

УДК 631.46

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.22

РОЗРОБКА ІНТЕГРОВАНОЇ МОДЕЛІ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Є. Ю. ЧЕРНИШ

кафедра прикладної екології, Сумський державний університет, Суми, УКРАЇНА
email: e.chernish@ssu.edu.ua

АНОТАЦІЯ У роботі була здійснена формалізація методологічного підходу щодо процесу формування концепції поводження з фосфогіпсом на принципах екологічної безпеки. Сформовано інтегровану модель екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища, за допомогою якої можливо здійснити детермінацію взаємозв'язків в суміжних сферах використання мінеральних носіїв на основі фосфогіпсу з інтеграцією окремих технологічних рішень в системі захисту водних екосистем, атмосферного повітря та процесів відновлення забруднених ґрунтів та розроблено модель оцінювання ефективності використання фосфогіпсу в технологіях очищення компонентів середовища за рядом еколого-біохімічних показників.

Ключові слова: інтегрована модель; фосфогіпс; захист навколишнього середовища; формалізація; екологічна безпека.

DEVELOPMENT OF THE INTEGRATED MODEL OF ECOLOGICALLY SAFE UTILIZATION OF PHOSPHOGYPSUM IN ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES

Ye. CHERNYSH

Department of applied ecology, Sumy State University (SSU), Sumy, UKRAINE

ABSTRACT This paper focused on the development of scientific and theoretical foundations for conducting research on the environmentally safe disposal of phosphogypsum in environmental protection technologies. The biochemical direction of technological solutions for the phosphogypsum treatment as a mineral raw material to stimulate the development of the necessary ecological trophic groups of microorganisms is developed. The methodological approach was formalized in the ecological-synergetic concept of phosphogypsum wastes using. At the same time, paper focused on the interconnection in related spheres of the use of mineral carriers based on phosphogypsum with the integration of individual technological solutions in the system of protection of aquatic ecosystems, atmospheric air and the processes of restoring contaminated soils. The biochemical conversion will be able to provide efficient purification of environmental components using phosphogypsum and products of its processing as supply medium in biotechnological environmental protection systems. In the process of phosphogypsum conversion, a mineral carrier is obtained for the immobilization of microorganisms in the technologies of aquatic ecosystems protection, biochemical gas purification from sulfur compounds, in remediation processes of contaminated soils. The scheme for the determination of ecologo-microbiological parameters was developed for estimation of the effectiveness of using phosphogypsum as a mineral substrate by different groups of microorganisms in environmental protection technologies.

Keywords: integrated model; phosphogypsum; environmental protection; formalization; ecological safety.

Вступ

На сьогодні традиційно використовується технологія переробки фосфоритів, що генерує не лише корисний продукт, але й значні об'єми фосфогіпсу, що забруднені шкідливими домішками, відповідно все більшої актуальності набуває визначення напрямів переробки та утилізації фосфогіпсу при умові зв'язування токсичної компоненти у малорозчинні сполуки з вилученням їх із біохімічних циклів перетворення елементів у біосфері.

Таким чином, визначається своєчасністю пошук шляхів розв'язання проблеми накопичення фосфогіпсу – багатотоннажного відходу хімічної промисловості та пошуку шляхів зниження техногенного впливу на довкілля від місць його

складування і використання фосфогіпсу як вторинного сировинного ресурсу.

Альтернативи у сфері утилізації фосфогіпсу в рамках розвитку концепції екологічної безпеки переробки відходів

У ряді робіт досліджена можливість використання фосфогіпсу для рекультивативі забруднених ґрунтів (після нафтового забруднення, для рекультивативі ґрунтів забруднених мазутом)

Відомий спосіб [1] для рекультивативі ґрунтів забруднених нафтою або ґрунтів в області ліквідації нафтових забруднень, що характеризується тим, що забруднений ґрунт не вивозиться, а в ґрунт вносяться меліоранти на основі суміші з фосфогіпсу, піску, перегною й мінеральних добрив з азоту, фосфору й калію з наступною оранкою й посівом сільськогосподарських культур.

Фосфогіпс, володіючи кислотою реакцією, частково буде сприяти відділенню води від нафтових фракцій, для підтримки окисно-відновних функцій ґрунту. При перемішуванні субстрату під впливом кисню повітря відбуваються реакції руйнування або перегруповання фракційного складу нафти. При збереженні кислотої реакції відбувається подальший розпад органічної складової нафти. Крім цього відбудеться врівноважування окисно-відновного потенціалу й реакція ґрунтового дихання буде відновлена [1].

