

УТИЛИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК 502.5:661.21

Е. Ю. Черныш

Сумской государственной университет, г. Сумы, Украина

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОГИПСА В ЭКОТЕХНОЛОГИИ ГАЗООЧИСТКИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ

*В статье обоснована возможность использования фосфогипсовых отходов в экобиотехнологии газоочистки. Проведена иммобилизация бактерий *Thiobacillus sp.* на поверхности гранулированной загрузки-подпитки, изготовленной на основе дигидратного фосфогипса. Разработана принципиальная схема аэробного биофильтра для проведения процесса десульфуризации с образованием элементарной серы. При этом рассмотрены новые возможности ее использования в технологических процессах очистки.*

➤ **Ключевые слова:** *фосфогипс, элементарная сера, газоочистка.*

Введение

На сегодняшний день актуальным остается поиск путей снижения техногенного воздействия на окружающую среду отходов промышленного производства и использование их как ценных вторичных материальных ресурсов. В связи с этим перспективным является разработка экологически безопасных биотехнологических процессов переработки гипсовыми отходами, таких как фосфогипс. Он, как известно, нашел применение в сельском хозяйстве, в качестве мелиоранта, а также в производстве гипсовых вяжущих. Однако процент его использования очень мал. Фосфогипс в новейших экобиотехнологиях очистки может использоваться в следующих направлениях, которые при необходимости совмещаются:

1) в технологиях анаэробной микробиологической деструкции в условиях сульфидогенеза как серосодержащая минеральная добавка (обезвреживание стоков и иловых осадков);
2) в производстве элементарной серы в системах биологической десульфуризации газов.

Проблематика очистки газовых потоков, в том числе и газа, полученного метанобразующими микроорганизмами, которые входят в ассоциации анаэробов-деструкторов органического вещества, привела к разработке различных экотехнологий газоочистки. Особо важным является удаление сероводорода из газовой фазы. В этом направлении все более активно исследуются процессы аэробного окисления газообразных загрязнителей [1–8]. К преимуществам технологии биодесульфуризации можно отнести [7]:

- 1) отсутствие необходимости в дорогостоящих химических препаратах, требующих использования окислительно-восстановительных процессов;
- 2) сравнительно небольшие потребности в средствах обеспечения;
- 3) простота эксплуатации, а получаемая биологическим путем сера легко растворяется в воде и ведет себя как стабильная суспензия не вызывая засоров и прочих проблем;
- 4) нет вредного воздействия на окружающую природу, используются бактерии, обитающие в естественной среде;
- 5) температура не выходит за рамки температуры окружающей среды (от 25 до 40 °С для раствора);
- 6) биореактор и отсеки восстановления серы работают при атмосферном давлении.

В системах биологической сероочистки газов наиболее активной биомассой в биофильтре являются гетеротрофные и хемолиавотрофные группы. Среди них *Thiobacillus sp.* является самой распространенной разновидностью микроорганизмов, участвующих в H₂S удалении из газовой фазы (отходящих серосодержащих газов, биогазе).

Следует отметить, что бактерии, окисляющие восстановленные соединения серы, могут развиваться в достаточно широком диапазоне значений рН, представленном в табл. 1. При этом достаточно часто, при высоких концентрациях сероводорода, значения рН среды в системах биодесульфуризации переходит с нейтральной в кислую область.

Таблица 1

Бактерии, окисляющие соединения серы [9]

Вид	Предел рН для роста	Автотрофия: облигатная (о) или факультативная (ф)
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	2–5	о
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	2–6	ф
<i>Thiobacillus thioparus</i>	6–8	о
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	6–8	о
<i>Thiobacillus intermedius</i>	2–6	ф
<i>Thiobacillus novellus</i>	6–8	ф

За рубежом (США, Япония, страны Западной Европы) для очистки производственных отходящих газов, природного газа и биогаза в таких системах поддерживают нейтральные или щелочные значения рН [3, 5–7]. Однако это не позволяет проводить очистку газов с повышенным содержанием H_2S (более 2,5%). Кроме того в процессе автоселекции может формироваться ацидофильная ассоциация микроорганизмов. Этому способствует проходящие в аэробном биореакторе биохимические реакции с частичной трансформацией гидроген сульфида в серную кислоту.

