразивні порошки та інші грубодисперсні зависі, гіпс, металева та пластмасова стружка, вапно, пісок, жири, смоли, пивна дробина, мазут, дріжджі тощо).

3. Неорганічні речовини або речовин, які не піддаються біологічній деструкції.

Біогенні речовини (елементи) або біогени (від грец. bios – життя, genos – народження) – речовини, що беруть найбільш активну участь в життєвому циклі водних організмів. До них належать мінеральні сполуки нітрогену (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфору (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), силіцію (HSiO_3^- , SiO_3^{2-}), феруму (Fe^{2+} , Fe^{3+}) і сполуки деяких мікроелементів.

Біогени у природні води більшою мірою потрапляють як результат процесів життєдіяльності та розкладання білкових рештків тварин та рослин (процес регенерації біогенних елементів). Природня концентрація біогенних речовин у природних водах зазвичай є невеликою і змінюється протягом року відповідно інтенсивності харчування ними фотосинтезуючими організмами.

Велика частина біогенних речовин (сполуки нітрогену і фосфору) потрапляють у поверхневі води разом з промисловими стічними водами, комунально-господарськими та сільськогосподарськими, через що їх концентрація значно збільшується у водоймах. Збільшені концентрації біогенних речовин у воді сприяють підвищенню біологічної активності флори та фауни, що є причиною евтрофування.

Нітрити з'являються, головним чином, внаслідок окиснення аміаку у воді або внаслідок редукції нітратів у ґрунті, які потім вимиваються ґрунтовими водами.

Нітрати є продуктом біохімічного окиснення аміаку та нітритів або вимиваються з ґрунту. Нітрати під дією мікрофлори переходять у нітрити, а ті, у свою чергу, потрапляючи у кров людини викликають зменшення концентрації кисню у тканинах, негативно впливають на стан центральної нервової системи, дихальної систем, серцево-судинної а також багатьох біохімічних процесів.

У сільськогосподарських районах з розвинутим тваринництвом та з активним використанням нітратних добрив у 50 відсотках колодязів води концентрація нітратів та нітритів перевищує норму (100 до 1500 мг/дм³ при ГДК 10 мг/дм³). Сполуки нітрогену належать до мутагенних речовин, які викликають генетичні захворювання.

Причина поширення ціанобактерій. У теперішній час бурхливе цвітіння води також викликається іншим джерелом живлення водоростей – використанням мінеральних добрив та фосфатовмісних мийних засобів, що згодом потрапляють у водойми.

Так, один грам фосфатної сполуки сприяє зростанню 5–10 кг синьо-зелених водоростей. Тисячі тон цих водоростей, які в процесі розкладання виділяють токсичні речовини та отруюють воду, заповнили українські озера, ставки та річки, а у 2019 році зацвіло навіть Чорне море. Окремі типи ціанобактерій виробляють токсини, що впливають на здоров'я людей, під час вживання забрудненої води, риби та молюсків з такої води, або купаються в

ній. Токсини ціанобактерій поділяють за впливом на організм людини на гепатотоксини (вплив на печінку) та нейротоксини (вплив на нервову систему). Ціанобактерії виду *Cylindrocapsa raciborskii* здатні виробляти токсичні алкалоїди, що викликають у людей хвороби нирок та гастроентерологічні проблеми. Перевищення критичної маси водоростей активізує процес їх саморозкладу, що призводить до стрімкого споживання з води кисню, і у той же час – виділення метану, аміаку, сірководню та інших токсичних речовин, в результаті цього гинуть риби. Синьо-зелені водорості, які не розпадаються у воді, осідають на дно і створюють його замулювання. Узимку водорості утворюють спори, які осідають на дно і за умови підвищення температури до 10 °C – знов починають свій життєвий цикл.

Ферум у воді знаходиться у вигляді гумусових сполучень, вуглеводнів, сульфатів, хлоридів, а іноді й фосфатів. Присутність іонів феруму шкодить технологічним процесам, а також псує органолептичні якості води. Крім того, вміст феруму у воді викликає розмноження залізобактерій, колонії яких можуть бути причиною біобросання водопровідних труб.

Хлориди – присутність хлоридів у воді може бути викликана вимиванням покладів хлоридів або внаслідок присутності хімічних стоків. Завеликий вміст хлоридів у воді може викликати хвороби шлунково-кишкового тракту.

Сульфати – є одним з найпоширеніших типів забруднення води. Сульфати потрапляють у воду через вимивання осадових гірських порід, вилуговування ґрунту та внаслідок окислення сульфідів та сірки у воді. Підвищений вміст сульфатів у воді викликає хвороби травневої системи людини, а також корозію бетону і залізобетонних конструкцій.

Перманганатна окиснюваність – це показник, що характеризує вміст у воді органічних і мінеральних речовин, які здатні бути окисненими потужним окиснювачем. Органічні речовини, що знаходяться у воді, мають різний генезис та хімічні властивості. Їх склад формується шляхом біохімічних процесів, що відбуваються у водоймі, і за рахунок потрапляння у поверхневі

та підземні води, промислових і господарсько-побутових стічних вод та атмосферних опадів.

Небезпечними є речовини, що не піддаються біодеструкції, тобто процеси розкладання перебігають доволі тривалий період часу, що в свою чергу призводить до безперервного впливу на довкілля. Це – штучні хімічні речовини і ті, що зустрічаються в природі: метали та їх сполуки, фармацевтичні препарати тощо. Загрозливою небезпекою є отрутохімікати (гербіциди – для знищення бур'янів, інсектициди – для знищення комах), їх концентрація в 5 мг/м^3 у воді знищує усе живе.

4. Речовини, для яких не встановлено гранично допустимих концентрацій (ГДК) для водойм; токсичні речовини, що слугують перешкодою для біологічного очищення стічних вод; речовини, для ідентифікації яких не розроблено методів аналітичного контролю.

5. Небезпечні бактеріальні, вірусні, токсичні та радіоактивні забруднення.

Бактеріальне та вірусне забруднення води викликає хвороби, які здатні серйозно нашкодити здоров'ю людини та тварин. До таких хвороб відносяться інфекційні захворювання (холера, ротавірусні інфекції, лептоспіроз, вірусний гепатит А, черевний тиф, дизентерія тощо) і хвороби, що пов'язані з хімічним забрудненням води (отруєння токсинами синьо-зелених водоростей, водно-нітратна метгемоглобінемія, флюорози тощо).

Смертельну небезпеку для життя людей представляють радіоактивні відходи. Особливо небезпечні радіоактивні елементи – це елементи, що мають період напіврозпаду кілька десятків років. Наприклад, стронцій має період напіврозпаду 90 років, а цезій – 137 років. Радіоактивні елементи, накопичуючись в організмах тварин, по трофічному ланцюжку потрапляють в організм людини, що несе загрозу її здоров'ю.

6. Біологічно жорсткі синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), рівень первинного біологічного розкладання для яких становить менше ніж 80 %.

Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) або детергенти – органічні високомолекулярні сполуки, які здатні знижувати поверхневий натяг рідин та адсорбуватися на межі розподілу фаз. СПАР одержують з продуктів нафтопереробки і є основною сировиною для виробництва синтетичних миючих засобів (СМЗ). СПАР концентруються на поверхні водойм і зменшують насичення води киснем, внаслідок чого призупиняється діяльність мікроорганізмів, що руйнують рештки органічних речовин. Основна кількість СПАР потрапляють у водоймища з систем каналізації та водовідведення від побутових та промислових підприємств.

Синтетичні ПАР відносяться, в основному, до 3-го та 4-го класу небезпеки (помірно- та малотоксичні речовини), але вони здатні спричинити подразнюючу дію на шкіру та слизову оболонку органів дихання та очей. Така характерна властивість притаманна порошковидним (сипучим) СМЗ, основними складові яких є детергенти.

Наукові дослідження показують, що аерозолі детергентів, впливають на слизову оболонку дихальних шляхів і викликають дистрофічні та вазомоторні захворювання. Аерозолі СПАР шкідливо діють на сурфактанти слизової оболонки верхніх дихальних шляхів через що у працюючих з такими аерозолями працівників (до 1 року) з'являються катаральні прояви, які зі збільшенням стажу переходять в суб- та атрофічні зміни і призводять до патології дихальної системи. Незначні (слідові) концентрації детергентів у повітрі знижують в'язкість слизового покриву трахеї та бронхів. Збільшення вмісту аерозолей синтетичних ПАР у повітрі може стати причиною появи гемодинамічних зрушень та появи перших ознак гіпоксії у живих істот.

Відомо про можливі пероральні надходження синтетичних ПАР та проникнення їх в організм людини через непошкоджену шкіру, а в побутових умовах при використанні різних синтетичних речовин організм людини може зазнавати комплексної та комбінованої дії детергентів.

7. Температура вище 400 °С.

8. Кислотний показник води (рН) нижче ніж 6,5 або вище ніж 9,0.

Більшість поверхневих вод мають слабколужне середовище води ($\text{pH}=7,5\text{--}8,5$). Біологічне природне самоочищення стічних вод перебігає за оптимального значення $\text{pH}=6,5$. Питна вода згідно європейських стандартів повинна відповідати значенню $\text{pH}=7\text{--}8,5$. У водних об'єктах господарчо-питного користування рекомендується величина $\text{pH}=6\text{--}8,5$. Шкідливий техногенний вплив на водні об'єкти завдають кислотні дощі. За умови потрапляння кислоти у водойму пригнічується життєвий цикл флори та фауни, що може призвести до загибелі водної екосистеми.

Відомо, що при значенні $\text{pH}<5,5$ у воді, меркурій, який присутній у воді, утворює метал-органічні сполуки і проникає в організм риби, включаючись тим самим у ланцюжок травлення. Особливо швидко розростаються кислотофільні гриби, ниткоподібні водорості, мохи, які пригнічують корисну рослинність, при цьому гине риба, у першу чергу щука й окунь.

9. Хімічне споживання кисню (ХСК) вище біохімічного споживання кисню за 5 діб (БСК5) більше ніж у 2,5 рази.

10. БСК, що перевищує зазначене в проєкті КОС відповідного населеного пункту.

11. Умови, що здатні заподіяти шкоду здоров'ю персоналу, який обслуговує системи централізованого водовідведення.

12. Протидіяти утилізації осадів стічних вод із застосуванням методів, безпечних для довкілля.

13. Забруднюючі речовини з перевищенням ДК, що установлені Правилами приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та місцевими правилами приймання стічних вод.