Існує можливість використання фосфогіпсу при рекультивативі бурових шламів, які накопичуються й зберігаються безпосередньо на території бурового майданчика. Для поліпшення фізико-хімічних властивостей бурового шламу необхідно витіснити поглинений натрій кальцієм, для чого застосовуються коагулянти, серед яких досить перспективним є використання фосфогіпсу. Це обумовлене тим, що фосфогіпс, який є відходом, набагато дешевше гіпсу, має більш високу розчинність, а присутність у ньому водорозчинного фосфору підсилює меліоративний ефект [2,3].

Обґрунтована можливість використання біотехнологічних методів очищення бурових стічних вод, заснованих на біодеструкції органічних забруднювачів. Ефективність очищення в значній мірі залежить як від активності мікроорганізмів деструкторів, так і від наявності в середовищі макро- і мікроелементів. Нестача одних з найбільш важливих елементів – фосфору й кальцію є лімітуючими чинниками процесу біоочищення бурових стічних вод, тому використання фосфогіпсу як дешевого джерела даних елементів є досить перспективним. Але необхідно зважати на наявні у фосфогіпсі токсичні домішки [4].

У роботі [5] встановлено, що за три доби культивування в досліді з додаванням 1,0 % мас. фосфогіпсу ступінь біодеструкції карбоксиметилцелюлози та поліакриламід у бурових стічних водах була на 66,8 % вище, чим у контролі, і складала 99,8%. Однак цей спосіб потребує подальшої розробки і удосконалення, адже його реалізація у промислових масштабах вимагає активація біологічної складової процесу з урахуванням всіх фізико-хімічних властивостей біодеградуючого матеріалу.

Іншим напрямком використання фосфогіпсу є його застосування в біотехнологічних процесах знешкодження осадів стічних вод.

В роботі [6] описано спосіб обробки осадів стічних вод у системах анаеробної ферментації з осадженням важких металів у комплексну сульфідну фракцію за допомогою біогенного сірководню – продукту життєдіяльності сульфатредукторів, де фосфогіпс виступає мінеральною добавкою для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури.

При цьому для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури доречним було б використати

процес її іммобілізації на мінеральному носії для зменшення виносу біомаси з біореактора та переведення процесу обробки в непереривний режим ферментації, що збільшило б продуктивність біореактора.

Отже, актуальним залишається пошук шляхів зниження техногенного впливу на довкілля відходів промислового виробництва і використання їх як цінних вторинних матеріальних ресурсів. У цьому напрямку перспективним є розробка екологічно безпечних біохімічних процесів утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища та формування єдиної концепції поводження з фосфогіпсом на основі біохімічного підходу стимулювання процесів природнього відновлення компонентів екосистем.

Мета роботи

Метою дослідження є розробка комплексної інтегрованої моделі екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Завдання, на рішення яких направлена робота:

- обґрунтування доцільності використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища;
- розробка інтегрованої моделі проведення досліджень екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища;
- розробка біохімічної моделі оцінювання ефективності використання фосфогіпсу в технологіях очищення компонентів середовища

Виклад основного матеріалу

Обґрунтування доцільності використання фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища

Свіжий дигідратний фосфогіпс являє собою частково зкомкований сіро-білий тонкодисперсний порошок, що містить 35 - 40 мас. % загальної вологи. Фосфогіпс має схильність до утворення грудок, в умовах тривалого зберігання він злежується. Він проявляє тиксотропні властивості, тобто здатний розріджуватися при механічних впливах (вібрації, перемішуванні, струшуванні) [7].

Дигідратний фосфогіпс по суті є механічно зруйнованою гірською породою, що оброблена сірчаною кислотою з додаванням після екстракції P_2O_5 вапняного розчину; відрізняється значним вмістом у складі продукту нерозчинних сполук (CaO , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO). Оскільки нерозчинні компоненти фосфогіпсу гідратовані мало, то їх взаємної коагуляції не відбувається і структурні агрегати в чистому вигляді не утворюються. У агрегатному складі фосфогіпсу переважають частки розміром 0,15-0,20 мм (від 65-70 %) [8, 9].

Фосфогіпс можна розглядати як кислотостійкий мінеральний носій, що додатково виступає джерелом макро - і мікроелементів для біоплівки у різних біохімічних технологічних рішеннях [14].

