

21. Зайцев, С. В. Разработка методов газохроматографических определений содержаний растворенных компонентов в энергетических маслах [Текст] / С. В. Зайцев, В. А. Кишнеvский, С.Л. Савич // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 6, № 6 (72). – С. 34–42. doi: 10.15587/1729-4061.2014.29389
22. Зайцев, С. В. Методы определения коэффициентов распределения ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол». Выбор условий и процедур выполнения измерений [Текст] / С. В. Зайцев, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2011. – № 5. – С. 48–56.
23. Mak, T. Optical fiber sensor for the continuous monitoring of hydrogen in oil [Text] / T. Mak, R. J. Westerwaal, M. Slaman et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 190. – P. 982–989. doi: 10.1016/j.snb.2013.09.080
24. Treybal, R. E. Liquid Extraction [Text] / R. E. Treybal; 2nd Ed. – New York, 1963. – 720 p.
25. Khayam, U. Study on Dissolved Gas Due To Thermally Degraded Insulating Paper in Transformer Oil [Text] / U. Khayam, M. Tsuchie, M. Thein, M. Hikita, T. Saito // Procedia Technology. – 2013. – Vol. 11. – P. 257–262. doi: 10.1016/j.protcy.2013.12.189
26. ДСТУ ISO 8466-1-2001 Визначення градуовальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градуовальної характеристики (ISO 8466-1:1990, IDT) [Текст] / К.: Держстандарт України, 2002. – 18 с.

*У статті подані результати дослідження процесу іммобілізації бактерій *Thiobacillus sp.* на поверхні мінерального носія, що виготовлений на основі дигідратного фосфогіпсу. Зроблено аналіз ефективності видалення сірководню із біогазу та оцінку можливість використання фосфогіпсових відходів як завантаження-підживлення, що є джерелом потрібних для мікроорганізмів макро- і мікроелементів, та стимулює розвиток ацидофільної асоціації, яка здатна окислювати сірководень з утворенням елементарної сірки в кислому середовищі*

Ключові слова: біотехнологія, видалення сірководню, біогаз, фосфогіпс, іммобілізація мікроорганізмів, сірка

*В статтє представлені результати дослідження процесу іммобілізації бактерій *Thiobacillus sp.* на поверхні мінерального носителя, который изготовлен на основе дигидратного фосфогипса. Сделан анализ эффективности удаления сероводорода из биогаза и оценка возможности использования фосфогипсовых отходов как загрузки-подпитки, что является источником необходимых для микроорганизмов макро- и микроэлементов, и стимулирует развитие ацидофильной ассоциации, которая способна окислять сероводород с образованием элементарной серы в кислой среде*

Ключевые слова: биотехнология, удаление сероводорода, биогаз, фосфогипс, иммобилизация микроорганизмов, сера

УДК 502.5:661.21

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.39044

РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ВИДАЛЕННЯ СІРКОВОДНЮ ІЗ БІОГАЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІММОБІЛІЗАЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ФОСФОГІПСУ

Є. Ю. Черниш

Кандидат технічних наук, асистент*

E-mail: e.chernish@ecolog.sumdu.edu.ua

Л. Д. Пляцук

Доктор технічних наук,

професор, завідувач кафедри*

E-mail: info@ecolog.sumdu.edu.ua

*Кафедра прикладної екології

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2,

м. Суми, Україна, 40007

1. Вступ

Реалізація екологічно безпечних технологічних процесів є безперечно важливим інструментом сталого розвитку. «Зелена» економіка має високий мультиплікативний ефект, забезпечуючи зайнятість населення, стимулюючи активність в інших сферах діяльності, стимулюючи інновації, дозволяючи

ефективно освоювати ресурси і простір (особливо в несприятливих умовах при нестачі інфраструктури). В цьому аспекті набуває все більшої актуальності розвиток екологічної біотехнології, яка використовує як сировину побутові та промислові відходи. Крім того, цей напрямок забезпечує зниження техногенного навантаження на довкілля не тільки від залучення в технологічний процес відходів, але внаслідок

мінімізації можливих негативних впливів від власне цього виробництва. Це забезпечується розробкою технічних прийомів та технологічного устаткування з відповідною біоенергетичною підтримкою та управлінням, що включає системи моніторингу і контролю всіх ланок процесу виробництва та їх можливого впливу на компоненти природного середовища. При цьому особливу увагу на сьогодні приділяють розробці біогазових технологій і виробництву біометану, що набуває все більшої актуальності внаслідок заострення енергетичної кризи.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Для очищення біогазу до біометану використовуються різні технології. Найбільш поширена технологія водяного скрубера, а також адсорбція при змінному тиску (АПД) і використання хімічного скрубера (рис. 1) [1–3].