2.2 ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

2.2.1 Хімічні засади фотокаталізу. Реагенти та матеріали

Фотокаталіз – це прискорення фотореакції у присутності каталізатора, а фотоліз – це розпад молекул під дією поглиненого кванту світла. При фотокаталізі та фотолізі здійснюється руйнування органічних молекул до простіших сполук, а часом і взагалі до неорганічних компонентів таких як вода та вуглекислий газ. За допомогою цього методу можна ефективно очищувати стічні води від таких шкідливих для екосистем та здоров'я населення поллютантів, як антибіотики, барвники, поверхнево-активні речовини, пестициди тощо (рис. 2.1). Також внаслідок своїх окисних властивостей фотокаталізатори демонструють значну ефективність у дезінфекції, ефективно знищуючи різні типи патогенних мікроорганізмів.



Рисунок 2.1 – Очисні можливості фотокаталізу

Фотокаталіз поділяється на гомогенний та гетерогенний в залежності від перебігу в одній або різних фазах (рис. 2.2).

У *гомогенному фотокаталізі* реагенти та фотокаталізатори існують в одній фазі, тобто, у випадку очищення стічних вод це рідка фаза. До найчастіше використовуваних гомогенних фотокаталізаторів та реагентів для

фотолізу відносяться озон і фотофентонівські системи (Fe^{2+} та $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). У цьому випадку реакції відбуваються за рахунок утворення радикалу $\bullet\text{OH}$.

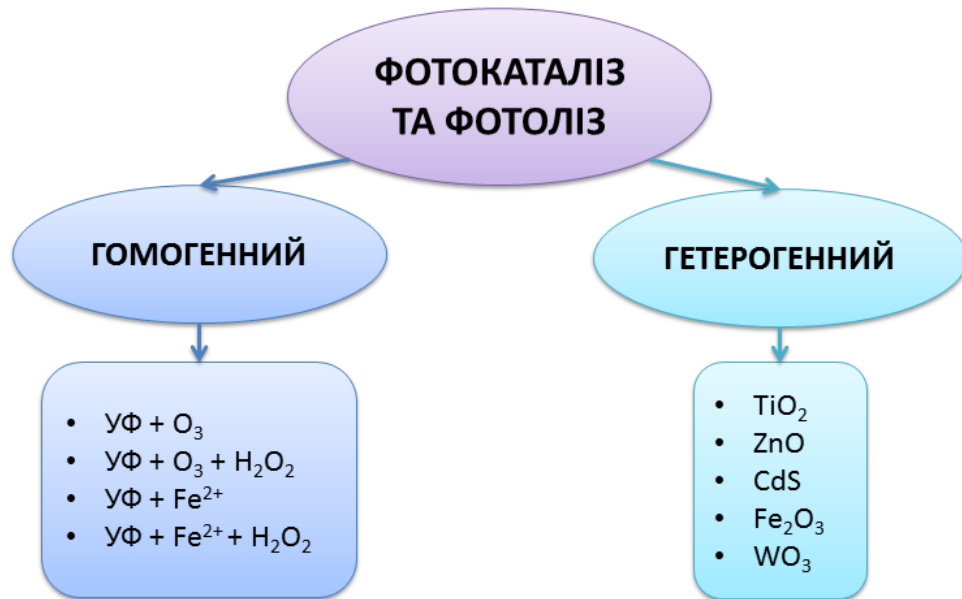


Рисунок 2.2 – Види фотокаталізу та фотолізу

Процес гомогенного фотокаталізу можна описати як такий, що перебігає за участю іонів, які утворюються при перенесенні електрона від збудженого світлом донора D до акцептора A [64]:



Механізм утворення гідроксильних радикалів озоном може відбуватися двома шляхами:

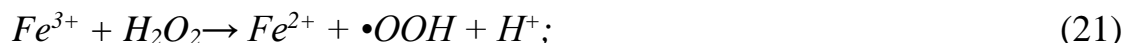
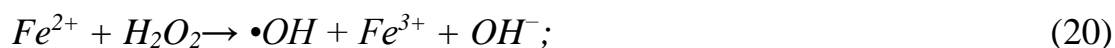


та



де $O(^1D)$ – це перший збуджений стан кисню.

А у фотофентонівських системах можливим є перебіг наступних реакцій [65]:



У цьому випадку радикали $\bullet OH$ можуть утворюватись при взаємодії іонів двовалентного феруму з H_2O_2 , при розкладі гідрогену пероксиду під дією ультрафіолетового світла, а також утворюватись з води в результаті дії іонів тривалентного феруму та ультрафіолетового світла.

Основну роль у очищенні стічних вод методом гомогенного фотокаталізу відіграють саме ці радикали $\bullet OH$. Ступінь розкладу органічних речовин можна віднести до: первинної деградації, коли відбувається структурна зміна вихідної сполуки, що дозволяє легше її усунути іншими процесами (наприклад, біологічна обробка, адсорбція тощо); прийнятна деградація, яка передбачає розкладання вихідної сполуки настільки, наскільки знижується її токсичність; остаточна деградація, останній етап включає мінералізацію органічної сполуки (її перетворення в неорганічні речовини, такі як CO_2 і H_2O) (рис. 2.3).

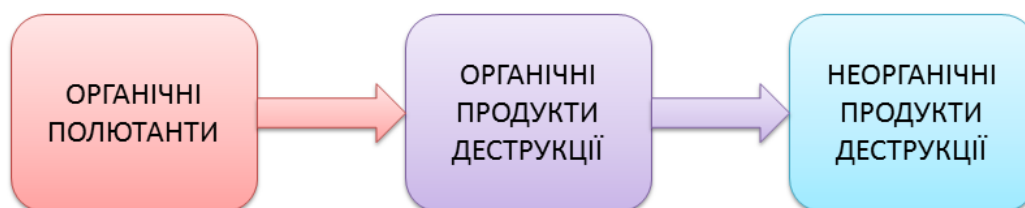


Рисунок 2.3 – Послідовність руйнування органічних поллютантів при фотокаталізі

У гетерогенному фотокаталізі реагенти та фотокаталізатори представлені різними фазами, тобто, у випадку очищення стічних вод це рідка (вода з поллютантами) та тверда (фотокаталізатор) фази. У якості фотокаталізаторів зазвичай використовуються різноманітні напівпровідникові

матеріали (TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , CdO , Nb_2O_5 , CeO_2 тощо).

Фотокаталітичні властивості матеріалів можна охарактеризувати активністю та ефективністю. Активність фотокаталізатору залежить від здатності цього матеріалу створювати пари електрон-дірка, а дірки здатні генерувати вільні радикали, які беруть участь у вторинних фотокаталітичних реакціях [66].

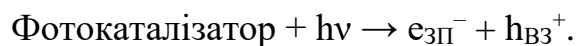
В свою чергу ефективність фотокаталізатору визначається квантовим виходом фотокаталітичної реакції та спектром дії фотокаталізатору. Квантовий вихід фотореакції – це відношення числа молекул продукту, які утворюються в результаті перебігу фотокаталітичної реакції, до числа квантів світла, поглинутих фотокаталізатором. Квантовий вихід можна представити як:

$$\Phi = \eta_i \cdot \eta_r,$$

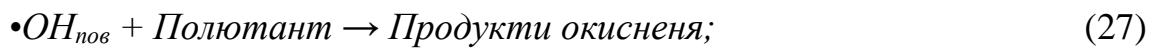
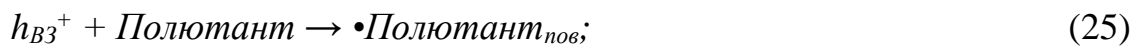
де η_i – частка носіїв заряду, яка досягла поверхні; η_r – частка носіїв заряду, що вступила у корисну реакцію або іншими словами частка носіїв заряду, які уникнули рекомбінації [66].

На фотокаталітичну активність напівпровідників значний вплив мають наступні фактори: розмір частинок, характер поверхні, об'єм пор, порувата структура, тип кристалічної фази, доступні грані поверхні. Тому існує велика кількість досліджень стосовно покращення фотокаталітичних властивостей матеріалів в результаті змінення зазначених факторів. Структура (0D, 1D тощо) також виступає фактором, який може мати суттєвий вплив на фотокаталітичну активність та властивості матеріалів [67].

Коли напівпровідник абсорбує фотон, енергія якого еквівалентна або перевищує його ширину забороненої зони ($h\nu \geq E_g$), тоді електрон (e^-) може перейти з валентної зони (ВЗ) в зону провідності (ЗП), утворюючи вакантне місце – дірку (h^+):



Електрон і дірка можуть переміщуватись до поверхні фотокаталізатора, де вони беруть участь в окисно-відновних реакціях [68]. Якщо дірка (h_{BZ}^+) є вільною та делокалізованою у кристалічній ґратці фотокаталізатора, то вона дифундує до поверхні та вступає у процес окиснення. У цьому випадку вважається, що відбувається прямий фотокаталіз. Але якщо реакція окиснення вимагає утворення гідроксил-радикальної групи ($\bullet OH_{пов}$) на поверхні фотокаталізатора, то цей процес має назву непрямого фотокаталізу [64, 69–71]:



У даному випадку відбувається трансфер дірок до розчинених речовин або речовин, адсорбованих на поверхні, для яких характерна сильна електронна взаємодія з поверхнею. $\bullet OH_{пов}$ можуть розглядатися як поверхнево захоплені. Існують два типи пасток для дірок: глибокі, з тривалим часом існування та низькою реакційною здатністю, та мілкі, які знаходяться у термодинамічній рівновазі з дірками валентної зони та мають високий окиснювальний потенціал. Також під час непрямого фотокаталізу $\bullet OH_{пов}$ можуть окиснювати забрудники на поверхні фотокаталізатору та виступати вільними окисниками ($\bullet OH_{вільні}$) [69].

Прямий механізм фотокаталітичних реакцій ймовірний для систем з сильною взаємодією адсорбованих молекул забрудників з поверхнею фотокаталізатора, а непрямий механізм – у випадку слабкої адсорбції забрудників. Прямий фото каталіз є характерним при розкладанні таких органічних кислот, як мурашина, оцтова чи щавлева. Для багатьох інших сполук, таких як метанол, хлороформ, 2-пропанол, фенол тощо, має місце процес непрямого фото каталізу [64].

Для напівпровідникових фотокаталізаторів розрізняють наступні стадії фотореакції:

- 1) поглинання світла фотокаталізатором та утворення у ньому електрон-дірочної пари;
- 2) дифузія електронів та дірок до поверхні фотокаталізатору;
- 3) об'ємна рекомбінація електронів та дірок;
- 4) поверхнева рекомбінація електронів та дірок;
- 5) фотокаталітичні реакції електронів та дірок з адсорбованими на фотокаталізаторі молекулами [66].

Адсорбція світла є початковою стадією будь-якої фотокаталітичної реакції. Під час цього процесу, у напівпровідниковому фотокаталізаторі утворюється пара електрон-дірка. Загалом весь фотокаталітичний процес може включати декілька різноманітних механізмів.

Фотокаталітичні реакції часто розглядають як окисно-відновні. Фотокаталітична гетерогенна реакція окисно-відновного типу має очевидну аналогію з гомогенними фотокаталітичними реакціями, в яких процес перебігає за участю іонів, що утворюються при перенесенні електрона від збудженого світлом сенсibilізатора Д (донора) до акцептора А [64].