В системах биодесульфуризации используются различные фильтрующие загрузки и подложки для иммобилизации микроорганизмов, что способствует повышению продуктивности системы по биомассе с увеличением степени очистки отходящего газа. Гранулированный активированный уголь широко используется в этой сфере. Его недостатком является неустойчивость к повышению кислотности среды в биофильтре. Для удаления сероводорода в практике используют также других разнообразные материалы, такие как СА-альгинат, кольца полипропилена, торф, древесные опилки, и пенополиуретан [5, 6, 8]. Следует отметить, что требуется постоянный подвод питательных веществ в биофильтр. Важной задачей является минимизация концентрации вводимой в систему питательной среды и интенсификация роста нужных эколого-трофических групп микроорганизмов.

Цель работы – обоснование возможности использования фосфогипсовых отходов в системе биологической газоочистки с производством элементарной серы.

Методы исследования

Контроль рН проводился с интервалом в сутки с помощью рХ-метр рХ-150 (ионометр) (Беларусь) с электродом стеклянным комбинированным «ЭКС-10603».

Исследование качественного и количественного химического состава образцов. Исследования проводились с помощью микроскопа-микроанализатора растрового электронного РЭММА-102 (ОАО «СЕЛМИ», Сумы, Украина).

Исследование микробиологических препаратов. Окраску по Грамму и методу Циля-Нильсона проводили согласно общепринятым методикам [10]. Микрофотографии микробных препаратов получали и обрабатывали с помощью цифровой системы вывода изображения «SEO Scan ICX 285 АК-F IEE-1394» и морфометрической программы «SEO Image Lab 2.0» (Сумы, Украина). Идентификация культур проводилась по определителю Берги [11] на основании данных по морфологии, физиологии и по биохимическим свойствам микробных клеток.

Исследования газовой фазы проводились на лабораторном газовом хроматографе СЭЛМИ-ХРОМ-1(Сумы, Украина). Были использованы три последовательно подключенные колонки: предварительная PLOT колонка с «PorapLOT Q»; балластная колонка с «Хроматон N-AW-DMCS»; НР-PLOT колонка с молекулярным ситом Mole Sieve. В качестве газа-носителя был использован аргон, скорость потока 25 мл/мин. Был применен детектор теплопроводности (катарометр). Для градуировки и определения времени удерживания газа использовалась аттестованная поверочная газовая смесь (ПГС) (ТУ 24.1-025681820016200): $Ag-H_2S$ (60–40%).

Условия культивирования микроорганизмов. 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; рН = 5. Образцы аэробного ила собирались и просеивались для удаления больших частиц. Затем его хранили

в аэробных условиях под непрерывной аэрацией для предотвращения роста анаэробных бактерий в течение 10 дней при температуре 35 °С.

Лабораторные эксперименты проводились в биофилтре, представляющем собой колонну из оргстекла объемом 5 дм³ с загрузкой, изготовленной из дигидратного фосфогипса, которую предварительно инокулировали биомассой сероокисляющих микроорганизмов, выделенной в накопительную культуру из активного ила. При исследовании степени удаления сероводорода газовую смесь известного состава помещали 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 дисцилированную воду, в которую для стабилизации pH среды вводился бикарбонат натрия. Проводилось измерение концентрации H₂S на выходе из биофилтра через регулярные промежутки времени (5, 10, 15 ч.), также осуществлялся контроль физико-химических характеристик загрузки-подпитки (pH и влажность).

Результаты и их обсуждение

Характеристика фосфогипсовых отходов как биотехнологического субстрата

Фосфогипс является нетоксичной высокодисперсной системой. Он состоит в основном из дигидрата сульфата кальция (CaSO₄·2H₂O) и содержит примеси фосфата, который не разложился, фосфорнокислых солей и силикатов. Рентгеновский спектр микроанализа образца фосфогипса, отхода производства ВАТ «СумыХимпром», представлен на рис. 1.