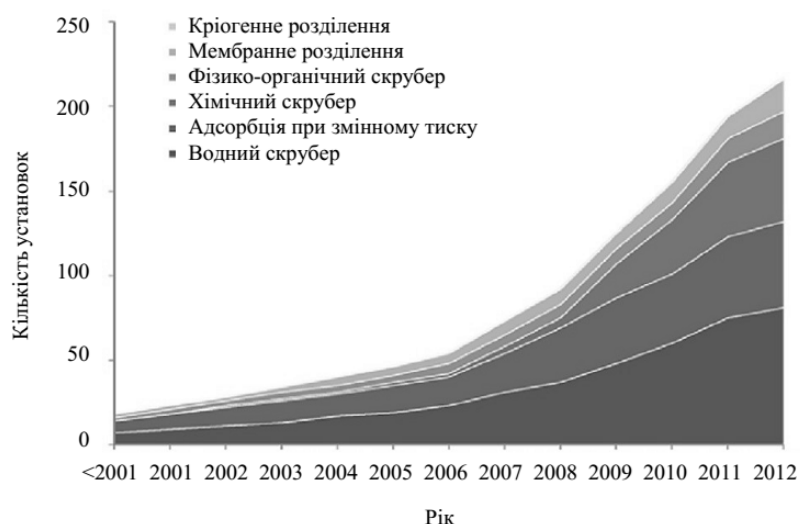


Рис. 1. Технології очищення біогазу до біометану в світі [1]

Водна абсорбція має наступні недоліки: у процесі очищення у воді накопичуються розчинні сірчана та вугільна кислоти, що викликає корозійні процеси в устаткуванні та трубопроводах. При цьому вода є добрим розчинником не тільки сірководню і вуглекислого газу, але й метану, що спричиняє втрату паливної складової газу. Крім цього такі системи очищення потребують високих показників витрат холодної води. Вода, що виходить із цієї системи, з розчиненими в ній газоподібні речовини (NH_3 , H_2S , CO_2) потребує обеззараження, адже несе екологічну небезпеку при її скиді у водні об'єкти чи використанні в системі оборотного водопостачання. Важливим аспектом також є необхідність подачі газу для барботування під високим тиском, що спричиняє технічні труднощі в експлуатації та ризик виникнення аварійних ситуацій та потребує встановлення компресорів, що відповідають вимогам вибухозахисту.

Інші методи очищення біогазу засновані на хемосорбції. При цьому у ході хімічних реакцій утворюються солі різної розчинності. Так, при взаємодії з лугами сірководню та вуглекислого газу утворюють

ся розчинні солі. Розчини гідрокарбонатів необхідно кип'ятити, що викликає ускладнення технологічного процесу та труднощі технічного характеру.

Мембранне розділення має досить високу ефективність, але належить до найбільш капіталомістких методів.

На сьогодні все більшого розповсюдження набувають біотехнологічні системи очищення природного газу та біогазу. Особлива увага приділяється видаленню сірководню з газової фази. Все більш широко досліджуються процеси аеробного біологічного окислення газоподібних забруднювачів [4–9].

У цілому до переваг технологій біологічного обезсірювання можна віднести [8]:

- відсутність необхідності в дорогих хімічних препаратах, що вимагають використання окислювально-відновних процесів;

- простота експлуатації, а одержувана біологічним шляхом сірка легко розчиняється у воді і поводить як стабільна суспензія не викликаючи засмічень та інших проблем;

- немає шкідливого впливу на навколишню природу, використовуються бактерії, що мешкають в природному середовищі;

- температура не виходить за рамки температури навколишнього середовища (від 25 до 40 °C для розчину);

- біореактор і відсіки відновлення сірки працюють при атмосферному тиску.

У системах біологічного очищення газів від сірководню найбільш активною біомасою в біофільтрі є гетеротрофні і хемолітоавтотрофні групи. Серед них *Thiobacillus sp.* є найпоширенішою різновидом мікроорганізмів, що піддає біотрансформації H_2S з видаленням його із газової фази. Зауважимо, що сірководень при високій концентрації може пригнічувати процес первинного розвитку потрібних еколого-трофічних груп мікроорганізмів і впливати на ступінь видалення H_2S з біореактора. Також він може вплинути на біохімічні реакції, що проводяться *Thiobacillus sp.*, у бік утворення сірчаної кислоти. Іммобілізація мікроорганізмів на мінеральному носії нівелює подібні процеси, виконує захисну функцію і сприяє формуванню стійкої асоціації. В цьому напрямку розглядають різні варіанти іммобілізаційного матеріалу адсорбенту [4–6, 9].