Процес фотокаталітичного окиснення органічних поллютантів на напівпровідниковому фотокаталізаторі можна представити сукупністю наступних стадій [68]:

- 1) дифузія поллютантів зі стічних вод до поверхні фотокаталізатора;
- 2) внутрішня дифузія поллютантів до активних груп на поверхні фотокаталізатора;
- 3) адсорбція поллютантів;
- 4) перебіг фотокаталітичної реакції у адсорбованій фазі;
- 5) десорбція продуктів реакцій;
- 6) перенесення продуктів реакцій з поверхні каталізатора у основну водну фазу (рис. 2.4).

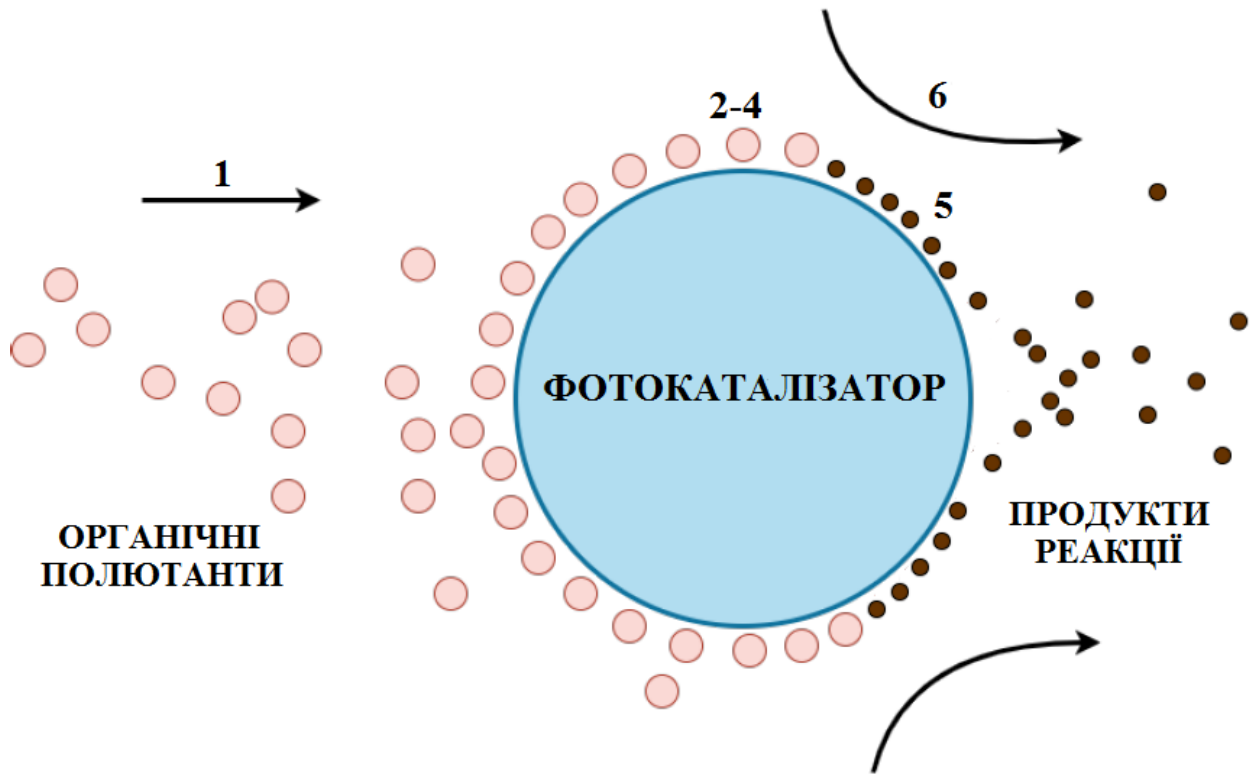
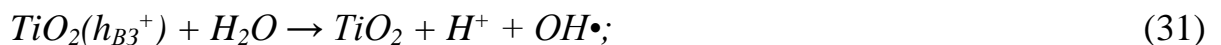
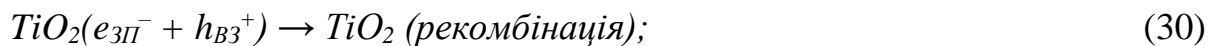
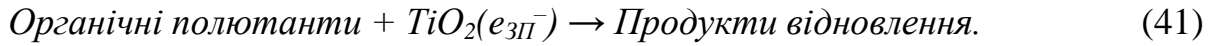
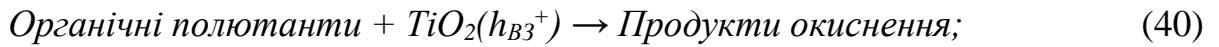
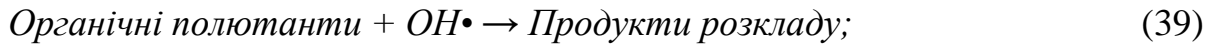


Рисунок 2.4 – Стадії фотокаталітичного окиснення органічних поллютантів

Проходження стадії 4, тобто фотоіндукованих реакцій активується шляхом абсорбції фотону ($h\nu$) з енергією еквівалентною або більшою, ніж ширина забороненої зони фотокаталізатора.

Механізм фотокаталітичного окиснення органічних речовин на одному з найбільш популярних фотокаталітичних матеріалів, TiO_2 , під дією ультрафіолетового випромінювання представлений наступними реакціями [68, 72]:





Дірки можуть взаємодіяти з H_2O або OH^- , утворюючи гідроксильні радикали OH^{\bullet} , а електрони реагують з киснем з утворенням супероксидних радикалів $O_2^{\bullet-}$. Також формуються гідроксильні радикали, які є основними окисниками у фотокаталітичних окисних процесах.

Загалом фотокаталітичну деструкцію органічних полютантів аж до повної мінералізації можна представити у вигляді наступної реакції [68]:



Схематичне зображення процесу фотокаталізу на прикладі TiO_2 наведено на рис. 2.5.

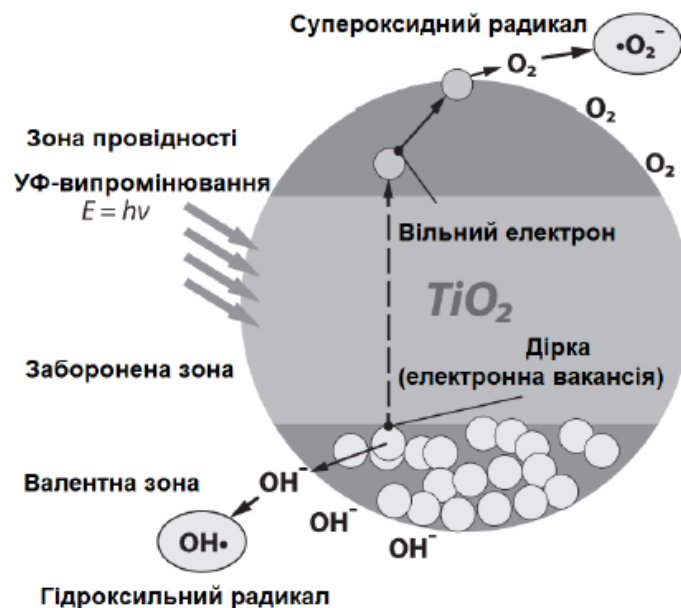


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення процесу фото каталізу на TiO_2 [73]

Порівняно з іншими фотокаталізаторами, титан (IV) оксид вивчається найактивніше та широко застосовується на практиці завдяки сильними окиснювальними властивостям по відношенню до органічних полютантів,

супергідрофільністю, підвищеною хімічною стабільністю, довговічністю, нетоксичністю, відносно низькою вартістю та прозорістю по відношенню до видимого світла [74–77].

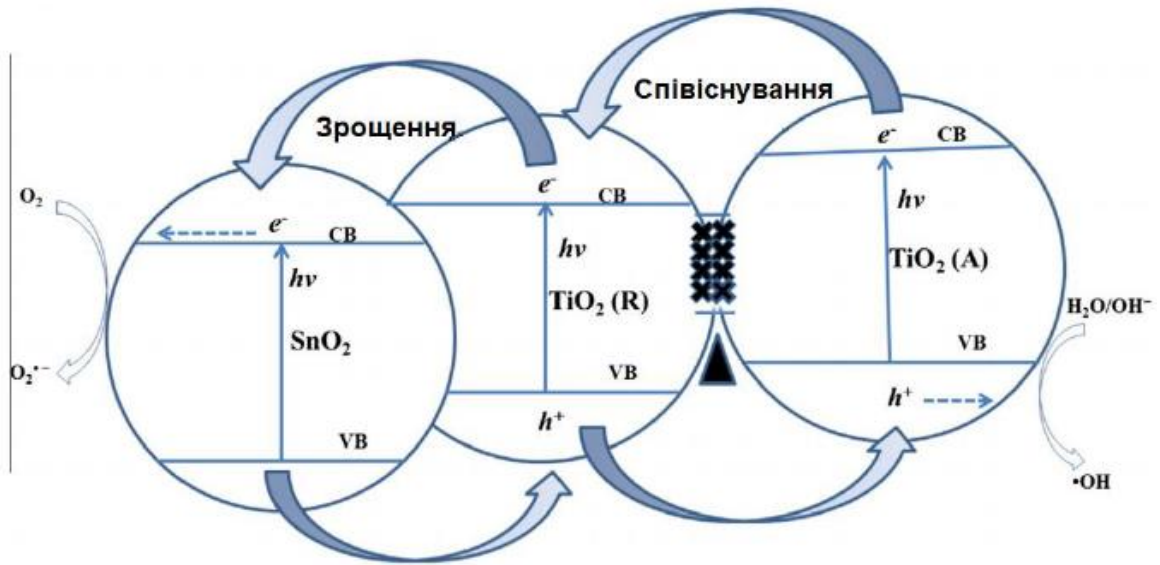
Висока окиснювальна ефективність TiO_2 робить його придатним для розкладання органічних поллютантів навіть за дуже низьких концентрацій 0,01–10 ppm [74].

Хоча титан (IV) оксид є одним з найбільш популярних фотокаталітичних матеріалів, але широке комерційне застосування TiO_2 обмежене його недостатньою ефективністю внаслідок низького квантового виходу фотокаталітичного процесу, зумовленого рекомбінацією фотогенерованих носіїв заряду, невеликою площею питомої поверхні та низькою адсорбційною здатністю [72].