У загальноприйнятому розумінні фосфогіпс не є колоїдною системою, але в ньому міститься маса частинок сульфату кальцію, кремнефторид натрію і калію, фосфати, сполуки сірки тощо. При цьому частки фосфогіпсу здатні агрегуватися, що проявляється в коагуляційних властивостях при поєднанні цього відходу з органічними субстратами - гноем (перегноєм) [9], пташиним послідом [10], осадами стічних вод [8,11,12] і ґрунтом [13-16].

Узагальнюючи можна визначити основні фізико-хімічні властивості фосфогіпсу, що мають важливе значення для розширення сфери його застосування можна віднести [8,9, 11, 14]:

—вміст у різних співвідношеннях оксидів (CaO, Fe₂O₃, FeO, MgO, TiO₂, MnO₂, Cr₂O₃, CuO, SiO₂), що залежить від вмісту цих сполук у вихідній фосфоритовій сировині, запаси цих сполук в ґрунтах зменшились внаслідок виносу з урожаєм с.-г. культур, вивітрюванням і вилуговуванням;

—значення рН в діапазоні від 3,5 до 5,0 од. залежно від тривалості складування у відвалах;

—розчинність в режимі почергового зволоження і висушування складає 0,33-0,36% у лабораторних умовах; розчинність у ґрунті протягом року складає близько 10,5-12,6%.

Відповідно фізико-хімічні властивості, що зазначені вище, впливають на процес мінералізації та гуміфікації органічної речовини у ґрунтовому комплексі при цьому у ряді досліджень виявлено при внесенні фосфогіпсу та добрив з його добавкою такі якісні перетворення [9,16]: підвищується вміст мінеральних колоїдів у ґрунті; посилюється агрегування ґрунту; поліпшується внутрішньо ґрунтова аерація; більше накопичується і зберігається волога; економніше витрачаються органічні речовини і азот; інтенсивніше розкладаються залишки кукурудзи, соняшнику та інших важкодеградуючих рослинних відходів; дія фосфогіпсу проявляється в ґрунті досить активно від 4,5 до 7 років, тобто має пролонгуючу дію у зв'язку з низькою розчинністю його компонентів.

Слід зауважити, що важливим є вплив фосфогіпсу на мікробний біом середовища, що піддається очищенню від забруднюючих речовин

(складних вуглеводнів, сірководню тощо), та мезофауну ґрунту [8,9,14,16]. Так, були виявлені такі біохімічні властивості фосфогіпсу:

— у середовищі життєдіяльності мікроорганізмів може виступати в ролі додаткового джерела живлення та здатен стимулювати метаболічні процеси клітин-продуцентів, що відносяться до різних трофічних груп;

— сприяє збільшенню чисельності популяцій дощових черв'яків при внесенні в ґрунт органо-мінеральних компостів з додаванням фосфогіпсу;

— у процесі взаємодії фосфогіпсу з органічними відходами формуються макроагрегати, при розчиненні яких у воді середовище стає слабкокислою, що негативно позначається на розвитку яєць гельмінтів і призводить до їх загибелі.

Визначено, що мікроорганізми здійснюють перетворення (окиснення, відновлення) ряду неорганічних сполук субстрату, включаючи мінеральні частки фосфогіпсу, переводячи їх компоненти у більш або менш засвоювану форму в залежності від умов (рН, Eh), що ефективно можна застосовувати у біотехнологічних рішеннях очищення навколишнього середовища [16].

Таким чином, використання фосфогіпсу як мінеральної сировини для виготовлення мінеральних та органо-мінеральних носіїв для розвитку корисних еколого-трофічних груп мікроорганізмів дозволить розширити сферу застосування фосфогіпсу в технологіях захисту довкілля.

Комплексна методика проведення досліджень екологічно безпечної утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища

Для реалізації мети роботи було розроблено принципову інтегровану модель комплексної методики досліджень, що наведена на рис. 1.

У відповідності до розробленої схеми послідовності проведення досліджень варто відмітити напрямки інтеграції, що позначені лініями сполучення між блоками досліджень за окремими технологічними рішеннями щодо захисту водних екосистем, атмосферного повітря та технологіями відновлення ґрунтів. Цей взаємозв'язок виявляється у суміжних сферах використання мінеральних носіїв із фосфогіпсу. Так, модифіковані гранули фосфогіпсу можна використовувати для систем газоочищення і для систем біологічного очищення стоків та мулових осадів міських очисних споруд.