У роботі [4] для іммобілізації тіобацил було використано матеріальний носій із поліуретану. При цьому ефективність видалення сірководню складала 95 % при вихідних концентраціях сірководню 300, 150 та 100 ppmv. Тобто це технологічне рішення спрямоване на очищення газових потоків із незначним вмістом сірководню (природного газу, сірковмісних газових викидів підприємств). Та її проблематично використовувати для очищення біогазу. Особливо в умовах використання в біогазових установках як сировину органічні відходи, що містять сполуки сірки. Крім того, якісний склад кінцевого продукту біологічного окислення гідроген сульфід повністю

залежав від концентрації кисню в системі. Під кисневообмежуючими умовами в [4] брали концентрацію O_2 нижче 0,1 мг/л, що обумовлювало утворення сірки як кінцевого продукту сульфідного окислення, в той час як сульфат утворювався в умовах обмеження сульфідів. Відповідно для систем, що працюють із змінним компонентним складом газової фази можуть виникнути ускладнення в трансформації сірководню саме в елементарну сірку.

У роботі [5], щоб стимулювати утворення добре осаджуваного осаду сірки здійснено просторове розділення процесу аерації рідкої фази і окислення сірководню. Рідку фазу після насичення її газом в окремому блоці установки направляли в біореактор. Таким чином, було уникнуто турбулентного режиму аерації рідкої фази в біореакторі. Зауважимо, що при цьому в автотрофних умовах майже вся біомаса сіркоокислюючих мікроорганізмів у біореакторі знаходилася в осаді сірки, а не як вільна клітинна суспензія. Відповідно при видаленні сірки відбувалося знищення активної біомаси, що спричиняло зниження ефективності газоочищення. Оскільки біомаса видалялася з біореактору в цій технології проблематично впроваджувати більш високі швидкості завантаження сульфідів.

У дослідженні [6] використовували два штами *Thiobacillus sp.*, які були виділені із чистої культури мікроорганізмів із аеробного мулу лікєро-горілчаного заводу і стічних вод молокозаводу. Експерименти проводилися з використанням штамів у пакетному біореакторі з початковою концентрацією сульфідів 75 і 150 мг/л. Однак, в цій роботі не було враховано автокаталітичний процес формування асоціації сіркоокислюючих мікроорганізмів у просторі біореактора. У промислових масштабах проблематично використовувати чисті культури і окремі штами бактерій. Адже вони з часом витісняються іншими видами, що розвиваються на одному з ними субстраті (конкурентне інгібування), та видалюються із реактору з продуктами метаболізму (сіркою).

Для іммобілізації бактерій у роботі [7] було використано носій на основі неорганічного полімерного композиту високопористої структури, при цьому ступінь видалення сірководню складав більше 95 %. Однак, слід зауважити, що використання високопористого матеріалу спричиняє значний ступінь адсорбції продукту метаболізму бактерій (елементарної сірки), а отже ускладнює процес регенерації носія та видалення сірки із нього.

Технологія ТНІОРАQ [8] була розроблена для видалення H_2S з газового потоку різного походження, зокрема біогазу. У скрубєрі газовий потік контактує з водним розчином каустичної соди. У систему подається розчин NaOH зі значеннями рН у діапазоні від 8,2 до 9,0 од. Потрібно зазначити, що при відведенні розчину NaHS зі скрубєра в біофільтр необхідно враховувати значення рН, що оптимальні для розвитку представників роду *Thiobacillus*. Адже більшість видів тїобацил відносяться до ацидофільних, відповідно лужне середовище може інгібувати процес їх розвитку.

У дослідженні [9] використовується завантаження з кислотостійкого сорбенту (лавсанових йоршів), на якому іммобілізований спеці-

лізований мікробіоценоз. При цьому установка включала в себе два біореактора: один для окислення сірководню, діоксиду сірки, аміаку, другий – для окислення метану. Ефект очистки газоподібного середовища в динаміці експлуатації фільтру від сірководню за три місяці зріс з 50 % до 95,5 %. Слід зазначити, що потрібен постійний підведення поживних речовин в установку. Крім того, у зв'язку з високою вартістю енергоносіїв все більшою актуальності набуває використання біогазових технологій з генерацією біометану. Впровадження таких систем є перспективним на очисних спорудах у системах біологічного очищення стоків.

Таким чином, розглянуті технології не дозволяють проводити очищення газів з підвищеним вмістом H_2S (більше ніж 2,5–5 % від об'єму). Крім того в процесі автоселекції може формуватися ацидофільна асоціація мікроорганізмів. Цьому сприяють біохімічні реакції, що проходять в аеробному біореакторі, з частковою трансформацією гідроген сульфідів в сірчану кислоту, утворення якої є не бажаним, адже може викликати прискорене зношення деталей устаткування.