Квантова ефективність фотокаталітичного процесу визначається конкуренцією двох процесів за участі електронів і дірок: реакцій окиснення-відновлення та процесів рекомбінації. Одним з популярних підходів удосконалення фотокаталізаторів є зменшення рекомбінації, наприклад, шляхом створення композитів напівпровідник-метал або напівпровідник-напівпровідник. Утворення таких систем призводить до суттєвої зміни фізико-хімічних властивостей поверхні і електронної структури матеріалу, що і зумовлює зміну його фотокаталітичних властивостей. Модифікування TiO_2 благородними металами (Au, Ag, Pt, Pd) ефективно збільшує його фотокаталітичну ефективність, але є дуже високовартісним. У такому композиті метал-модифікатор відіграє подвійну роль: каталізатора та пастки для електронів. Наночастинки металу спрямовують потоки фотоіндукованих електронів та дірок у протилежні напрямки, що дозволяє попередити їхню рекомбінацію [78–80].

Фотокаталітична ефективність також може бути збільшена шляхом поєднання двох напівпровідників, які мають відповідні потенціали зони провідності та валентної зони, наприклад TiO_2 з такими напівпровідниками як SnO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , Fe_2O_3 , Cd_3P_2 [78]. На рис. 2.6 показано механізм

фотогенерації електронів та дірок у композитному фотокатализаторі $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ анатазно-рутильної модифікації [81–83].



TiO_2 (R) – рутил; TiO_2 (A) – анатаз

Рисунок 2.6 – Механізм фотогенерації електронів та дірок у композитному фотокатализаторі $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ анатазно-рутильної модифікації [81]

Для TiO_2 та SnO_2 характерні доволі близькі значення іонних радіусів ($0,68 \text{ \AA}$ для Ti^{4+} і $0,71 \text{ \AA}$ для Sn^{4+}), а також вони володіють схожими структурними та електронними властивостями. Ширина забороненої зони для SnO_2 становить $3,8 \text{ eV}$, для анатазної модифікації TiO_2 – $3,2 \text{ eV}$, а для рутильної – $3,0 \text{ eV}$. Причому потенціал зони провідності SnO_2 приблизно на $0,5 \text{ V}$ позитивніший, ніж у TiO_2 [81–83]. Якщо дві напівпровідникові частинки рутилу та SnO_2 поєднані, то зона провідності SnO_2 діє як пастка для фотогенерованих електронів. Оскільки фотогенеровані дірки рухаються у протилежному напрямку, то має місце їх накопичення у валентній зоні частинки рутилу, в результаті чого зростає ефективність розподілу електронів та дірок, збільшується тривалість їхнього існування, і зменшується ймовірність рекомбінації. Аналогічним чином відбувається розподілення зарядів між анатазом та рутилом: електрони рухаються від анатазу до рутилу і

потім до SnO_2 , а дірки – навпаки, утворюючи каскад. В результаті електрони локалізуються у зоні провідності SnO_2 , а дірки – у валентній зоні анатазу. Отже, одночасне поєднання двох різних напівпровідників та двох фаз з різними рівнями енергії дозволяє суттєво посилити перенесення фото генерованих електронів та дірок, попереджаючи їхню рекомбінацію, що в цілому, сприяє зростанню фотоактивності такого композитного фотокаталізатора [81–83].

Цинк оксид є ще одним широко досліджуваним фотокаталізатором. Загалом він має ті ж самі недоліки, що і TiO_2 , але демонструє і деякі переваги перед TiO_2 , наприклад, швидкий транспорт фото генерованих електронів та дірок, легка кристалізація та анізотропний ріст кристалів [84]. Однією з суттєвих переваг ZnO є те, що на відміну від багатьох фотокаталізаторів матеріали на основі ZnO демонструють найкращі показники в умовах нейтрального рН, що особливо актуально для процесів водоочищення, де рН стічних вод зазвичай лежить в межах 6,5-8,5 [85].

Але незважаючи на універсальність, фотокаталізатори на основі ZnO мають ряд недоліків, серед яких і швидка рекомбінація фотогенерованих електронів та дірок. Також суттєвим недоліком є те, що цей фотокаталізатор функціонує лише за умови використання ультрафіолетового світла, яке становить лише незначну частину спектру сонячної енергії. Тобто, використання сонячної енергії є низько ефективним [86].

У даний час одним з основних напрямів удосконалення фотокаталітичних матеріалів є створення таких фотокаталізаторів, що не потребуватимуть ультрафіолетового випромінювання, а з достатньою ефективністю працюватимуть і в умовах видимого світла, оскільки це відображається у суттєвому здешевленні фотокаталітичного очищення.

2.2.2 Апаратне оформлення фотокаталітичного очищення стічних вод

Існує велика кількість обладнання для гомогенного фотокаталізу та фотолізу, але у більшості випадків схожими частинами є наявність ультрафіолетової лампи та дозування реагентів (фотокаталізатору, окисника тощо). У якості фотокаталізатору чи утворюючого радикали реактанту може виступати синтезований у генераторі озон, гідроген пероксид, розчини солей двовалентного феруму чи різноманітні комбінації цих компонентів.

На рис. 2.7 наведено інформацію про систему очищення води поєднанням УФ + O_3 .

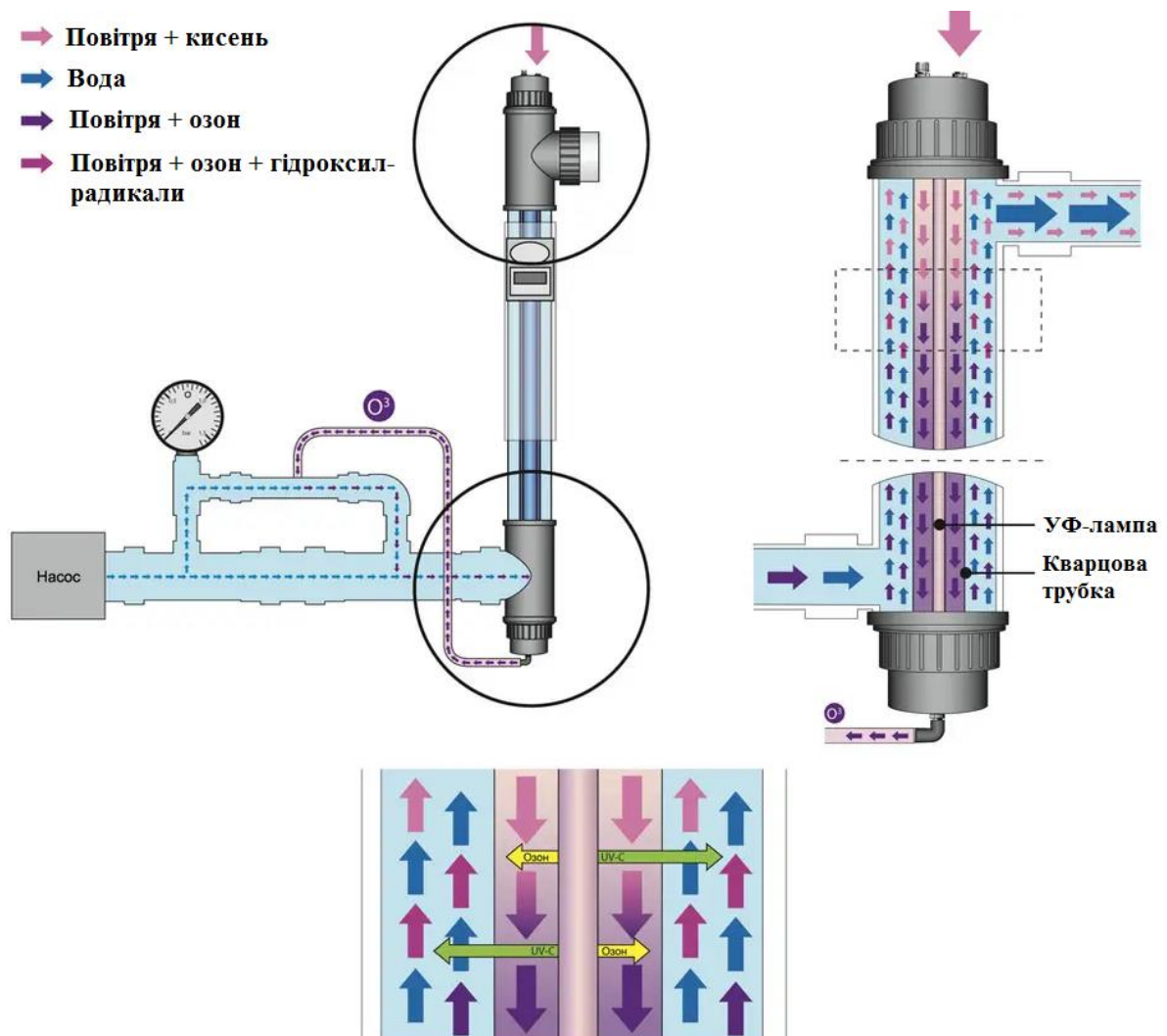


Рисунок 2.7 – Схема фотолізної установки УФ + O_3 виробника «Van Egr»

Різноманітні окисники можуть використовуватись як по окремі, так і у поєднанні, як наприклад у «CATADOX Process» від Esco International, де використовується багатоетапний процес окиснення, що включає в себе дозування гідрогену пероксиду, генерування та дозування озону, опромінення ультрафіолетом та використання каталізатору [87].

Варто згадати, що фотокаталітичні системи, що ґрунтуються на реакціях Фентона, можуть використовувати не виключно ультрафіолетові лампи, а й інші джерела світла (рис. 2.8).