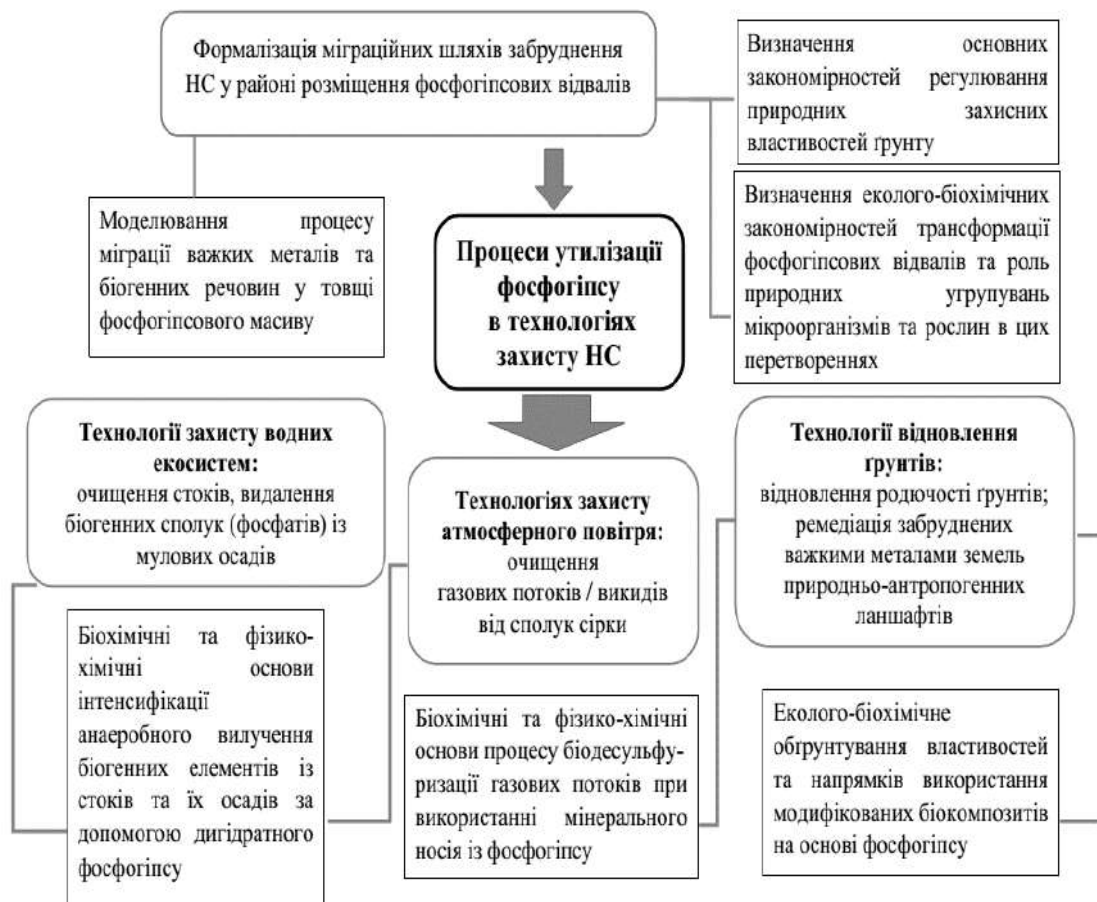


Рис. 1. - Інтегрована модель послідовності проведення експериментальних і теоретичних досліджень

При цьому утворюються вторинні продукти обробки:

- біосірка із систем біодесульфуризації газових потоків;

- орґано-мінеральний продукт відділення твердої фракції від рідкої в технологіях захисту водних екосистем в умовах біо-сульфатредукції в процесі дефосфатації стоків і мулових осадів.

Ці продукти містять окремі компоненти фосфогіпсу та нові структурні мінерально-орґанічні сполуки, що формуються в процесі біохімічної трансформації початкових компонентів та здатні зв'язувати токсичні речовини. Такі продукти доцільно утилізувати у технологіях відновлення ґрунтів.