Важливим завданням є мінімізація концентрації введеної в систему живильного середовища та інтенсифікація росту потрібних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Для чого потрібно використовувати як завантаження в біореактор мінеральні носії, що можуть стимулювати розвиток бактеріальної матриксу на їх поверхні та зменшити токсичний вплив як компонентів газового потоку, так і побічних метаболітів.

Зауважимо, що мінеральним завантаженням для іммобілізації сіркоокислюючих мікроорганізмів може стати фосфогіпс – багатотоннажний відхід хімічної промисловості.

Як відомо [10], фосфогіпс виділяється високою концентрацією кальцію і сірки, силіцію, крім того в ньому міститься фосфор, а в мікрокількостях також можуть бути присутні такі елементи як залізо, фтор, барій, марганець, хром і т. д. Це все обумовлює використання фосфогіпсу для повноцінного живлення різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Наприклад, для мікроорганізмів-деструкторів нафтових забруднень [11], ґрунтових бактеріальних комплексів та мікроміцетів [12] тощо. За різними джерелами [13,14] значення рН фосфогіпсу коливаються в межах 3,5–5,0 од. в залежності від віку (свіжий або складованих у відвалах), а також технологічного процесу отримання фосфорної кислоти. Всі перераховані вище характеристика фосфогіпсових відходів обумовлюють можливість їх використання у біотехнологічних системах різної направленості.

3. Мета і завдання дослідження

Мета дослідження – визначення нових напрямків утилізації фосфогіпсових відходів у біотехнологічних системах, що побудовані на принципах екологічної безпеки, на прикладі систем біологічного очищення біогазу.

Завдання, на вирішення яких спрямовано роботу:
– дослідження фізико-хімічних і бактеріальних характеристик завантаження для іммобілізації мікроор-

ганізмів на основі фосфогіпсу в процесі біологічного очищення біогазу від сірководню;

– обґрунтування ефективності використання мінерального завантаження на основі фосфогіпсу для інтенсифікації розвитку сіркоокислюючих бактерій.

4. Розробка експериментальної моделі біологічного очищення біогазу від сірководню, що утворений в процесі анаеробної ферментації мулових осадів: експериментальна установка, методи досліджень

4.1. Опис лабораторної експериментальної установки

Лабораторна експериментальна установка складається з анаеробного ферментатора і блоку десульфідізації. Ферментатор – анаеробна камера бродіння, циліндричної форми з нержавіючої сталі, об'ємом $V=5 \text{ дм}^3$, робочий об'єм не перевищував 7/10 загального обсягу. Камера була покрита теплоізоляційною плівкою, процес проводився при кімнатній температурі (25°C). У нижній частині корпусу біореактора знаходився отвір для вивантаження мулових осадів. У верхній частині – був встановлений патрубок для відводу газової фази з регулюючим клапаном. Блок десульфідізації мав вигляд колони з оргкласа об'ємом 2 дм^3 із фільтром, гранульоване завантаження якого виготовлено на основі дигідратного фосфогіпсу. Мінеральні гранули попередньо інокулювали біомасою сіркоокислюючих мікроорганізмів, що була виділена в накопичувальну культуру з активного мулу. При дослідженні ступеня видалення сірководню біогаз із анаеробного ферментатора поступав в нижню частину колони через штуцер. У верхній частині колони був розташований штуцер для відведення газу, який пройшов очистку, та відбору проб для аналізу. Проводилося вимірювання концентрації H_2S на виході з колони через регулярні проміжки часу (5, 10, 15 годин), також здійснювався контроль фізико-хімічних характеристик завантаження біофільтра.

4.2. Методика проведення мікробіологічних досліджень

Умови культивування накопичувальної культури мікроорганізмів. Виділення сульфід окислюють бактерій проводилося з активного мулу станції аерації міських очисних споруд. Середовище для культивування мало наступний склад: NH_4Cl , 1,0г; K_2HPO_4 , 0,6 г; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,2 г; $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,02 г; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 35 мг; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (промийтий фосфогіпс), 90 мг; MnSO_4 , 15 мг; дистильованої води, 1000 мл; рН, 5,0.

Дослідження мікробіологічних препаратів. Забарвлення по граму і методу Ціля-Нільсона згідно загальноприйнятим методикам. Дослідження морфології мікробних препаратів проводять за допомогою світлової та електронної мікроскопії. Мікрофотографії мікробних препаратів отримують й обробляють за допомогою цифрової системи виведення зображення «SEO Scan ICX 285 AK-F IEE-1394» і морфометричної програми «SEO Image Lab 2.0» (Суми, Україна). Ідентифікація культур проводиться за визначник Берджі на підставі даних морфології, фізіології та за біохімічними властивостями мікробних клітин.