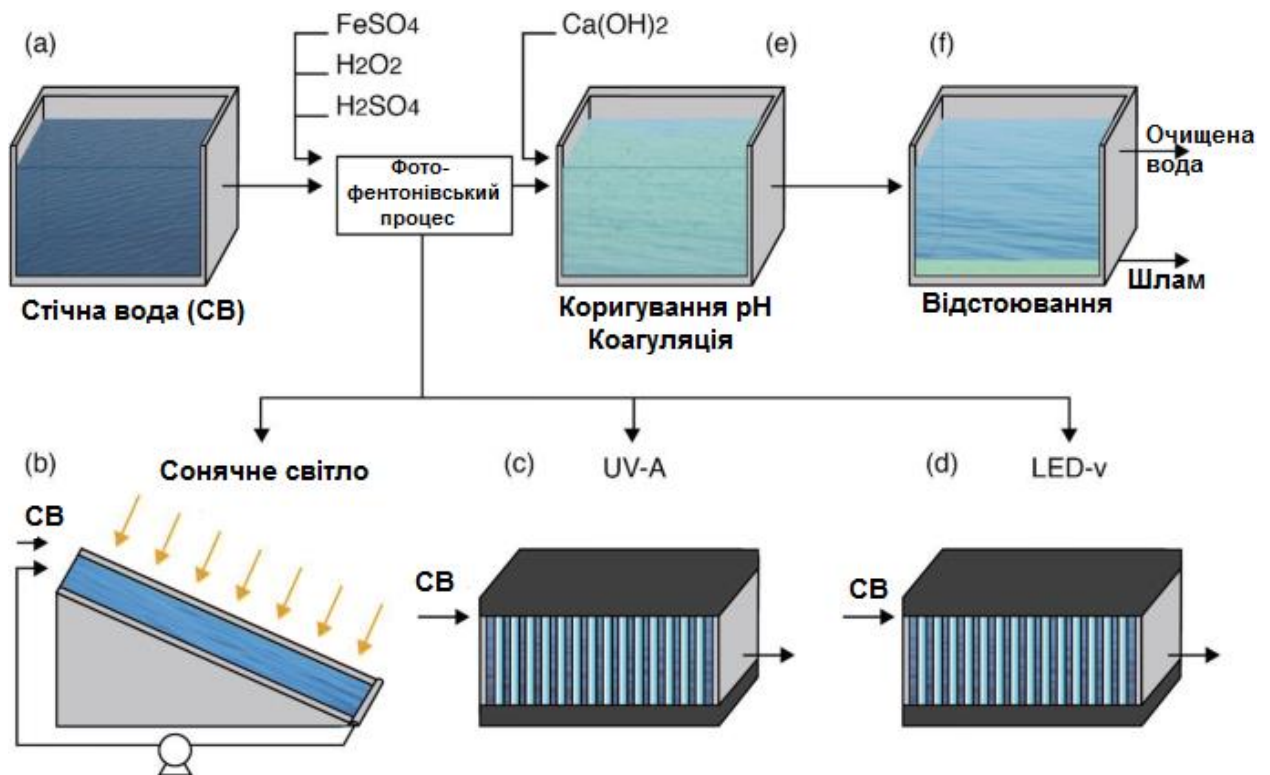
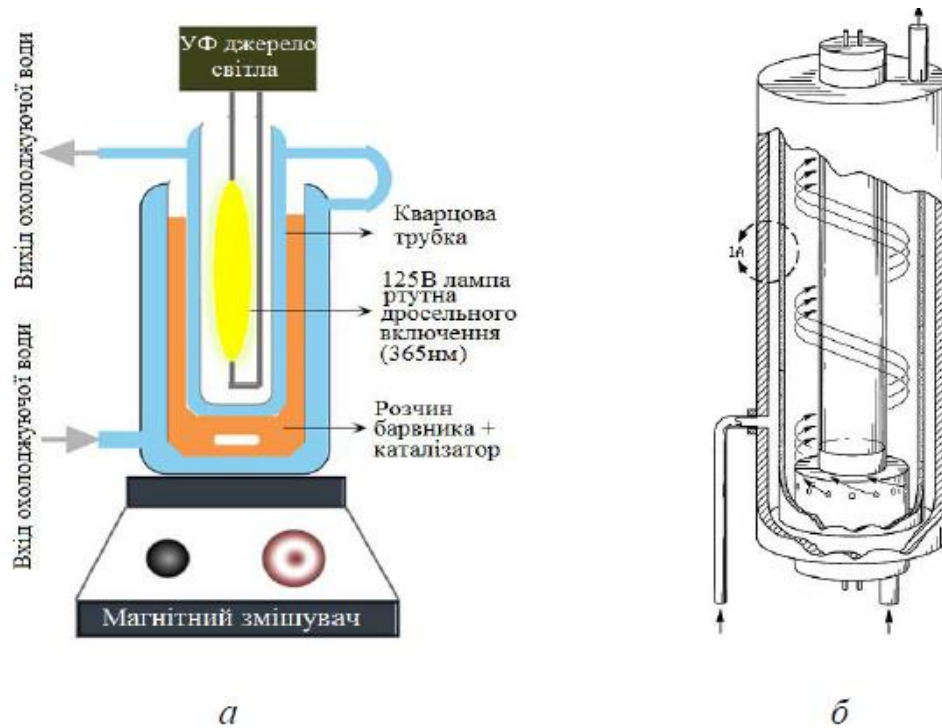


Рисунок 2.8 – Принципова схема фотофентонівського процесу очищення [88]

У випадку гетерогенного фотокаталізу можливим є використання фотокаталізатору як у вигляді суспензії, так і у нанесеному стані, причому останній є значно популярнішим внаслідок відсутності труднощів з відділенням дрібнодисперсного матеріалу від води.

На рис. 2.9 наведено обладнання для здійснення процесів гетерогенного фотокаталізу у водному середовищі.



а – лабораторна фотокаталітична комірка, б – промисловий фотокаталітичний реактор

Рисунок 2.9 – Обладнання для фотокаталітичного очищення води

Лабораторна фотокаталітична комірка (рис. 2.9, а) і промислові реактори (рис. 2.9, б) мають наступні основні елементи: занурена УФ-лампа, нанесений на поверхню реактора шар фотокаталізатору або суспензія фотокаталізатору, охолоджувальний кожух реактора. Окрім цього, у промисловому реакторі є патрубков з тангенціальним вводом стічної води, в результаті чого забезпечується турбулентний режим у реакторі, що в свою чергу сприяє збільшенню швидкості фотокаталітичного розкладання органічних речовин [66].

Щоб інтенсифікувати роботу проточних промислових реакторів розроблено блокові фотореактори, в яких блоки з панелями реакторів чергуються з панелями УФ-ламп, утворюючи багатошарову конструкцію (рис. 2.10).

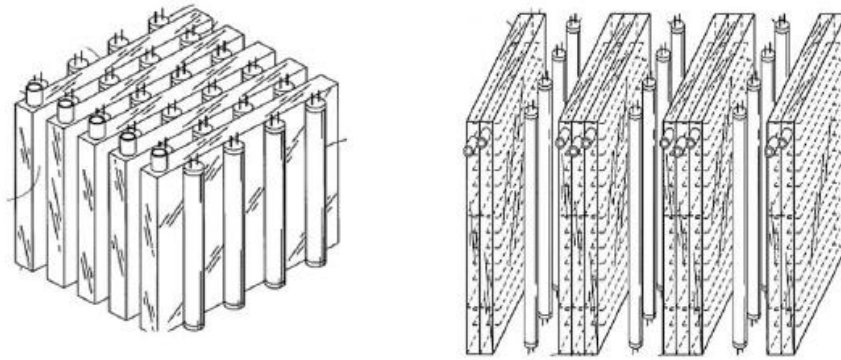


Рисунок 2.10 – Приклади блокових фотореакторів [66]

Між собою панелі реакторів зв'язані каналами задля збільшення часу перебування очищуваної води у реакторі. Така конструкція фотореактору дозволяє досягнути доволі високої ефективності фотокаталітичного розкладання органічних поллютантів.

Крім реакторів з нанесеним шаром можливим є ще використання фотокаталізатору у вигляді суспензії (рис. 2.11).

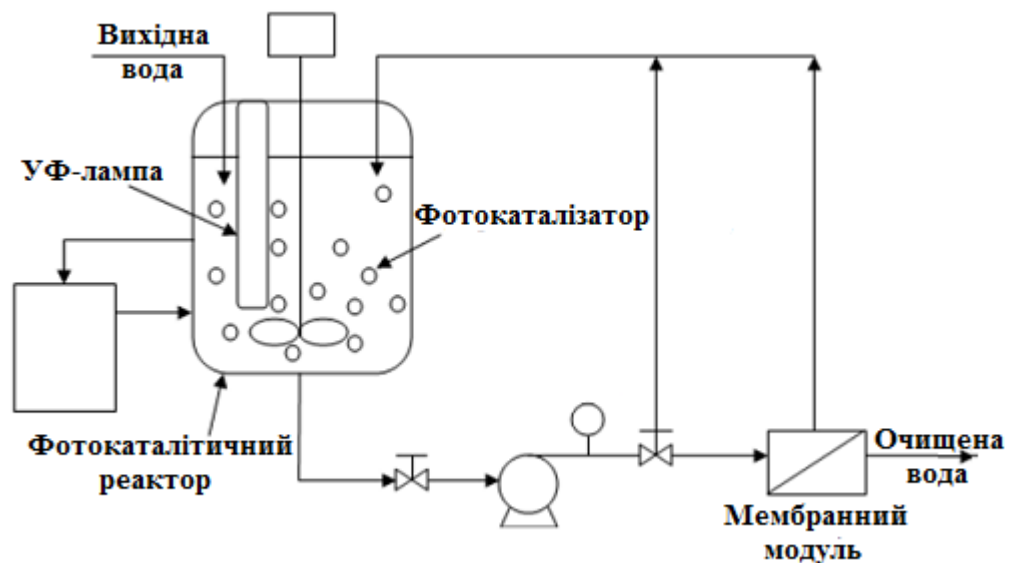


Рисунок 2.10 – Принципова схема фотокаталітичного очищення води від барвника з використанням суспензії фотокаталізатору [89]

У даній схемі забруднена барвником вода подається до фотореактору, де змішується з дрібнодисперсним фотокаталізатором (ZnO). Під дією ультрафіолетового випромінювання барвник фотокаталітично руйнується, а

відділення частинок фотокатализатора здійснюється за допомогою нанофільтраційних модулів [89].

На рис. 2.11 наведено ще один приклад використання суспендованого фотокатализатора.

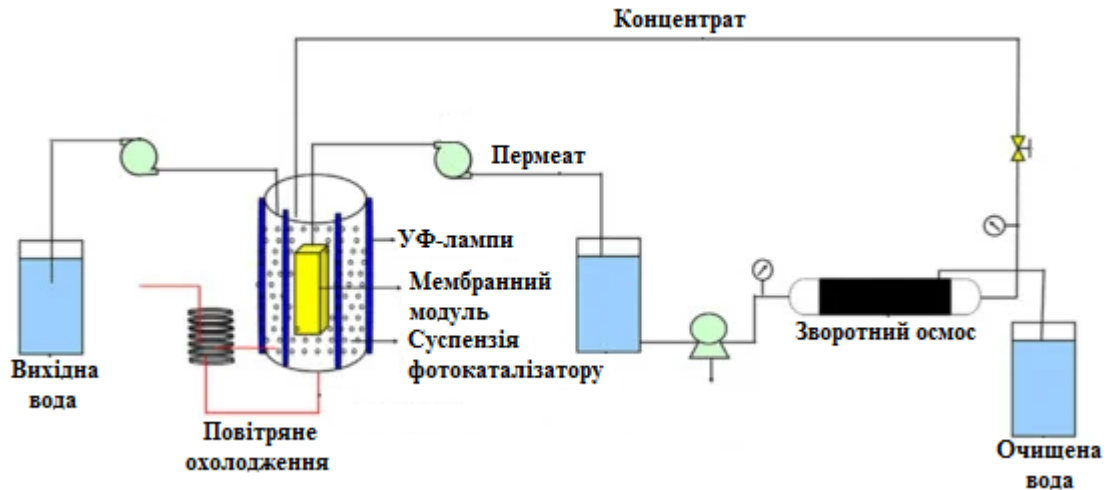


Рисунок 2.11 – Принципова схема очищення стічних вод текстильної та деревообробної промисловості за допомогою мембранного фотореактору та зворотного осмосу [89–90]

У даному випадку очищення стічних вод після обробки сирого текстилю та після виробництва деревноволоконних плит здійснюється за допомогою комбінованої системи, що складається з мембранного фотореактора та зворотно осмотичних модулів. Мембранний фотореактор обладнаний плоскими листовими поліетилсульфоновими ультрафільтруючими мембранами з розміром пор 0,04 мкм. Мембрани такого типу здатні відділяти домішки більші за ~ 150 кДа. Ця схема дозволяє зменшити в результаті очищення хімічне споживання кисню (ХСК) з $150 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ до $20 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, що дозволить повторно використати цю воду у технологічних процесах [89–90].

