



Черныш Е. Ю.,
Пляцук Л. Д.

АДСОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ СУЛЬФИД-ОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ В МАССЕ НОСИТЕЛЯ, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ ФОСФОГИПСА

В статье определены основные закономерности и механизмы адсорбционной иммобилизации сульфид-окисляющих бактерий в массе минерального носителя, изготовленного на основе фосфогипса для системы газоочистки. Бактериальный матрикс проникает через тонкие поры вглубь гранул, образуя внутреннюю «биоактивную прослойку», которая не вымывается при удалении биосеры из поверхности гранул.

Ключевые слова: иммобилизация, сульфид-окисляющие бактерии, фосфогипс, минеральный носитель, сера.

1. Введение

На сегодняшний день актуальным остается поиск новых путей применения фосфогипсовых отходов. Отметим, что развитие современных экологических биотехнологий в первую очередь связано с процессом рекуперации и утилизации различных видов отходов в замкнутых технологических системах, в частности фосфогипса. Потенциал таких технологий очень высок и их можно применять в различных сферах хозяйственной деятельности человека для решения экологических задач.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для утилизации фосфогипса разработано различные технические решения, позволяющие использовать его в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]: производство гипсовых вяжущих и изделий из них; использование в автодорожном строительстве; термохимическая утилизация фосфогипса с получением серной кислоты и цемента; использование в сельском хозяйстве в качестве удобрения; использование в качестве пигмента, наполнителя бумаги и резины.

Применение фосфогипса в промышленности строительных материалов сдерживается из-за высокой себестоимости получаемого продукта и необходимости применения сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того предложенные методы, процессы и технологии требуют больших затрат энергии и тепла, по сравнению с переработкой природного гипсового сырья. Фосфогипс применяют в качестве регулятора сроков схватывания цемента или минерализатора при обжиге клинкерной шихты [1]. Однако основным препятствием для его широкого использования является наличие в составе фосфогипса примесей P_2O_5 , в также необходимость его сушки и гранулирования. Содержание в фосфогипсе оксида фосфора P_2O_5 более 0,15 % приводит к увеличению сроков схватывания цемента и к снижению его прочности. Одним из основных направле-

ний утилизации фосфогипса является получение на его основе гипсовых вяжущих, использование фосфогипса в технологии портланд-цемента является вторым наиболее распространенным способом его переработки. В работе [3] описывается технология переработки фосфогипса в гипсовые вяжущие. При переработке фосфогипса на вяжущее отрицательным показателем состава фосфогипса является наличие свободной H_3PO_4 и водорастворимых соединений фосфора и фтора. Классическим техническим решением по снижению содержания указанных примесей является репульвация свежесформированного фосфогипса в воде с добавкой известкового молока и проведения повторной фильтрации. При разработке технологии переработки отвального фосфогипса на вяжущее обнаружен серьезный недостаток вышеуказанного приема. В процессе репульвации достигается снижение P_2O_5 в. р. до уровня $<0,2\%$, но влажность фосфогипса повышается с 27–29,5 % до 39–42 %. Это негативно отражается на экономичности производства.

В исследовании [4, 5] показана возможность использования фосфогипса в дорожном покрытии. Однако результаты многолетних замеров (в течение 5 лет и более) и мониторинга такого покрытия свидетельствуют о проявлении частых деформаций и вымывания компонентов фосфогипса, в том числе тяжелых металлов, в окружающую среду. За данными [6] у фосфогипсовых дорог без асфальтового покрытия идет механическое растаскивание фрагментов фосфогипса, что в конечном итоге может привести к загрязнению окружающей территории. При эксплуатации дороги нельзя допускать выхода фосфогипса на дневную поверхность, так как это может привести к загрязнению откосов дороги и придорожного пространства. Определенную опасность могут представлять оставшиеся после строительства россыпи фосфогипса, под и вокруг которых концентрация загрязняющих элементов может достигать количеств, превосходящих ПДК, что было подтверждено в работе [7].