4.3. Методи дослідження фізико-хімічних характеристик мінерального завантаження на основі фосфогіпсу

Дослідження якісного і кількісного хімічного складу зразків проводилося за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора растрового електронного РЕММА-102 (ВАТ «СЕЛМІ», Суми, Україна) ТУ 047.99336.025-97, оснащеного багатоканальним рентгенівським спектрометром із хвильовою дисперсією і дисперсією за енергіями. Додатково проводилося дослідження елементного складу фосфогіпсових відходів методом рентгенфлуоресцентного аналізу, який дав можливість визначити концентрації елементів на рівні ppm.

Контроль рН проводився за допомогою рХ-метр рХ-150 (іонометр) (Білорусь) з електродом скляним комбінованим «ЕКС-10603».

4.4. Експериментальне визначення складу газової фази

Дослідження газової фази на лабораторному газовому хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 (Суми, Україна). Використання трьох послідовно підключених колонок: попередня PLOT колонка з «PorapLOT Q»; баластна колонка з «Хроматон N-AW-DMCS»; HP-PLOT колонка з молекулярним ситом Mole Sieve. В якості газу-носія був використаний аргон, швидкість потоку $25 \text{ см}^3/\text{хв}$. Детектор теплопровідності (катарометр). Для градування і визначення часу утримування газу використання атестованих повірочних газових сумішей (ПГС) (ТУ 24.1-025681820016200): $\text{Ar}-\text{H}_2\text{S}$ (70 %–30 %), $\text{Ar}-\text{CH}_4$ (55 %–45 %).

5. Результати дослідження фізико-хімічних та бактеріальних характеристик завантаження на основі фосфогіпсу в процесі очищення біогазу від сірководню

Фосфогіпс має ряд важливих властивостей, які забезпечують можливість його використання як джерела мінеральних елементів при культивуванні ацидофільних мікроорганізмів, різних еколого-трофічних груп. Хімічний склад фосфогіпсу наведено в табл. 1.

Таблиця 1
Хімічний склад гранули на основі дигідратного фосфогіпсу (зразок висушений при 60°C)

SiO_2	P_2O_5	CaO	SO_3
1,79	0,45	38,73	39,22

У зразках фосфогіпсу, взятого безпосередньо з виробничої технологічної схеми, були виявлені у процесі рентгенофлуоресцентного аналізу такі метали (у % від загальної маси): Fe (0,010 %), Ni (0,001 %), Cu (0,003 %).

На рис. 2 представлена мінеральні гранули (діаметр гранул 4–5 мм, вологість 10 %), виготовлена на основі дигідратного фосфогіпсу.

У процесі роботи блоку десульфідізації відбувалося підвищення вологості гранул завантаження біофільтру, яка на початку експерименту складала

10 %, на 30 добу – 15 % і на 50 добу – 17 %. Це свідчить про насичення його вологою, не тільки від системи зрошення, але й вологою, що містилась в утвореному при збродженні мулових осадів біогазі. На поверхні гранул завантаження утворилась водна плівка, яка абсорбувала сірководень та аміак з подальшою їх трансформацією асоціацією аеробних мікроорганізмів, яка за рахунок процесів автоселекції змінила свій видовий склад (табл. 2).

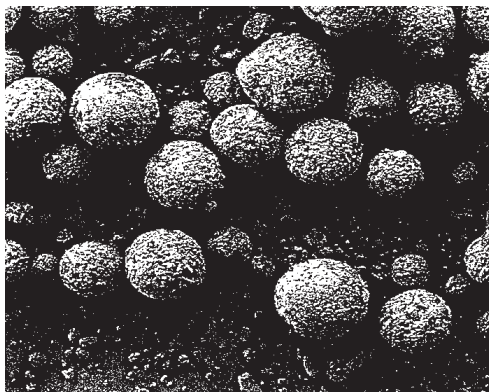


Рис. 2. Гранульоване завантаження-підживлення на основі фосфогіпсових відходів. Зб. x100

Таблиця 2

Асоціація мікроорганізмів, що іммобілізована на гранулах дигідратного фосфогіпсу фільтра блоку десульфiризації

Тривалість експерименту, дiб	КУО/г (гранул)	
	Сiркоокислюючі бактерії	Нiтрифікуючі бактерії
10	10 ⁶	10 ⁵
20	10 ⁷	10 ⁴
30	10 ⁸	10 ³
40	10 ⁹	10 ²
50	10 ¹⁰	0

На рис. 3 видно скупчення бактерій, а також відкладення елементарної сірки на поверхні гранули. У процесі культивування формується стійка асоціація сульфiдокислюючих аеробних мікроорганізмів, кількість яких досягає 1,2–3,5·10¹⁰ КУО/г, в тому числі були визначені види *T. intermedius* і *T. ferrooxidans*.