Виходячи із рис. 1 основним критеріальним чинником формування наукових засад еколого-синергетичного підходу щодо системи екологічно безпечного поводження з відходами є розробка технологій комплексної утилізації фосфогіпсу у системах біохімічного очищення компонентів природного середовища, в основі яких покладені природньо-біологічні принципи детоксикації екосистем різного рівня. При цьому дослідження кінетики вилуговування та сорбції іонів металів в біонеорґанічній системі композитів на основі

дигідратного фосфогіпсу є пріоритетним напрямком обґрунтування екологічної безпечності та протекторних функцій композитних матеріалів на основі техногенних відходів, що підтверджено в [17].

Розробка моделі оцінювання ефективності використання фосфогіпсу в процесі іммобілізації мікроорґанізмів в технологіях очищення компонентів середовища

Для оцінки ефективності використання фосфогіпсу як мінерального субстрату різними групами мікроорґанізмів в технологіях захисту навколишнього середовища була розроблена схема визначення еколого-біохімічних показників (рис. 2.).

Відповідно до якої відбори проб для первинної інокуляції здійснюються із природних (ґрунт) та природньо-антропогенних екосистем (система біологічного очищення міських очисних споруд).

Метод повного факторного експерименту використовують для оцінки впливу відхилень основних режимно-технологічних параметрів (факторів) на процес анаеробного відновлення фосфору із стоків та мулових осадів при дії фосфогіпсу та для оцінки впливу відхилень основних фізико - хімічних параметрів (факторів) на процес

формування модифікованих гранул фосфогіпсу з оптимальними еколого-біохімічними та фізико-хімічними властивостями для стимулювання розвитку сіркоокислюючих мікроорганізмів у системі

біодесульфуризації газових потоків у технологіях захисту атмосферного повітря.

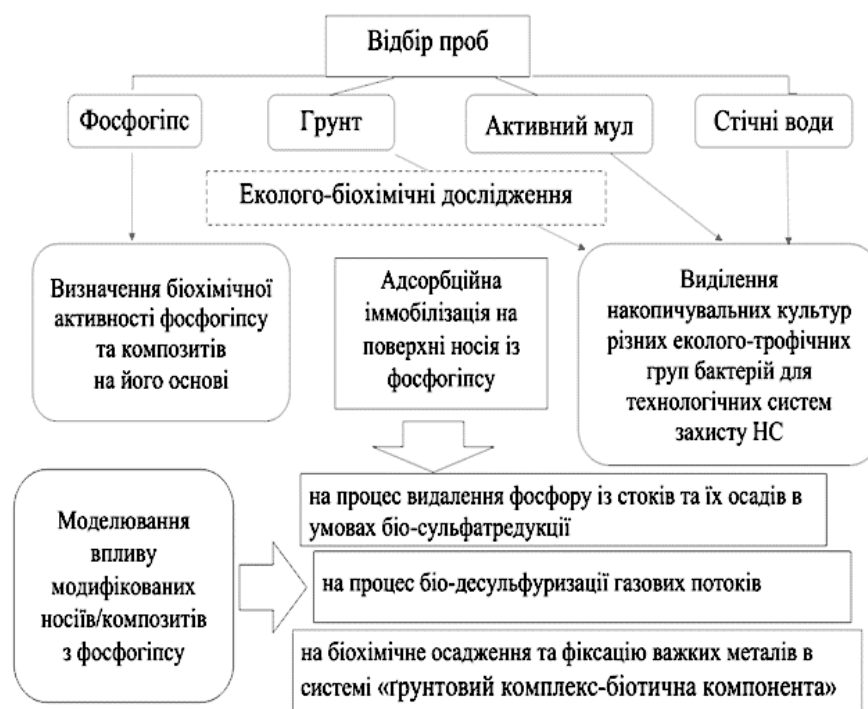


Рис. 2 - Принципова схема еколого-біохімічних досліджень

Метод екстраполяції є доцільним застосувати для оцінки впливу біогенних композитів на основі фосфогіпсу на процес стимулювання природних захисних властивостей ґрунтового комплексу та відновлення порушених природно-антропогенних ландшафтів.