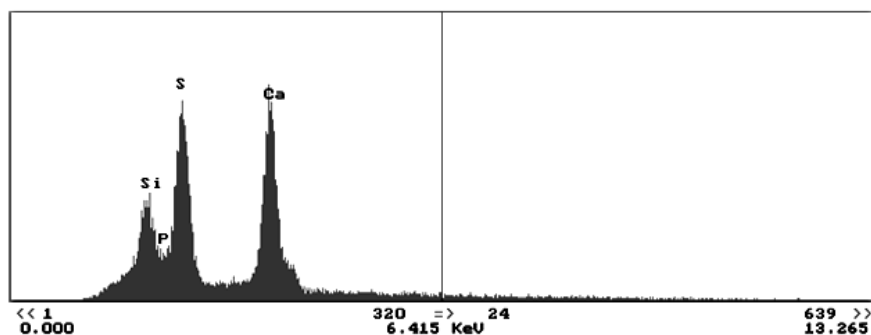


Рис. 1. Спектр рентгеновского микроанализа с указанием выявленных элементов в образце фосфогипса

Высокая дисперсность фосфогипса обусловлена специфичностью его физического состава, представленного системой тонко размолотых частиц коллоидного вещества, распределенных в однородной среде; его коллоиды отличаются малой скоростью диффузии, не проникают через тонкопористые мембраны клеточных структур и характеризуются неравновесной растворимостью [12]. Важной характеристикой фосфогипса являются молекулярные взаимодействия его частиц с другими компонентами (например, перегноем, иловым осадком и др.), которые обуславливают их способность агрегироваться и давать твердые коагуляционные структуры. Фосфогипс выделяется высокой концентрацией кальция и серы, силиция, кроме того в нем содержится фосфор, а в микроколичествах также могут присутствовать такие элементы как железо, фтор, барий, марганец, хром и т. д. Значения pH колеблются в пределах 4,0–5,5 ед. в зависимости от возраста (свежий или складированный в отвалах), а также технологического процесса получения фосфорной кислоты.

Таким образом, фосфогипс имеет ряд важных свойств, которые обеспечивают возможность его использования как источника минеральных элементов при культивировании ацидофильных микроорганизмов разных эколого-трофических групп. При этом, формируя нужный режим подачи кислорода и сульфида, мы можем создать условия оптимальные для развития ассоциации аэробных бактерий окисляющих гидросульфид до элементарной серы.

Иммобилизация микроорганизмов на гранулах загрузки-подпитки

На рис. 2 представлена гранулированная загрузка-подпитка (диаметр гранул 4-5 мм, влажность 10%), изготовленная на основе дигидратного фосфогипса и ее структура с иммобилизованной на ней биомассой тиобацилл. На рис. 2б видны скопления бактерий рода тиобациллы, а также отложения элементарной серы. В процессе культивирования формируется стойкая ассоциация сульфидоокисляющих аэробных микроорганизмов, количество которых достигает 1,2–3,5·10¹⁰ КОЕ/г, в том числе были определены виды *T. intermedius* и *T. ferrooxidans*.

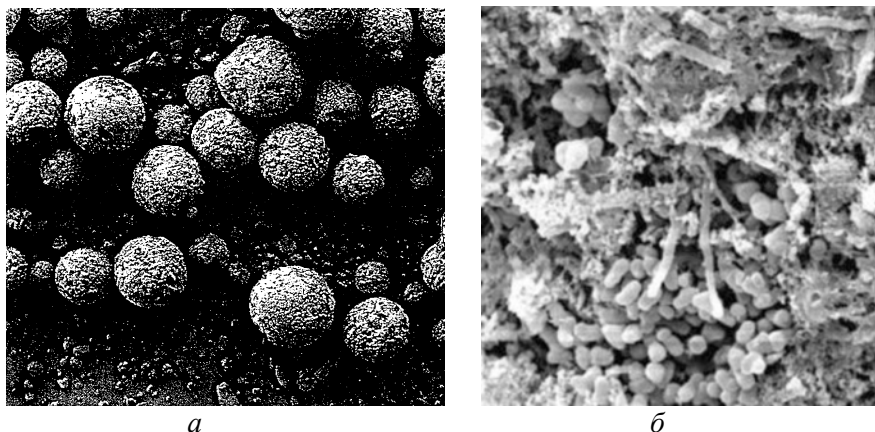


Рис. 2. Гранулированная загрузка-подпитка на основе фосфогипсовых отходов: а – общий вид; б – структура гранулы загрузки-подпитки с развитым бактериальным матриксом, ув. 10 мкм.