Слід зазначити, що бактеріальний матрикс проникає через тонкі пори (порівнянні з розмірами клітин) вглиб гранул, клітини піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів і «зростаються» з мінеральним носієм, утворюючи внутрішній «біоактивний прошарок». При цьому сірка була виявлена на поверхні гранул і легко піддавалася видаленню.

У ході газохроматографічного дослідження складу біогазу, було визначено, що об'ємна частка його основних компонентів протягом усього часу фер-

ментації змінювалася (табл. 3). При цьому відсоток вмісту сірководню збільшувався внаслідок високого вмісту сполук сірки у мулових осадах.

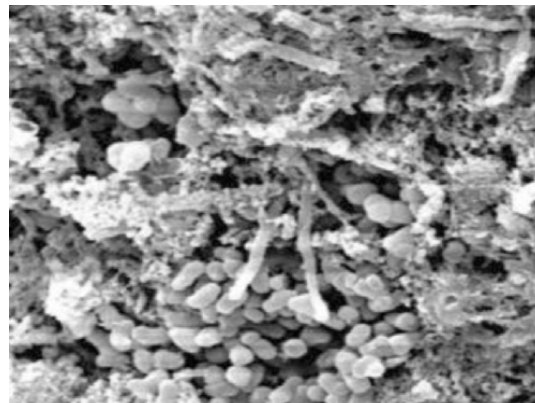


Рис. 3. Мікрофотографія структури гранули дигідратного фосфогіпсу з розвиненим бактеріальним матриксом. Зб. x10 мкм

Таблиця 3

Результати аналізу біогазу в процесі анаеробної ферментації мулових осадів

Компоненти біогазу	Об'ємна частка, %
Метан	45,1±2,05
Діоксид вуглецю	26,9±6,37
Сірководень	19,3±5,21
Аміак	4,7±3,07

На рис. 4 представлена залежність ступеня очищення біогазу від сірководню від значення рН та тривалості контакту газового потоку з бактеріями, які іммобілізовані на мінеральному носії із дигідратного фосфогіпсу.

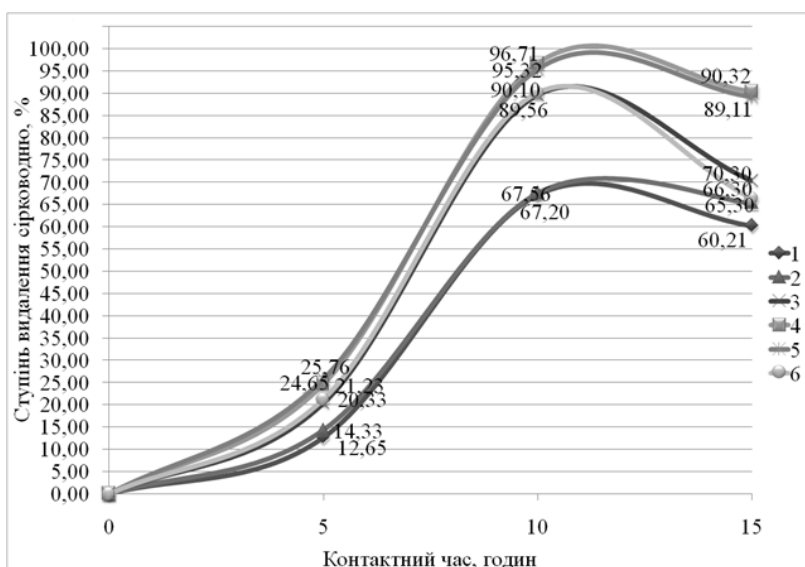


Рис. 4. Залежність ступеня видалення сірководню від часу контакту біогазу з бактеріями, які іммобілізовані на завантаженні-підживленні із фосфогіпсу: 1 – рН=6,5; 2 – рН=6,0; 3 – рН=5,5; 4 – рН=5,0; 5 – рН=4,5; 6 – рН=4,0

Варіації значень рН (4,5-6,5) спричинила до змін у метаболізмі *Thiobacillus sp.*, відповідно, до зміни динаміки нарощування біомаси бактеріями, а також ступеня видалення H_2S . Ступінь видалення H_2S збільшувалася в інтервалі значень рН від 4,0 од. до 5,0 од., а при підвищенні рН до 6,5 од. склало тільки 67,20 % на 10 добу (рис. 4). При цьому максимальний ступінь видалення H_2S склало 98,22 % при рН=5,0 од. і часу контакту 10 годин, ріст бактерій досяг $3,7 \cdot 10^{10}$ КУО/г.