Крім того частинки фотокатализатора ZnO , ефективно захищають поверхню мембрани від фоулінгу, не даючи органічним сполукам затримуватись на поверхні мембрани за рахунок перебігу фотокаталітичних

процесів. А ультрафільтраційна мембрана в свою чергу ефективно утримує фотокаталізатор у реакційному середовищі, відділяючи його від очищеної води [89].

Іншим перспективним способом використання гетерогенних фотокаталізаторів є нанесення їх на поверхню мембран, особливо керамічних [91]. Приклад такої мембрани наведено на рис. 2.12.

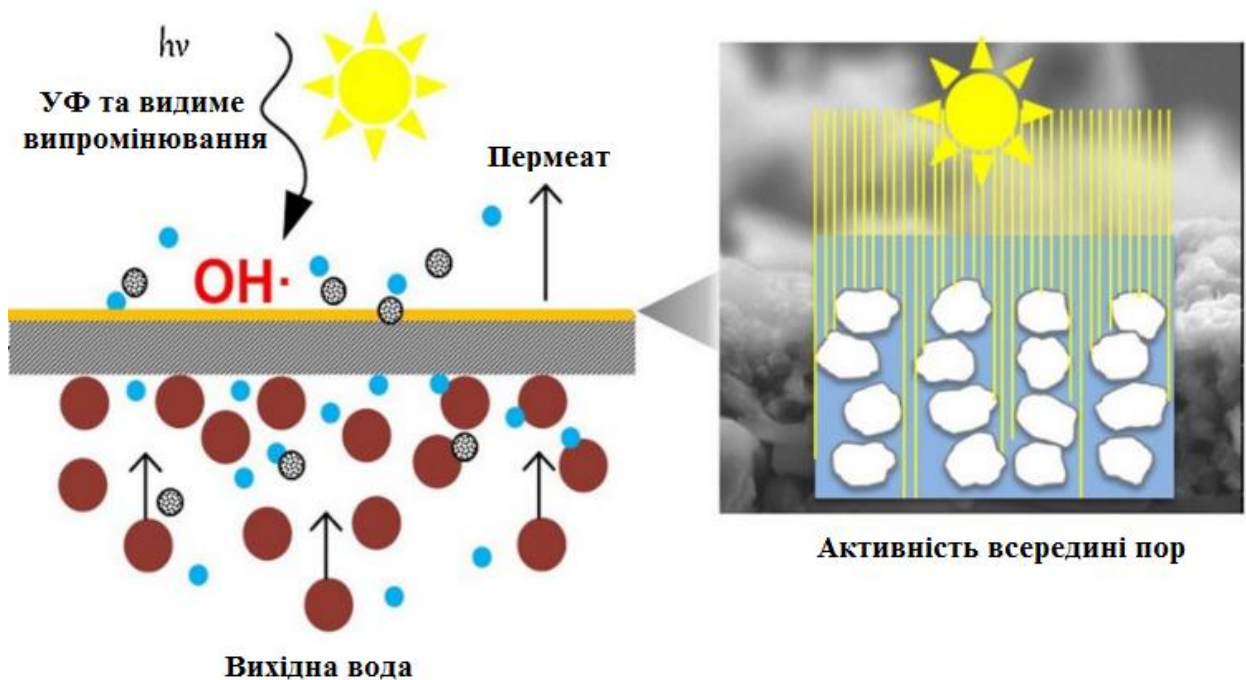


Рисунок 2.12 – Одночасні фільтрація та фотодеградація на фотокаталітично-фільтраційній гібридній композитній мембрані [92]

На рис. 2.12 показано, як на фотокаталітичній нанокompозитній мембрані одночасно з фільтрацією відбувається фотодеградація мікрополютантів. Мембрана виготовлена з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та вкрита N-дпованим TiO_2 . Шар N- TiO_2 відповідає за процес фотодеградації, який активується за умов дії УФ-випромінювання. У результаті полютанти, які осіли на поверхні мембрани протягом процесу фільтрації, розкладаються у результаті перебігу фотокаталітичних процесів [92].

У таблиці 2.1 наведено порівняння переваг та недоліків для двох типів фотореакторів.

Таблиця 2.1 – Основні переваги та недоліки фотореакторів [93]

Параметри	Мембранний фотореактор з нанесеним фотокаталізатором	Мембранний фотореактор з суспензійним фотокаталізатором
Переваги	Немає потреби у відокремленні та рециркуляції фотокаталізатору.	Вища фотокаталітична ефективність.
	Можливість розкладання поллютантів як в вихідній воді, так і у пермеаті.	Зручно регулювати дозу фотокаталізатора відповідно до складу стічних вод.
	Менший мембранний фоулінг завдяки підвищеній гідрофільності таких мембран та деградації органічних забруднювачів, які здатні утворювати на поверхні мембрани гелевий шар або фільтраційний корж.	Можна уникнути пошкодження мембран, викликаного УФ-випроміненням та утвореними гідроксильними радикалами.
Недоліки	Нижча фотокаталітична ефективність внаслідок меншої питомої площі фотокаталізатора.	Вищі експлуатаційні витрати внаслідок наявності додаткового процесу для відокремлення суспензії фотокаталізатору.
	УФ-випромінення та утворені гідроксильні радикали можуть пошкодити полімерні мембрани.	
	Неможливо регулювати дозу фотокаталізатора відповідно до складу стічних вод.	Вища ймовірність мембранного фоулінгу.

Використання саме керамічних мембран дозволяє нівелювати суттєвий недолік мембранних фотореакторів з нанесеним фотокаталізатором: можливість пошкодження мембрани УФ-випроміненням та гідроксильними радикалами. Але з'являється інший недолік: хоча керамічні мембрани є довговічнішими ніж полімерні, але водночас вони є і суттєво дорожчими.

На рис. 2.13 наведено схему фотокаталітичного очищення води з використанням фотокаталітичних мембран.

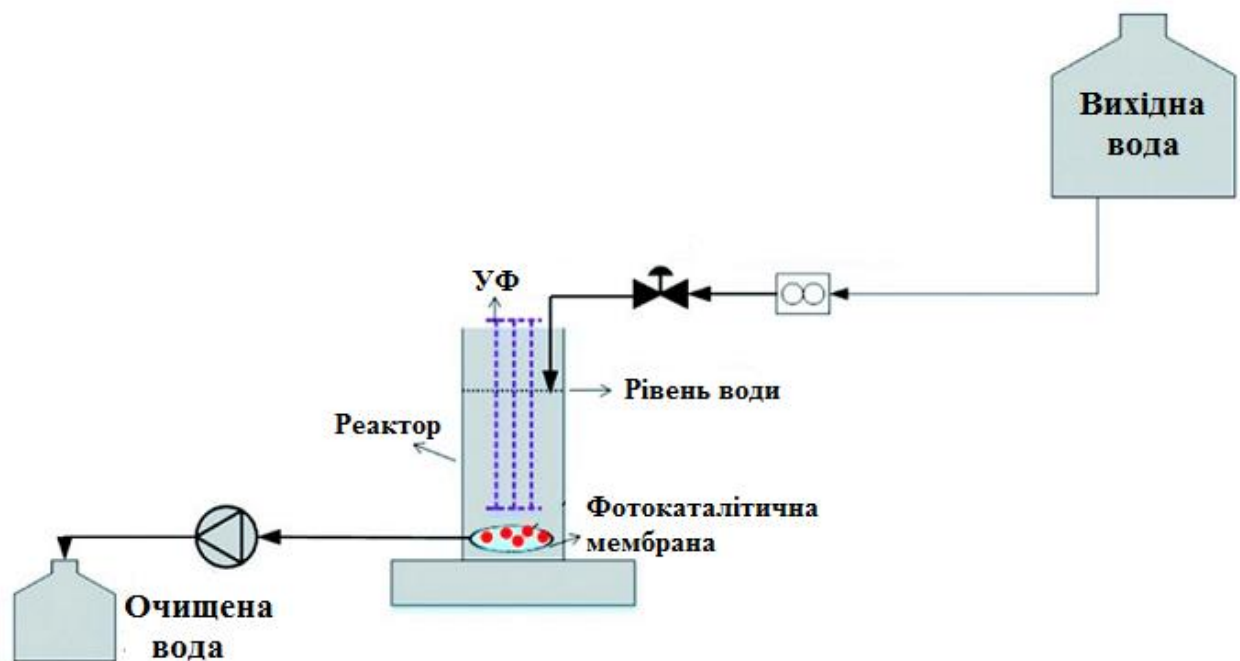


Рисунок 2.13 – Принципова схема фотокаталітичного очищення води від барвника з використанням мембрани з TiO_2 [93]

Покриття з наночастинок TiO_2 покращує роздільну здатність мембрани, а також надає їй здатність до фотокаталітичної деградації органічних поліютантів, що є особливо актуальним при очищенні стічних вод, оскільки вони часто містять високі концентрації органічних речовин, які разом із мікроорганізмами є одними з причин фоулінгу (органічного та біологічного) мембран [91]. Фотокаталізатор внаслідок руйнування органічних речовин та дезінфекції поверхні мембрани запобігає утворенню гелевого шару, який перешкоджатиме проходженню води крізь мембрану. Це, в свою чергу, збільшує проміжок часу між зворотними промивками, зменшує необхідність

реагентних промивок, підвищує довговічність мембран та зменшує об'єми промивних вод, а отже, робить використання таких мембранних елементів більш екологічно та економічно вигідним, порівняно з мембранами без шару фотокаталізатору.

Висновки до розділу

Фотокаталіз поділяється на гомогенний та гетерогенний в залежності від перебігу в одній або різних фазах. До найчастіше використовуваних гомогенних фотокаталізаторів та реагентів для фотолізу відносяться озон і фотофентонівські системи (Fe^{2+} та $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). У якості гетерогенних фотокаталізаторів зазвичай використовуються різноманітні напівпровідникові матеріали (TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , CdO , Nb_2O_5 , CeO_2 тощо).