Висновки

Завдання утилізації фосфогіпсових відходів повинно вирішуватися на перетині різних технологічних рішень для досягнення високого рівня показників екологічної безпеки. У роботі було розглянуто альтернативні напрямки утилізації фосфогіпсу в технологіях захисту навколишнього середовища. Одним з перспективних напрямків утилізації дигідратного фосфогіпсу може стати його використання в біохімічних технологіях очищення компонентів природного середовища та відновлення природно-антропогенних ландшафтів, що відносяться до технологічних рішень захисту навколишнього природного середовища в загальній концепції екологічної безпеки. При цьому була здійснена формалізація методологічного підходу в еколого-безпечній концепції поводження з відходами, з інтеграцією окремих технологічних рішень в системі захисту водних екосистем, атмосферного повітря та технологіями відновлення ґрунтів. Цей взаємозв'язок виявляється у суміжних сферах використання

мінеральних носіїв із фосфогіпсу. Так, модифіковані гранули фосфогіпсу можна використовувати для систем газоочищення і для систем біологічного очищення стоків та мулових осадів міських очисних споруд. Для оцінки ефективності використання фосфогіпсу як мінерального субстрату різними групами мікроорганізмів в технологіях захисту навколишнього середовища була розроблена схема визначення еколого-мікробіологічних показників, яка дасть можливість з високим рівнем достовірності визначати якісні та кількісні перетворення у системі «фосфогіпс-середовище-мікробіота».

Список літератури

1. Белюченко, И. С. Использование фосфогипса для рекультивации загрязненных нефтью почв / И. С. Белюченко, Е. П. Добрыднев., Е. И. Муравьев [и др.] // *Труды КубГАУ*. – 2008. – №3(12). – С. 72 – 77.
2. Скипин, Л. Н. Возможности рекультивации буровых шламов и солонцов с использованием фосфогипса / Л. Н. Скипин, Н. В. Храмцов, С. А. Гузеева, В. С. Петухова // *Аграрный вестник Урала*. – 2013. – № 6 (112). – С. 71 – 73.
3. Калинина, О. В. Рекультивация земель, загрязненных мазутом / О. В. Калинина // *Экологический Вестник Северного Кавказа*. – 2009. – Т.5, № 3. – С. 86 – 87.
4. An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations / F. Macías, C. R. Cánovas, P. Cruz-Hernández, S. Carrero, M. P. Asta, J. Miguel Nieto, R. Pérez-López // *Journal of*

Hazardous Materials. – 2017. – Volume 331. – P. 99–108. – doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.015.

5. **Барахніна, В. Б.** Исследование возможности использования фосфогипса при биоочистке буровых сточных вод. / **В. Б. Барахніна, А. А. Хафизова, И. Р. Киреев** // *Башкирский химический журнал*. – 2011. – Том 18. № 2. – С. 90 – 92.
6. **Черниш, С. Ю.** Утилізація осадів стічних вод сульфідогеною асоціацією мікроорганізмів: автореф. дис. ... канд.техн.наук : 21.06.01 / **Черниш С. Ю.** – Суми, 2014. – 215 с.
7. **Касимов, А. М.** Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих [электронный ресурс] / **А. М. Касимов, О. Е. Леонова, Ю. А. Кононов** // Сотрудничество в решении проблемы отходов: материалы 4-ой Международной конференции. - Харьков, 2007. – Режим доступа: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/kasimov.html>.
8. **Wolicka, D.** Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry / **D. Wolicka** // *Bioresource Technology*. – 2008. –Volume 99, Issue 13.– 5666–5672.
9. **Белюченко, И. С.** Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов / **И. С. Белюченко** // *Научный журнал КубГАУ*. – 2014. – №101(07) – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/54.pdf>
10. **Шалашова, О. Ю.** Изменение физико-химических свойств чернозема обыкновенного среднесолонцеватого под влиянием удобрительно-мелиорирующих смесей / **О. Ю. Шалашова, Н. А. Иванова** // *Вестник Омского государственного аграрного университета*. – 2016. – № 2 (22). – С.72–80.
11. **Plyatsuk, L. D.** Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions / **L. D. Plyatsuk, E. Y. Chernish** // *Environment Protection Engineering*. – Wroclaw : Politechnika Wroclawska, 2013. – № 3. – P. 101–118. – doi: 10.5277/epe130308
12. **Rzeczycka, M.** Biotransformation of Phosphogypsum by Sulphate-Reducing Bacteria in Media Containing Different Zinc Salts / **M. Rzeczycka, A. Suszek, M. Blaszczyk** // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2004. –Vol. 13, No. 2. – P. 209–217.
13. **Тригуб, В. І.** Сучасні процеси міграції й акумуляції фтору в агроландшафтах масивів зрошення / **В. І. Тригуб** // *Вісник ОНУ. Географічні та геологічні науки*. – 2009. – Т. 14, Вип. 7. – С. 362 – 368.
14. **Degirmenci, N.** Application of phosphogypsum in soil stabilization / **N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi** // *Building and Environment*. – 2007. – Vol. 42, № 9. – P. 3393– 3398. – doi:10.1016/j.buildenv.2006.08.010 .
15. **Endovitsky, A. P.** Ions association in soil solution as the cause of lead mobility and availability after application of phosphogypsum to chernozem / **A. P. Endovitsky, A. A. Batukaev, T. M. Minkina, etc.** // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2017. – Volume 182, Part B. – P. 185–192. – doi:10.1016/j.gexplo.2016.08.018.
16. **Яхненко, О. М.** Самозаростання відвалу фосфогіпсу як показник рівня техногенного навантаження на довкілля / **О. М. Яхненко, С. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук [та ін.]** // *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*. – 2016. – №1 (13) – С. 110 – 119.
17. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми: пат. на винахід 114664 України, МПК С12N 11/04, С12N 11/14; /