6. Обговорення результатів іммобілізації мікроорганізмів на гранулах, виготовлених із фосфогіпсу в процесі очищення біогазу від сірководню

Отримані результати свідчать, що при зміщенні значень рН в кислотну сторону ацидофільні групи мікроорганізмів розвиваються інтенсивно з нарощуванням біомаси. При цьому ступінь видалення сірководню збільшився і досягла значень при рН=5,0 од.: 24,65 %, 96,71 % і 90,32 % при часі контакту 5, 10 і 15 годин відповідно. Уповільнення зростання популяції сульфідокисляючих бактерій спостерігалось в серії експериментів після проходження 10 год. контактного часу (15 год.). Це відбувалося за рахунок накопичення продуктів метаболізму бактерій. Період лаг-фази росту *Thiobacillus sp.* спочатку залежав від концентрації H_2S і кисню в системі. Подальше зниження рН до 4,0 не привело до збільшення ступеня видалення сірководню.

Гранульована завантаження-підживлення на основі дигідратного фосфогіпсу має такі переваги: невисока вартість; джерело потрібних макро- і мікроелементів для мікроорганізмів, стимулює розвиток потрібних еколого-трофічних груп; створює сприятливі умови для формування біоплівки; розширює поверхню контакту бактерій з газо-водним потоком; стійка до підвищеної кислотності середовища (рН=4,0); виконує протекторну функцію, пов'язуючи токсичні компоненти, наприклад важкі метали (летючі металорганічні форми). Так, природні механізми сорбції, що характерні для живих клітин бактерій, забезпечують їх металами (мікро- і макроелементами) у необхідних концентраціях, які надходять із мінерального субстрату – гранулах фосфогіпсу, на якому іммобілізовані мікроорганізми. Клітини володіють спеціальними транспортними системами, які, використовуючи енергію гідролізу АТФ, забезпечують

транспорт іонів всередину клітини або їх виділення у позаклітинний простір. Всередині клітини метали вивільняються в іонній чи у формі пов'язаній з різними компонентами цитоплазми.

Таким чином, в процесі сіркоочищення формується ацидофільна асоціація, яка здатна окислювати сірководень з утворенням елементарної сірки в кислому середовищі. При цьому біотехнологічна система як і природна мікробіологічна система розвивається за синергетичними принципами, які проявляються в розвитку процесу автоселекції у процесі флуктуацій, що відповідає споживанню амонію і гідроксид сульфіду, та зміні кислотності середовища. Слід зауважити, що хімічний склад гранул дигідратного фосфогіпсу після проведення процесу очищення газу змінювався і в його мінеральному спектрі був визначений карбонат кальцію. При цьому у газовій фазі відбувалось зниження вмісту вуглекислого газу на 17–25 % залежно від контактного часу. Тому у подальших дослідженнях розробленого нами іммобілізаційного матеріалу буде також розглядатися іоннообмінні та сорбційні властивості дигідратного фосфогіпсу та гранул на їх основі, що дасть можливість комплексно використовувати його для більш повного очищення біогазу до біометану.

7. Висновки

Обґрунтовано можливість використання фосфогіпсових відходів як вторинної мінеральної ресурсу для біотехнологічних систем очищення газів від сірководню з відновленням його до елементарної сірки. Специфіка такого використання полягає в можливості іммобілізації біологічного агента (в даному випадку роду тубацилл) на твердій завантаженні-підживленні, яке є джерелом потрібних для мікроорганізмів макро- і мікроелементів, відповідно не потрібно вводити додаткові поживні речовини як в інших системах біодесульфурізації. Крім того, елементарна сірка як вторинний продукт очищення біогазу може використовуватися в екологічних технологіях очищення різних видів відходів: при очищенні природних і коксових газів, а також газів, що відходять при нафтопереробці; в технологіях доочищення стічних вод та утилізації осадів мулів очисних споруд і природних водойм; для сорбції нафтопродуктів при аварійних розливах нафти із застосуванням газової сірки.