У даний час одним з основних напрямів удосконалення фотокаталітичних матеріалів є створення таких фотокаталізаторів, що не потребуватимуть ультрафіолетового випромінювання, а з достатньою ефективністю працюватимуть і в умовах видимого світла, оскільки це відображається у суттєвому здешевленні фотокаталітичного очищення.

У випадку гетерогенного фотокаталізу можливим є використання фотокаталізатору як у вигляді суспензії, так і у нанесеному стані. У кожного з цих підходів є ряд переваг та недоліків. Використання керамічних мембран дозволяє нівелювати суттєвий недолік мембранних фотореакторів з нанесеним фотокаталізатором: можливість пошкодження мембрани УФ-випроміненням та гідроксильними радикалами. Покриття з наночастинок TiO_2 покращує роздільну здатність мембрани, а також надає їй здатність до фотокаталітичної деградації органічних поллютантів, що є особливо актуальним при очищенні стічних вод, оскільки вони часто містять високі концентрації органічних речовин, які разом із мікроорганізмами є одними з причин фоулінгу (органічного та біологічного) мембран

При фотокаталізі та фотолізі здійснюється руйнування органічних молекул до простіших сполук, а часом і взагалі до неорганічних компонентів таких як вода та вуглекислий газ.

Отже, використання фотокаталізаторів у процесах очищення стічних вод дозволяє в значній мірі вирішити такі екологічні проблеми, як забруднення акваторій та водних екосистем органічними речовинами антропогенного походження (стійкі органічні полютанти, компоненти косметичних та фармацевтичних засобів, поверхнево-активні речовини, барвники тощо), які часто в недостатній мірі видаляються за допомогою традиційних схем внаслідок своєї стійкості до біорозкладання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Shen, L., Worrell, E. Chapter 13 – Plastic Recycling, Handbook of Recycling, II. Recycling application & technology. Elsevier. 2014. P. 179–190.
<http://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00013-1>
2. Yousef S., Eimontas J., Kęstutis Zakarauskas, Nerijus Striūgas, Microcrystalline paraffin wax, biogas, carbon particles and aluminum recovery from metallised food packaging plastics using pyrolysis, mechanical and chemical, *Journal of Cleaner Production*, 2021. #290. 125878,
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125878>
3. Francis R. Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications; *John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2016*, E-book, 288 p.
<http://download.polympart.ir/polympart/ebook/Recycling%20of%20Polymers%20Methods%2C%20Characterization%20a.pdf>
4. WHO publish report on microplastics in drinking water by Tim Newman
URL : <https://www.medicalnewstoday.com/articles/326144> (дата звернення 10.09.2022).
5. Rudolph N., Kiesel R., Aumnate C. Understanding Plastics Recycling: Economic, Ecological, and Technical Aspects of Plastic Waste Handling. E-book. *Carl Hanser Verlag GmbH Co. KG: Munich, Germany, 2017*.
<https://doi.org/10.3139/9781569908471.fm>
6. Власенко І. В., Постова В. В. Аналіз сучасних інноваційних методів утилізації відходів. Економіка і організація управління. 2020. № 3(39). 11 с.
7. Інноваційна технологія сортування сміття – надія на очищення URL :
https://ipress.ua/news/innovatsiyna_tehnologiya_sortuvannya_smitty_a_nadiya_na_ochyshchennya_320296.html (дата звернення 10.09.2022).
8. Drinkpakken URL : <https://www.milieucentraal.nl/minder-afval/afval-scheiden/drinkpakken/> (дата звернення 10.09.2022). Verpakkingen URL :
<https://recyclingnederland.nl/soort/pmd-recycling/> (дата звернення 10.09.2022).

9. Solis M., Silveira S. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Management*. 2020. № 105, P. 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038>
10. Jechan L., Eilhann E. K., Lam S. S. et al. Chemical recycling of plastic waste via thermocatalytic routes. *Journal of Cleaner Production*. 2021. №321. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128989>
11. Ragaert K., Delva L., Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017. №69, P. 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
12. Rybicka J., Tiwari A., Leeke G. A. Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. *Journal of Cleaner Production*. 2017. №112, P. 1001–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.104>
13. Anuar Sharuddin S. D., Abnisa F., Wan Daud W. M. A., Aroua M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 2017. №115, P. 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
14. Dave P. J., Kumar A. Plasma pyrolysis and gasification of plastics waste. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2010. №69, P. 177–179.
15. Ludlow-Palafox C., Chase H. A. Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001. №40(22), P. 4749–4756. <https://doi.org/10.1021/ie010202j>
16. Aishwarya K. N., Sindhu N. Microwave Assisted Pyrolysis of Plastic Waste. *Procedia Technology*, 2016. № 25, P. 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.08.197>
17. Åkesson D., Foltynowicz Z., Christéen J., Skrifvars, M. Products obtained from decomposition of glass fibre-reinforced composites using microwave pyrolysis. *Polimery*, 2013. №58(7-8), P. 582–586.
18. Miandad R., Barakat M. A., Aburiazaiza A. S. et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017. №119, P. 239–252. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>

19. Pomreishang K., Sharma D. K., Ahmaruzzaman M. Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process, *Journal of Cleaner Production*. 2020. № 265. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121639>

20. Ding W., Liang J., & Anderson L. L. Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica–Alumina-Supported Ni and Ni–Mo Sulfides. *Energy & Fuels*, 1997. №11(6), P. 1219–1224. <https://doi.org/10.1021/ef970051q>

21. Lopez G., Artetxe M., Amutio M. et al. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. №82, P. 576–596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.032>

22. Arena U., Zaccariello L., Mastellone M. L. Fluidized bed gasification of waste-derived fuels. *Waste Management*, 2010. №30(7), P. 1212–1219. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.01.038>

23. Barbarias I., Lopez G., Alvarez J. et al. A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 2016. №296, P. 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.091>

24. Erkiaga A., Lopez G., Barbarias I. et al. HDPE pyrolysis-steam reforming in a tandem spouted bed-fixed bed reactor for H₂ production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015. №116, P. 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.010>

25. Использование отходов реактопластов URL : <https://msd.com.ua/pererabotka-otxodov-proizvodstva/ispolzovanie-otxodov-reaktoplastov/> (дата звернення 10.09.2022).

26. Case Western researchers develop chemical process to recycle thermoset polymers. URL : <https://www.recyclingtoday.com/article/case-western-researchers-develop-technology-recycle-plastic-scrap/> (дата звернення 10.09.2022).

27. Mădălina E. G. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling*. 2017. № 2(24). 11 p. <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>
28. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Commun.* 2019. №5(6). <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>
29. Schubert T., Lechleitner A., Lehner M., & Hofer W. 4-Lump kinetic model of co-pyrolysis of LDPE and heavy petroleum fraction. *Fuel*. 2020. 262, 116597. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116597>
30. Xue Y. Thermochemical conversion of organic and plastic waste materials through pyrolysis. 2017. *Graduate Theses and Dissertations*. 16242. <https://doi.org/10.31274/etd-180810-5871>
31. Kassargy C., Awad S., Burnens G., et al. Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite. *Fuel*. 2018. №224. P. 764–773, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.113>
32. Wang J., Jiang J., Sun Y. et al. Ragauskas, A. J. Recycling benzene and ethylbenzene from in-situ catalytic fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*. 2019. 200. 112088. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112088>
33. Santos B.P.S., Almeida D. D., Marques M. F. V. et al. Degradation of Polypropylene and Polyethylene Wastes Over HZSM-5 and USY Zeolites. *Catal Lett*. 2019. №149, P. 798–812. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02677-y>
34. Wang J., Jiang J., Sun Y. et al. Catalytic degradation of waste rubbers and plastics over zeolites to produce aromatic hydrocarbons, *Journal of Cleaner Production*. 2021. №309. 127469. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127469>
35. Lee T., Jung S., Park Y-Kwon. et al. Catalytic Pyrolysis of Polystyrene over Steel Slag under CO₂ Environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. 395. 122576. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122576>

36. He S., Xu Y., Zhang Y. et al. Waste plastics recycling for producing high-value carbon nanotubes: Investigation of the influence of Manganese content in Fe-based catalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. 402. 123726. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123726>
37. Feghali E., Tauk L., Ortiz P. et al. Catalytic chemical recycling of biodegradable polyesters. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. 179. 109241. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109241>
38. Ahmed T., Shahid M., Azeem F. et al. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research*. *Environ Sci Pollut Res*. 2018. 25. P. 7287–7298. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1234-9>
39. Samak N. A., Jia Y., Sharshar M. M. et al. Recent advances in biocatalysts engineering for polyethylene terephthalate plastic waste green recycling. *Environment International*. 145. 2020. 106144. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106144>
40. Wei R., Oeser T., Schmidt J., Meier R. et al. Engineered bacterial polyester hydrolases efficiently degrade polyethylene terephthalate due to relieved product inhibition. *Biotechnol Bioeng*. 2016. 113(8) : P. 1658–1665. <https://doi.org/10.1002/bit.25941>
41. Carla C. C. R. de Carvalho. Whole cell biocatalysts: essential workers from Nature to the industry. *Microbial Biotechnology*. 2017. 10(2), P. 250–263. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12363>
42. Tournier V., Topham C.M., Gilles A. et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature*. 2020. 580. P. 216–219. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2149-4>
43. Yean O. S., Yee Ch. J., Kumar S. Degradation of polyhydroxyalkanoate (PHA): a review. *J. Sib. Fed. Univ. Biol*. 2017. 10(2). P. 211–225. <https://doi.org/10.17516/1997-1389-0024>
44. Fredi G., Dorigato A. Recycling of bioplastic waste: A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2021. 4(3). P. 159–177.

<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006> Іваницький В. В. Фосфогіпс и его использование [Текст]: підручник/ Іваницький В. В., Классен П. В. и др.; – М.: ХИМИЯ, 1990. 224 с.; ISBN 5-7245-0088-4.

45. Спосіб виготовлення будівельних виробів на основі фосфогіпсу-дигідрату [Текст]: Патент України 55456 на корисну модель МПК С04В 28/14 (2006.01), С04В 22/06 (2006.01) / Л. Й. Дворкін, А. В. Мироненко, О. О. Іщук; заявник і патентовласник Рівненський державний технічний університет. У І 99127109; заявл. 27.12.1999; опубл. 15.04.2003; Бюл. № 4. 5 с.

46. Спосіб переробки фосфогіпсу [Текст]: Патент України 37134 на корисну модель МПК С01F 17/00 (2008) / Мараховська Олександра Юріївна, Якимович Лілія Миколаївна, Горбель Віталій Олександрович, УА, Акуленко Віталій Лук'янович; заявник і патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. u200715050 заявл. 29.12.2007; опубл. 25.11.2008; Бюл. № 22. 5 с.