В работе [8] рассмотрена перспектива использования фосфогипса в сельском хозяйстве. При внесении фосфогипса в почву активизируются микробиологические процессы: возрастает численность азотобактера

и происходит интенсивное разложение клетчатки. Кроме того, в почве происходит образование сульфата натрия, который легко вымывается из нее. Отметим, что как показано в работе [9] одноразовое использование фосфогипса в дозе 12 т/га для мелиорации солончаковых почв приводит к повышению валового и водорастворимого фтора, но не превышает предельно допустимых концентраций, но повторное применение высоких доз фосфогипса (12–24 т/га) приводит к существенному повышению содержания в почвах как валового, так и водорастворимого фтора. Кроме того усиливается вертикальная и горизонтальная миграция тяжелых металлов, что так же необходимо учитывать при дозировке фосфогипса, что подтверждено в работах [10, 11].

Таким образом, проблема утилизация фосфогипсовых отходов до сих пор не решена. Процент утилизации фосфогипса в Украине не достигает 5 % от общей его массы, притом, что в отвалах его скопилось более 90 млн. тонн [3]. Необходимо создавать комплексный подход к сферам применения фосфогипса и разрабатывать новые экологически безопасные технологии его переработки и использования.

3. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — минеральный носитель для иммобилизации микроорганизмов, изготовленный на основе фосфогипса.

Цель исследования — определение основных закономерностей и механизмов адсорбционной иммобилизации сульфид-окисляющих бактерий в массе минерального носителя, изготовленного на основе фосфогипса для системы газоочистки.

Задачи, на решение которых направлена работа:

- исследование процесса формирования биопленки на поверхности и биоактивного слоя внутри гранул, изготовленных на основе фосфогипса;
- изучение интенсивности окисления сероводорода с образованием биосеры в процессе иммобилизации бактерий.

4. Разработка экспериментальной модели иммобилизации сульфид-окисляющих бактерий на минеральном носителе, изготовленном на основе фосфогипса: материалы и методы исследования

Лабораторная установка представляла собой колонну из оргстекла объемом 5 л с загрузкой, изготовленной из фосфогипса, которую предварительно инокулировали накопительной культурой тиобацилл, выделенной из активного ила. При исследовании степени удаления сероводорода газовую смесь известного состава нагнетали в нижнюю часть колонны через штуцер. В верхней части колонны был расположен штуцер для отведения газа, который прошел очистку, и отбора проб для анализа. Для орошения системы использовали дисциплированную воду, в которую для стабилизации pH среды вводился бикарбонат натрия. Проводилось измерение концентрации H_2S на выходе из биофильтра через регулярные промежутки времени (5, 10, 15 ч.), также осуществлялся контроль биохимических характеристик загрузки-подпитки.

Выделение сульфид-окисляющих бактерий проводилось из активного ила станции аэрации городских очистных сооружений. Среда для культивирования имела следующий состав: NH_4Cl , 1,0 г; K_2HPO_4 , 0,6 г; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0,2 г; $FeCl_3 \cdot H_2O$, 0,02 г; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 40 мг; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 80 мг; $MnSO_4$, 15 мг; дистиллированной воды, 1000 мл; pH, 5,0.

Микрофотографии получали и обрабатывали с помощью цифровой системы вывода изображения «SEO Scan ICX 285 AK-F IEE-1394» и морфометрической программы «SEO Image Lab 2.0» (Украина). Исследование качественного и количественного химического состава образцов проводилось с помощью микроскопа-микроанализатора растрового электронного РЭММА-102 (Украина). Исследования газовой фазы проводились на лабораторном газовом хроматографе СЭЛМИХРОМ-1 (Украина). Для градуировки и определения времени удерживания газа использовалась аттестованная поперочная газовая смесь (ПГС): $Ag-H_2S$ (70–30 %). Контроль pH проводился с помощью рХ-метр рХ-150 (ионметр) (Беларусь) с электродом стеклянным комбинированным «ЭКС-10603».

5. Результаты исследования процесса формирования биопленки на поверхности и биоактивного слоя внутри гранул минерального носителя из фосфогипса

Фосфогипс с модифицированной поверхностью характеризуются невысокой пористостью, что способствует уменьшению процесса адсорбции внутрь гранул продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (элементарной серы). При этом на поверхности гранул образуется стойкая биопленка, в которой представлены сульфид-окисляющие микроорганизмы *Thiobacillus sp.* Следует отметить, что бактериальный матрикс проникает через тонкие поры (сопоставимые с размерами клеток) вглубь гранул, клетки поддают ферментной трансформации часть минеральных компонентов и «срастаются» с ними, образуя внутреннюю «биоактивную прослойку». При этом сера была обнаружена на поверхности гранул и легко поддавалась удалению. На рис. 1, а представлена биопленка на поверхности гранулы (видны скопления биосеры), «биоактивная прослойка» в ее структуре — на рис. 1, б. Рост бактерий достиг максимума ($3,5 \cdot 10^{10}$ КОЕ/г) с максимальным удалением H_2S (95,34 %) при поддержании pH = 5,0 ед. и времени контакта 10 ч.