Сероводород при высокой концентрации может угнетать процесс первичного развития нужных эколого-трофических групп микроорганизмов и влиять на степень удаления H_2S из биореактора. Также он может повлиять на биохимические реакции, проводящиеся *Thiobacillus sp.*, в сторону образования серной кислоты. Имобилизация микроорганизмов на минеральном носителе нивелирует подобные процессы, выполняет защитную функцию и способствует формированию устойчивой ассоциации.

Гранулированная загрузка-подпитка на основе дигидрата фосфогипса имеет следующие преимущества: невысокая стоимость; источник макро- и микроэлементов для микроорганизмов стимулирует развитие нужных эколого-трофических групп; создает благоприятные условия для формирования биопленки; расширяет поверхность контакта бактерий с газо-водяным потоком; стойкая к повышенной кислотности среды ($pH = 4$); выполняет протекторную функцию, связывая токсические компоненты, например тяжелые металлы (летучие металлорганические формы).

Степень удаления H_2S из газа при значении $pH = 6,5$ ед. составила 12,65%, 67,20% и 60,21% и времени контакта с *Thiobacillus sp.* 5, 10 и 15 часов соответственно (рис. 3).

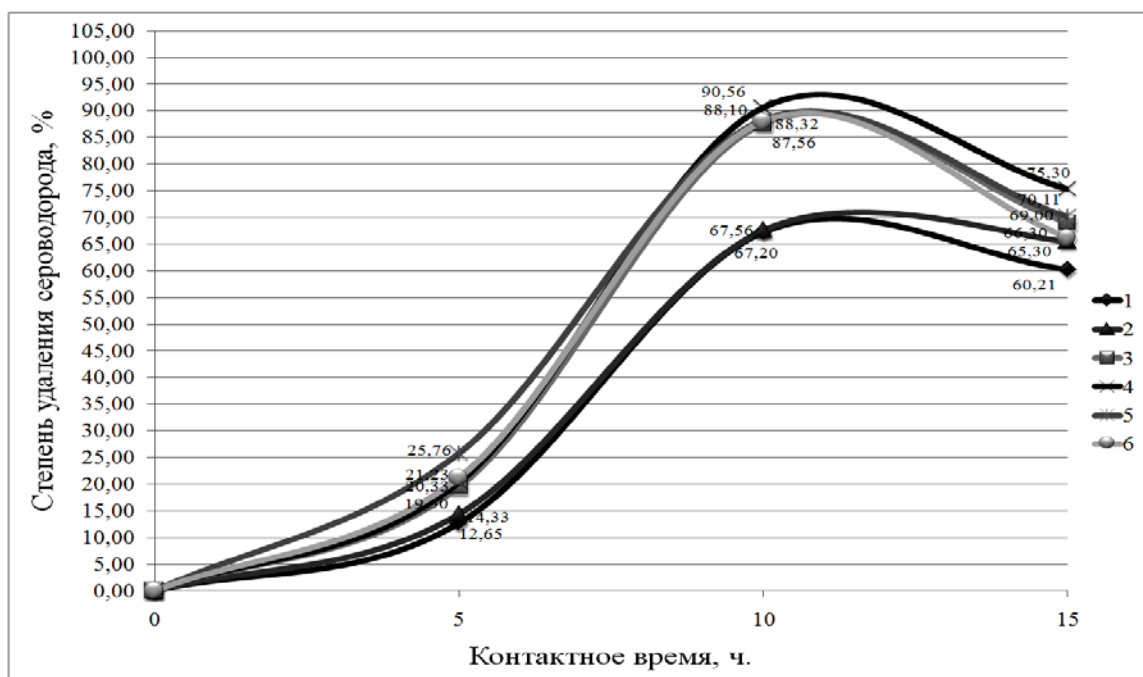


Рис. 3. Зависимость степени удаления сероводорода от времени контакта газа с бактериями, которые иммобилизованы на загрузке-подпитке: 1 – $pH = 6,5$; 2 – $pH = 6,0$; 3 – $pH = 5,5$; 4 – $pH = 5,0$; 5 – $pH = 4,5$; 6 – $pH = 4,0$