С. Ю. Черниш, Л. Д. Пляцук; заявник та отримувач патенту Сумський державний університет. – № а 2015 09035; заявл. 21.09.2015; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13.

Bibliography (transliterated)

1. **Belyuchenko, I. S., Dobrydnev, E. P., Muravev, E. I., Melnik, O. A., Slavgorodskaya, D. A., Tereshhenko, E. V.** Use of phosphogypsum for reclamation of oil-polluted soils, *Trudy KubGAU*, 2008, **3**(12), pp. 72 – 77.
2. **Skipin, L. N., Khramtsov, N. V., Guzeeva, S. A., Petukhova, V. S.** Possibility of reclamation of drill cuttings and solonetzic soils using phosphogypsum, *Agrarnyj vestnik Urala*, 2013, **6** (112), pp. 71 – 73.
3. **Kalinina, O. V.** Application of phosphogypsum for reclamation of mazut-polluted soils, *Ekologicheskij vestnik Severnogo Kavkaza*, 2009, **5**, no 3, pp. 86 – 87.
4. **Macías, F., Cánovas, C. R., Cruz-Hernández, P., Carrero, S., Asta, M. P., Miguel Nieto, J., Pérez-López, R.** An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **331**, pp. 99–108. – doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.015.
5. **Barakhnina, V. B., Khafizova, A. A., Kireev, I. R.** The investigation of using of phosphogypsum in drilling discharged waters biopurification, *Bashkirskij ximicheskij zhurnal*, 2011, **18**, no 2, pp. 90 – 92.
6. **Chernysh Y. Y.** Sewage sludge utilization by sulfidogenic association of microorganisms. Abstract of the thesis for the academic degree of the Candidate of Engineering Science in specialty 21.06.01 – environmental safety. – Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2014, 25 p.
7. **Kasimov, A. M., Leonova, O. E., Kononov, Yu. A.** Utilization of phosphogypsum with available materials for the production of gypsum binders [electronic resource], *Cooperation in solving waste problems: materials of the 4th International Conference*. Kharkov, 2007, available at: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/kasimov.html>.
8. **Wolicka D.** Biotransformation of phosphogypsum in wastewaters from the dairy industry, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 13, pp. 5666–5672.
9. **Belyuchenko, I. S.** Features of mineral waste and expediency of their use in the formation of complex composts *Scientific journal of KubSU*, 2014, **101** (07), available at: <http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/54.pdf>
10. **Shalashova, O. Yu., Ivanova, N. A.** Change of physico-chemical properties of ordinary medium-solonized chernozem under the influence of fertilizing-reclaiming mixtures, *Vestnik Omskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2016, **2** (22), pp.72–80.
11. **Plyatsuk, L. D., Chernish, E. Y.** Intensification of the anaerobic microbiological degradation of sewage sludge under bio-sulfidogenic conditions, *Environment Protection Engineering*, 2013, **3**, pp. 101–118. – doi: 10.5277/epe130308.
12. **Rzeczycka, M., Suszek, A., Blaszczyk, M.** Biotransformation of Phosphogypsum by Sulphate-Reducing Bacteria in Media Containing Different Zinc Salts, *Polish Journal of Environmental Studie*, 2004, **13**, no. 2, pp. 209–217.
13. **Trigub, V.** Modern processes of migration and accumulation of fluorine in agrolandscapes of irrigation areas, *Visnyk ONU. Heohrafichni ta heolohichni nauky*, 2009, **14**, 7, pp. 362 – 368.