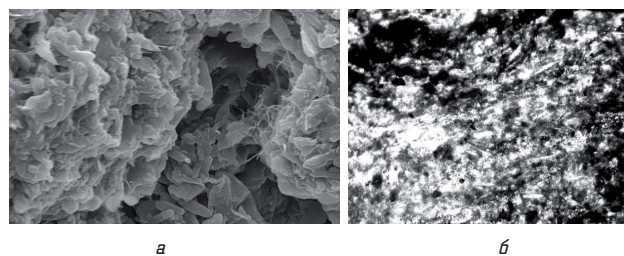


Рис. 1. Микрофотография структуры гранул, изготовленных на основе фосфогипса, после инокуляции на ее поверхность накопительной культуры *Thiobacillus sp.*: а — биопленка на поверхности гранул, ув. 1 мкм; б — микропористая структура гранулы с внутренней биоактивной прослойкой, ув. 10 мкм

Полученные в процессе адсорбционной иммобилизации образцы носителя, изготовленного на основе фосфогипса, обладают высокой биоактивностью (рис. 2), которая примерно в 1,5 раза больше, чем у клеток иммобилизованных на носителе из активного угля (рис. 3).

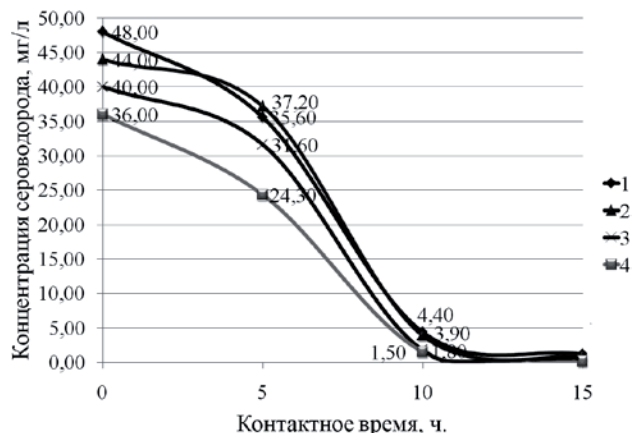


Рис. 2. Кинетика окисления сероводорода до элементарной серы при начальной концентрации сероводорода: 1 — 48 мг/л; 2 — 44 мг/л; 3 — 40 мг/л; 4 — 36 мг/л

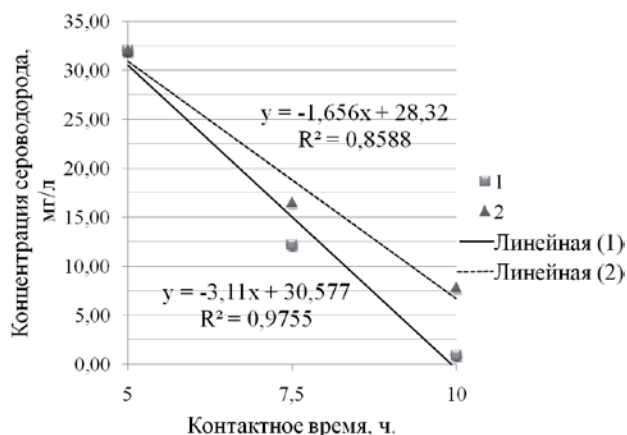


Рис. 3. Интенсивность окисления сероводорода с образованием элементарной серы: 1 — иммобилизация тиобаццл на гранулированной загрузке из фосфогипса; 2 — иммобилизация на активном угле

Преимущество адсорбционного метода иммобилизации бактерий на носителе из фосфогипса, который является источником нужных для развития тиобаццл минеральных элементов, заключается в том, что он позволяет проводить закрепление бактерий в массе носителя. При этом образуется стойкая биоминеральная структура, которая не вымывается при удалении биосеры. А регенерация его происходит при промывки гранулированной загрузки проточной водой и дозированным добавлением новых гранул.