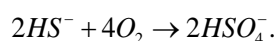
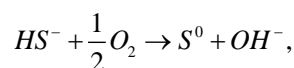
При смещении значений pH в кислотную сторону ацидофильные группы микроорганизмов начали развиваться более интенсивно с наращиванием биомассы и степень удаления сероводорода увеличилась и достигла значений при $pH = 5,0$ ед.: 20,33%, 90,56% и 75,30% при времени контакта 5, 10 и 15 часов соответственно. Замедление роста популяции сульфидокисляющих бактерий наблюда-

лось в серии экспериментов после прохождения 10 часов контактного времени (15 ч.). Это происходило за счет накопления продуктов метаболизма бактерий и интоксикации среды сероводородом, при повышении его содержания в газе до 40%. Период лаг-фазы роста *Thiobacillus sp.* первоначально зависил от концентрации H₂S и кислорода в системе. Дальнейшее понижение pH до 4,0 не привело к увеличению степени удаления сероводорода.

Вариации значений pH (4,5–6,5) культуральной среды привела к изменениям в метаболизме *Thiobacillus sp.*, следовательно, к изменению динамики наращивания биомассы бактериями, а также степени удаления H₂S. Степень удаления H₂S увеличивалась в интервале значений pH от 4,0 ед. до 5,0 ед., а при повышении pH до 6,5 ед. составило только 67,20% на 10 сутки (рис. 3). При этом максимальная степень удаления H₂S составила 95,34% при pH = 5,0 ед. и времени контакта 10 часов, рост бактерий достиг 3,5 · 10¹⁰ КОЕ/г. Таким образом, в процессе сероочистки формируется кислотолюбивая ассоциация микроорганизмов, которая способна окислять сероводород с образованием элементарной серы в кислой среде.

Принципиальная схема аэробного биофильтра

Для проведения процесса была разработана установка сероочистки, которая представлена на рис. 4. В биофильтр поступает газовая фаза (1) на очистку, в отсеке I происходит насыщения ее влагой, поступающей через перфорированные трубы из полипропилена (2) для абсорбции сероводорода. В дальнейшем газо-водяная смесь с растворенным гидроген сульфидом (HS⁻) подается в отсек II, где на минеральной загрузке-подпитке (3) иммобилизованы бактерии *Thiobacillus sp.* и в процессе их метаболизма происходят такие реакции процесса биосульфидации:



Очищенный от сульфида газ проходит через микропоры полипропиленовой решетки (4), при этом освобождаясь от избытка влаги, выходит из системы на доочистку (5).

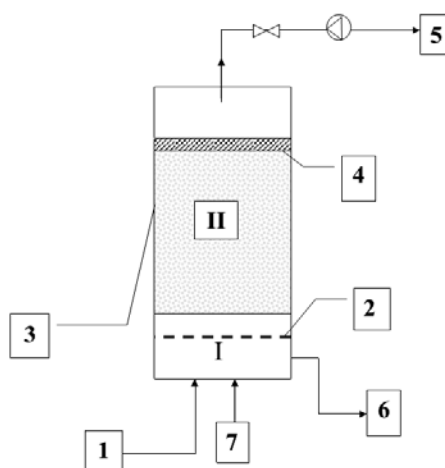


Рис. 4. Принципиальная схема аэробного биофильтра

Регенерация загрузки проводится промывкой ее слоя водой в обратном направлении до подвального на очистку газа с выведением элементарной серы (6) из системы на восстановление. В биофильтр осуществляется подвод воздуха для аэрации (7). Следует отметить, что при подаче биогаза с высоким процентом влаги увлажнение газового потока не нужно. Гранулированную загрузку-подпитку периодически обновляют, при этом необходимо минимизируют вынос из системы микробной биомассы.

Перспектива использование элементарной серы в процессах очистки

Элементарная сера может использоваться в экологических технологиях очистки разных видов отходов:

- при очистке природных и коксовых газов, а также отходящих газов нефте- и сланце переработки;
- технология доочистки сточных вод и утилизации осадков илов очистных сооружений и природных водоемов;
- сорбции нефтепродуктов при аварийных разливах нефти с применением газовой серы.