47. Патент України на корисну модель № 93253 Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням напівпродукту виробництва екстракційної фосфорної кислоти / Астрелін І. М., Кримець Г. В., Федоров О. С., Молюга А. І. // МПК (2014.01) С01В 25/32 (2006.01), С05В3 /00 25.09.2014, бюл. № 18

48. Патент України на корисну модель №101428 Спосіб двостадійної переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням карбонату амонію та екстракційної фосфатної кислоти / Астрелін Ігор Михайлович (UA); Кримець Григорій Володимирович (UA); Молюга Анна Іванівна (UA) // МПК (2015.01).

49. Recyclin of phosphogips in complex mineral fertilizer / I. M.Astrelin, G. V. Krymets, A. I. Molyuga, V. I. Suprunchuk. // Research bulletin of Nation Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute». 2015. №2. С. 113–118.

50. Власян С. В. Порівняння ефективності конверсії фосфогіпсу карбонатом амонію та карбонатом натрію / С. В. Власян, С. В. Семяник, М. Д.

Волошин // ISSN 0321-4095. Вопросы химии и химической технологии 2013. С. 35–40.

51. Бондарчук В. Г. Геологія родовищ корисних копалин України / [Текст]: підручник/ Бондарчук В. Г.; – К.: Вид-во «Наукова думка», 1966.

52. Method for processing phosphogypsum to ammonium sulfate and calcium carbonate [Текст]: Європейське патентне відомство на корисну модель міжнародний МПК C01C1/244; C01F11/18/ Kazak Vladimir Grigorievich; Dolgov Viktor Vasilievich; Brizitskaya Nataliya Mitrofanovna; Maluavin Andrej Stanislavovich; Bukkolini Nataliya Vasilievna; Pagaleshkin Denis, Aleksandrovich; Tsykin Maksim Nicolaevich; заявник і патентовласник JSC «NIUIF». – ЕА20090000656 20090604.

53. Способ получения сульфата аммония [Текст]: Європейське патентне відомство на корисну модель міжнародний МПК C01C 1/24 (2006.01);/ Галиев Рахимян Сафуанович, Кладос Дмитрий Константинович, Ракчеева Лилиана Владимировна, Бровкин Александр Юрьевич, Лаврентьева Людмила Васильевна; заявник і патентовласник Открытое акционерное общество «Воскресенские минеральные удобрения». – 2006136426/15, заявл. 27.04.2008; опубл. 27.06.2009; Бюл. № 18. 5 с.

54. Anwar E. Z., Wissa M. A., President P. E. Phosphogypsum Disposal and The Environment (Ardaman & Associates, Inc. 8008 South Orange Avenue, Orlando, Florida, USA 32809). [Електронний ресурс]: – режим доступу: http://www.fipr.state.fl.us/pondwatercd/phosphogypsum_disposal.htm

55. World Class Research – Phosphogypsum September 23, 2014 (Agrium Inc. 13131 Lake Fraser Drive S.E.Calgary, Alberta, T2J 7E8). [Електронний ресурс]: – режим доступу:

<http://www.agrium.com/en/what-we-do/our-stories/2014-09-23/world-class-research-phosphogypsum>

56. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. Radiation protection and management of norm residues in the phosphate Industry. — Vienna: International

Atomic Energy Agency, 2013.; 24 cm. – (Safety reports series, ISSN 1020–6450 ; no. 78).

57. Patrick Zhang. Phosphogypsum Management and Utilization: A Review of Research and Industry Practices & Exhibition. – USA, Florida Institute of Phosphate Research: 23rd AFA Int.'l Technical Conference, June 29 – July 1, 2010.

58. US Environmental protection agency, 2014 [Електронний ресурс]: – режим доступу: <http://www.epa.gov/radiation/neshaps/subparttr/about.html>

59. Спосіб переробки фосфогіпсу в гіпсове в'язуче [Текст]: Патент , України 68540 на корисну модель МПК (2012.01) С01В 25/00 / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Я. Г. Вазієв, В. Л. Акуленко, І. О. Пепеляєв; заявник і патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. У 201111744; заявл. 05.10.2011; опубл. 26.03.2012; Бюл. № 6. 7 с.

60. Спосіб одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу [Текст]: Патент України 36150 на корисну модель: МПК С01В 25/00 / Е. О. Карпович, С. В. Вакал, О. Е. Золотарьов, С. В. Шарапов, С. О. Станіслав; заявник і патентовласник Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів, Товариство з обмеженою відповідальністю «УКРРОСГШС». - и 200807228; заявл. 26.05.2008; опубл. 10.10.2008; Бюл. №19. 6 с.

61. Спосіб переробки фосфогіпсу [Текст]: Патент України 37134 на корисну модель: МПК (2006) С01F 17/00/ О. Ю. Мараховська, Л. М. Якимович, В. О. Горбель, В. Л. Акуленко; заявник і патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – У 200715050; заявл. 29.12.2007; опубл. 25.11.2008; Бюл. №22. 7 с. .

62. Стічні води підприємства, що збираються у вигрібних ямах — що треба з ними робити? URL : <https://e.ecolog-ua.com/ekologiya-pidpriemstva-2020-11/stichni-vodi-pidpriemstva-scho-zbirayutsya-u-vigribnikh-yamakh-scho> (дата звернення 10.09.2022).

63. Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення. URL :

<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0056-18#Text> (дата звернення 10.09.2022).

64. Mahajan S. Mechanisms in heterogeneous photocatalysis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / Ed. K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 11–15.

65. Peternel I.T., Koprivanac N., Bozić A.M., Kusić H.M. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 148 (1–2). P. 477–84. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.072>

66. Інноваційні неорганічні технології [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Т. А. Донцова ; КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад. Т. А. Донцова – Електронні текстові данні (1 файл: 7,0 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 291 с.

67. Prasad G., Chandra Babu K. S., Srivastava O. N. Photocatalysis on TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol.148. P. 172–177.

68. Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 73(2). P. 71–91.

69. Sambur J. B., Peng C. Distinguishing direct and indirect photoelectrocatalytic oxidation mechanisms using quantitative single-molecule reaction imaging and photocurrent measurements. *Journal of Physical Chemistry*. 2016. Vol. 120. P. 20668–20676.

70. Salvador P. On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO₂ aqueous suspensions: a revision on the light of the electronic structure of adsorbed water. *Journal of Physical Chemistry*. 2007. Vol.111. P. 17038–17043.

71. Girish Kumar S., Gomathi Devi L. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry*. 2011. Vol. 115. P. 13211-13241.

72. Донцова Т. А., Іваненко І. М., Астрелін І. М. Характеризація і фотоактивність оксиду титану (IV), одержаного з різних прекурсорів. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. Т. 6, № 1. С. 85–96.

73. Астрелін І. М. та ін. *Фізико-хімічні методи очищення води*. К.: ООО НПП «Ника-Центр», 2015 р. 616 с.

74. Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M. Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *Journal of Physical Chemistry*. 1990. Vol.94. P. 829–832.

75. Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂ / P. Parnicka, P. Mazierski, T. Grzyb, W. Lisowski, E. Kowalska, B. Ohtani, A. Zaleska-Medynska, J. Nadolna. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019. Vol. 9. P. 447–459.

76. The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants / D. Doodoo-Arhin, F. Paakwah Buabeng, J. M. Mwabora, P. N. Amaniampong, H. Agbe, E. Nyankson, D. Olubiyi Obada, N. Yaw Asiedu. *Heliyon*. 2018. Vol. 4(7). P. 1–23.

77. Effect of the preparation method (sol-gel or hydrothermal) and conditions on the TiO₂ properties and activity for propene oxidation / L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ángeles Lillo-Ródenas, M. Román-Martínez. *Materials*. 2018. Vol. 11. P.1–18.

78. Akurati K. K. et al. One-step flame synthesis of SnO₂/TiO₂ composite nanoparticles for photocatalytic applications. *Int. J. Photoenergy*. 2005. Vol. 7. P. 153–161.

79. Донцова Т. А., Бредихін І. В. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO₂. *Наукові вісті НТУУ «КПІ». Проблеми хімії та хімічної технології*. 2013. № 3. С. 114–118.

80. Majrik K. et al. Enhanced activity of sol-gel prepared $\text{SnO}_x\text{-TiO}_2$ in photocatalytic methanol reforming. *Appl. Catal. A Gen.* 2013. Vol. 466. P. 169–178.

81. Huang M. et al. Intergrowth and coexistence effects of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposite with excellent photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 629. P. 55–61.

82. Kutuzova A. S., Dontsova T. A. Characterization and properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Appl Nanosci.* 2019. Vol. 9. 873–880. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0754-4>

83. Dontsova T. A. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020, Article ID 8349480. <https://doi.org/10.1155/2020/8349480>

84. Li Y. et al. Comparison of Dye Photodegradation and Its Coupling with Light-to-electricity Conversion over TiO_2 and ZnO. *Langmuir*. 2009. Vol. 26(1). P. 591–597.

85. Pelaez M. et al. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 125. P. 331–349.

86. Ong C. et al. A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. P. 536–551.

87. Catadox process: Esco International. <http://www.escouk.com/processes/catadox-process/> (accessed Sep 15, 2022).

88. de Souza, Z.S.B., Silva, M.P., Fraga, T.J.M. et al. A comparative study of photo-Fenton process assisted by natural sunlight, UV-A, or visible LED light irradiation for degradation of real textile wastewater: factorial designs, kinetics, cost assessment, and phytotoxicity studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. Vol. 28. 23912–23928. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12106-y>

89. Molinari R., Lavorato C., Argurio P., Szymański K., Darowna D., Mozia S. Overview of Photocatalytic Membrane Reactors in Organic Synthesis, Energy

Storage and Environmental Applications. *Catalysts*. 2019. 9 (3). 239. <https://doi.org/10.3390/catal9030239>

90. Doruk N., Yatmaz H. C., Dizge N. Degradation Efficiency of Textile and Wood Processing Industry Wastewater by Photocatalytic Process Using In Situ Ultrafiltration Membrane. *CSAWAC*. 2016. Vol. 44. P. 219–324.

91. Huh J. Y., Lee J., Bukhari S. Z. A. et al. Development of TiO₂-coated YSZ/silica nanofiber membranes with excellent photocatalytic degradation ability for water purification. *Sci Rep*. 2020. Vol. 10. 1781. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74637-1>

92. Chabalala M. B., Gumbi N. N., Mamba B. B., Al-Abri M. Z., Nxumalo E. N. Photocatalytic Nanofiber Membranes for the Degradation of Micropollutants and Their Antimicrobial Activity: Recent Advances and Future Prospects. *Membranes*. 2021. Vol. 11(9). 678. <https://doi.org/10.3390/membranes11090678>

93. Zheng X., Shen Z.-P., Shi L., Cheng R., Yuan D.-H. Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water Treatment: Configurations and Influencing Factors. *Catalysts*. 2017. 7 Vol. (8). 224. <https://doi.org/10.3390/catal7080224>