6. Обсуждение результатов исследования процесса формирования биоактивного слоя в гранулах фосфогипса

Для реализации адсорбционного метода иммобилизации микроорганизмов предложены фосфогипсовые гранулы. Вследствие чего была разработана новая модификация этого метода иммобилизации, которая

основана на замещении части компонентов твердого минерального носителя в процессе ферментной активности бактерий. На рис. 4 схематически представлена структура гранулы на основе фосфогипса со сформированным биоактивным слоем бактериального матрикса.

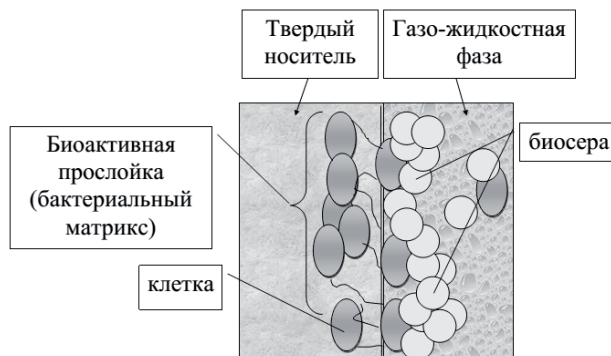


Рис. 4. Структура минерального носителя на основе фосфогипса с внутренней биоактивной прослойкой, сформированной в процессе газоочистки от сероводорода

Между внешней средой и клеткой в результате иммобилизации последней находится слой материала носителя, и обмен веществ клетка-среда осуществляется через этот слой, где происходит диффузионно-контролируемый транспорт питательных веществ и отвод метаболитов. В данном случае свойства носителя (например, его пористость, заряд, гидрофильность) и его химический состав могут в значительной степени сказываться на работе иммобилизованного биологического агента и на уровне реализации потенциальных возможностей микроорганизмов. Бактериальный матрикс прочно связывается с матрицей носителя, что способствует минимизации выноса активной массы сульфид-окисляющих бактерий из биофильтра в процессе промывки загрузки и удаления с ее поверхности биосеры.

Образование внутреннего биоактивного слоя в матрице фосфогипса при его взаимодействии с клеткой предположительно связано со смещением равновесия в сторону порционного растворения части $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в комплексе клетка-экзофермент-субстрат, что связано с поглощением одного ионов кальция и с образованием ионных пар (CaSO_4^0). При иммобилизации микроорганизмов избыточный положительный заряд матрицы компенсируется за счет присоединения отрицательно заряженных микробных клеток, которые частично используют минеральные компоненты гранулированной загрузки как субстрат.

7. Выводы

В результате проведенных исследований:

1. В процессе адсорбционной иммобилизации клеток бактерий двойным гидратом сульфата кальция, механизм которой сводится к поглощению клеткой компонентов в составе дигидратного фосфогипса, на поверхности гранул наблюдалось образование стойкой био пленки, в которой представлены *Thiobacillus sp.*, кроме того сформировался внутренний биоактивный слой.

2. Было достигнуто увеличение в 1,5 раза интенсивности окисления сероводорода в процессе иммобилизации тиобаццл на носителе из фосфогипса в сравнении

с их иммобилизацией на активном угле, что связано с качественными характеристиками минерального носителя. Так, гранулы на основе фосфогипса обладают проницаемостью для сульфид-окисляющих бактерий, содержат полезные для развития микроорганизмов минералы, такие как кальций, магний, фосфор и т. д.

Таким образом, полученные образцы иммобилизованного сорбента обладают высокой активностью в процессе конверсии сероводорода в биосеру.