Сущность экотехнологии доочистки сточных вод основывается на применение элементарной серы в качестве фильтрующей загрузки и беспромывочной регенерации загрузки за счет трансформации органического вещества в неорганическое с помощью микроорганизмов цикла серы. При этом обеспечиваются следующие условия процесса биорегенерации [13]: загрузка – сера; присутствие микроорганизмов, участвующих в круговороте серы; две стадии регенерации (анаэробная и аэробная). Аналогичный подход по использованию газовой серы и микроорганизмов цикла серы применен при разработке экотехнологии утилизации осадков илов очистных сооружений и органических донных отложений. Эффективность сорбента на основе газовой серы обусловлена особенностями физико-химического строения полимерной матрицы серы.

Выводы

Обоснована возможность использования фосфогипсовых отходов как вторичного минерального ресурса для биотехнологических систем очистки газов от сероводорода с восстановлением его до элементарной серы. Специфика такого использования заключается в возможности иммобилизации биологического агента (в данном случае рода тиобацилл) на твердой загрузке-подпитке, которая является источником нужных для микроорганизмов макро- и микроэлементов. Это позволит расширить сферу использования процессов биологического обессеривания газов различного происхождения. Разработана принципиальная установка для проведения процесса газоочистки с образованием элементарной серы.

Список литературы

1. Ramirez, J. M Gómez, and D. Cantero, Removal of hydrogen sulphide by immobilized Thiobacillus thioeparus in a biofilter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technology*, Volume 100, Issue 21 (2009), 4989–4995.
2. P.Ravichandra, Gopal Mugeraya, A. Gangagni Rao, M. Ramakrishna and Annapurna Jetty, Isolation of Thiobacillus sp from aerobic sludge of distillery and dairy effluent treatment plants and its sulfide oxidation activity at different concentrations *Journal of Environmental Biology* October 2007, 28(4) (2007), 819–823.
3. ТНІОРАQ® Bio-Desulfurization Process. Cameron. Printed in USA, 07/10 TC9814-047 (2010), 2 p.
4. A. J. Janssen, S. C. Ma, P. Lens P, G. Lettinga, Performance of a sulfide oxidizing expanded bed reactor supplied with dissolved oxygen. *Biotechnology and Bioengineering*, 53(1) (1997), 32–40.
5. Ramirez M. Removal of hydrogen sulphide by immobilized Thiobacillus thioeparus in a biofilter packed with polyurethane foam / M. Ramirez, J.M Gómez, G. Aroca [and etc.] // *Bioresource Technology*. 2009. – Volume 100, Issue 21. – P. 4989–4995.
6. Park Byoung-Gi C. Simultaneous Biofiltration of H₂S, NH₃ and Toluene using an Inorganic/Polymeric Composite / C. Byoung-Gi Park, Won S. Shin, J. S. Chung // *Environ. Eng. Res.* – 2008. – Vol. 13, No. 1. – P. 19–27.
7. Технология десульфуризации ТНІОРАQ O&G [Электронный ресурс] / Информация из сайта предприятия «Paqell». Режим доступа: <http://www.paqell.com/ru/thiopaq/about-thiopaq-o-and-g/>
8. Юрченко В.А. Оценка эффективности работы фильтра из активированного угля дегазатора при очистке газообразных выбросов из канализационных сетей от метана / В.А. Юрченко, А.Ю. Бахарева // Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ". Нові рішення в сучасних технологіях – 2011. – № 53. – С. 39-44.
9. Шлегель Г. Общая микробиология. М. мир, 1987. – 567 с.
10. Климнюк С. І. Практична мікробіологія: Посібник / С. І. Климнюк, І. О. Ситник, М. С. Творко [та ін.] – Тернопіль: Укрмедкнига, 2004. – 440 с.
11. John G. H. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology / John G. Holt, Peter H. Sneath, Noel R. Krieg – Baltimore: Lippincott Williams & Wilkins, 1994. – 816 p
12. Белюченко И. С. Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов [Электронный ресурс] / И. С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – № 101(07). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/07/pdf/54.pdf>

E. Chernish

APPLICATION OF PHOSPHOGYPSUM IN THE ECOTECHNOLOGY OF GAS PURIFICATION WITH ELEMENTAL SULFUR FORMATION

The paper focuses on the possibility of using phosphogypsum waste in the ecobiotechnology processes of gas purification. The biomass of Thiobacillus sp. was immobilized on the granulated material of support medium consisting of dehydrate phosphogypsum. The author designed the aerobic biofilter to remove hydrogen sulphide with elemental sulfur formation. The new possibilities of elemental sulfur using in environmental purification process were reviewed.