Литература

1. Багдасаров, А. С. Энерго- и ресурсосберегающие технологии производства строительных изделий на основе отходов промышленности [Текст] / А. С. Багдасаров. — Черкесск: БИЦ СевКавГГТА, 2013. — 28 с.
2. Трунова, И. А. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса — отхода производства фосфорной кислоты [Текст] / И. А. Трунова, Р. В. Сидоренко, С. В. Вакал, Э. А. Карпович // Экологична безпека. — 2010. — № 2. — С. 31–35.
3. Кожушко, В. В. Гидрофобизация изделий из гипсовых вяжущих одно — из направлений расширения сферы их применения в строительстве [Электронный ресурс] / В. В. Кожушко // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. — 2005. — № 29. — Режим доступа: \www/URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/gidrofobizatsiya-izdeliy-iz-gipsovyh-vyazhushchih-odno-iz-napravleniy-rasshireniya-sfery-ih-primeneniya-v-stroitelstve>
4. Касимов, А. М. Перспективные процессы переработки и утилизации некоторых отходов производства минеральных удобрений [Текст] / А. М. Касимов, Е. Е. Решта // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 4/6(52). — С. 66–70. — Режим доступа: \www/URL: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1428>
5. Folek, S. Use of phosphogypsum in road construction [Text] / S. Folek, B. Walawska, B. Wilczek, J. Miskiewicz // Polish Journal of Chemical Technology. — 2011. — Vol. 13, № 2. — P. 18–22. doi:10.2478/v10026-011-0018-5
6. Крайнюк, О. В. До питання небезпеки відходів промисловості при будівництві автомобільних доріг [Текст]: зб. наук. пр. / О. В. Крайнюк, Ю. В. Буц, В. Г. Кобзін // Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. — 2013. — Вип. 71, Т. 1. — С. 153–157.
7. Любимова, И. Н. Оценка влияния строительства дороги с использованием фосфогипса на загрязнение почв [Текст] / И. Н. Любимова, В. А. Терсин, М. А. Трошин, В. А. Горобец, И. Н. Богомолова // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. — 2009. — № 63. — С. 75–83.
8. Аканова, Н. И. Фосфогипс нейтрализованный — перспективное агрохимическое средство интенсификации земледелия [Текст] / Н. И. Аканова // Плодородие — 2013. — № 1. — С. 2–7.
9. Тригуб, В. І. Сучасні процеси міграції й акумуляції фтору в агроландшафтах масивів зрошення [Текст] / В. І. Тригуб // Вісник ОНУ. Географічні та геологічні науки. — 2009. — Т. 14, Вип. 7. — С. 362–368.
10. Degirmenci, N. Application of phosphogypsum in soil stabilization [Text] / N. Degirmenci, A. Okucu, A. Turabi // Building and Environment. — 2007. — Vol. 42, № 9. — P. 3393–3398. doi:10.1016/j.buildenv.2006.08.010
11. Papastefanou, C. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact [Text] / C. Papastefanou, S. Stoulos, A. Ioannidou, M. Manolopoulou // Journal of Environmental Radioactivity. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 188–198. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.05.005

АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ СУЛЬФІД-ОКИСЛЮЮЧИХ БАКТЕРІЙ У МАСІ НОСІЯ, ЩО ВИГОТОВЛЕНИЙ ІЗ ФОСФОГІПСУ

У статті визначено основні закономірності та механізми адсорбційної іммобілізації сульфід-окислюючих бактерій в масі мінерального носія, виготовленого на основі фосфогіпсу для системи газоочищення. Бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори вглиб гранул, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок», що не вимивається при видаленні біосірки із поверхні гранул.

Ключові слова: іммобілізація, сульфід-окислюючі бактерії, фосфогіпс, мінеральний носій, сірка.

Черницька Єлизавета Юрьевна, кандидат технічних наук, асистент, кафедра прикладної екології, Сумський державний університет, Україна, e-mail: liza_chernish@mail.ru, e.chernish@ecolog.sumdu.edu.ua.

Пляцук Леонід Дмитрович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології, Сумський державний університет, Україна, e-mail: plyacuk@teko.sumy.ua, info@ecolog.sumdu.edu.ua.

Черницька Єлизавета Юрьевна, кандидат технічних наук, асистент, кафедра прикладної екології, Сумський державний університет, Україна.

Пляцук Леонід Дмитрович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології, Сумський державний університет, Україна.

Chernish Elizabeth, Sumy State University, Ukraine, e-mail: liza_chernish@mail.ru, e.chernish@ecolog.sumdu.edu.ua. Plyatsuk Leonid, Sumy State University, Ukraine, e-mail: plyacuk@teko.sumy.ua, info@ecolog.sumdu.edu.ua