Література

1. Гелетуха, Г. Г. Перспективы производства и использования биометана в Украине [Текст] / Г. Г. Гелетуха, П. П. Кучерук, Ю. Б. Матвеев // Аналитическая записка БАУ. – 2014. – № 11. – С. 44.
2. Пятниченко, А. И. Оптимизация состава вода-амины как абсорбентов установки извлечения биометана из биогаза [Текст] / А. И. Пятничко, Ю. В. Иванов, Т. К. Крушневич // Технические газы. – 2010. – № 3. – С. 26–29.
3. Идигенов, А. Б. Установка комбинированной очистки биогаза [Текст] / А. Б. Идигенов, М. И. Филатов // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 2, № 2 (71). – С. 94–101.
4. Ramirez, M. Removal of hydrogen sulphide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biofilter packed with polyurethane foam [Text] / M. Ramirez, J. M. Gómez, D. Cantero // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100, Issue 21. – P. 4989–4995. doi: 10.1016/j.biortech.2009.05.022
5. Janssen, A. J. Performance of a sulfide oxidizing expanded bed reactor supplied with dissolved oxygen [Text] / A. J. Janssen, S. C. Ma, P. Lens, G. Lettinga // Biotechnology and Bioengineering. – 1997. – Vol. 53, Issue 1. – P. 32–40. doi: 10.1002/(sici)1097-0290(19970105)53:1<32::aid-bit6>3.0.co;2-#

6. Ravichandra, P. Isolation of Thiobacillus sp from aerobic sludge of distillery and dairy effluent treatment plants and its sulfide oxidation activity at different concentrations [Text] / P. Ravichandra, G. Mugeraya, A. Gangagni Rao, M. Ramakrishna et. al. // Journal of Environmental Biology. – 2007. – Vol. 28, Issue 4. – P. 819–823.
7. Park Byoung-Gi, C. Simultaneous Biofiltration of H₂S, NH₃ and Toluene using an Inorganic/Polymeric Composite [Text] / C. Byoung-Gi Park, Won S. Shin, J. S. Chung // Environmental Engineering Research. – 2008. – Vol. 13, Issue 1. – P. 19–27. doi: 10.4491/eer.2008.13.1.019
8. Технология десульфуризации ТНІОРАQ О&G [Электронный ресурс] / Информация из сайта предприятия «Paqell». – Режим доступа: <http://www.paqell.com/ru/thiopaq/about-thiopaq-o-and-g/>
9. Бахарева, Г. Ю. Небезпечно концентрація метану в газоподібних викидах та методи її зниження [Текст] / Г. Ю. Бахарева, В. О. Юрченко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 3, № 11 (63). – С. 8–11. – Режим доступу: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/14587/12361>
10. Відходи виробництва і споживання та їх вплив на ґрунти і природні води [Текст] / за ред. В. К. Хільчевського. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2007. – 152 с.
11. Абдракипов, А. Р. Использование фосфогипса при биоочистке нефтепомысловых сточных вод [Текст]: сб. науч. тр. V межд. науч.-прак. конф. / А. Р. Абдракипов, В. Б. Барахинов, Г. Г. Ягафарова // Актуальные экологические проблемы. – Уфа: Издательство БашГАУ, 2010. – С. 4–6.
12. Каниськин, М. А. Влияние фосфогипса на микроорганизмы почвогрунта [Текст] / М. А. Каниськин, В. А. Терехова, Т. А. Семенова, Л. В. Лысак // Доклады по экологическому почвоведению. – 2009 – Том 1, № 11. – С. 62–78.
13. Каниськин, М. А. Контроль гуматной детоксикации отходов фосфогипса методами биотестирования [Текст] / М. А. Каниськин, В. А. Терехова, А. С. Яковлев // Экология и промышленность. – 2007. – № 8 – С. 48–51.
14. Белюченко, И. С. Сложные компосты и детоксикация агроландшафтных экосистем [Текст] / И. С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – № 97 (03). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/03/pdf/59.pdf>

Робота присвячена теоретичному вивченню та моделюванню процесу адсорбції CO₂ на кліноптилоліті (Скоринське родовище, Закарпатська область, Україна) та процесу адсорбції SO₂, NO, і CO₂ на K₂CO₃-модифікованому – γ-оксид алюмінію. Математична модель динаміки сумісної газової адсорбції побудована на основі матеріального балансу в газовій та твердій фазі з урахуванням активності адсорбенту по відношенню до газу по змінним коефіцієнтами

Ключові слова: адсорбція, природний цеоліт, модифікований цеоліт, моделювання

Работа посвящена теоретическому изучению и моделированию процесса адсорбции CO₂ на клиноптилолите (Скоринское месторождение, Закарпатская область, Украина) и процесса адсорбции SO₂, NO, и CO₂ на K₂CO₃-модифицированном – γ-оксид алюминия. Математическая модель динамики совместной газовой адсорбции построена на основе материального баланса в газовой и твердой фазе с учетом активностью адсорбента по отношению к газу по переменным коэффициентами

Ключевые слова: адсорбция, природный цеолит, модифицированный цеолит, моделирование

УДК 519.7:544

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.39786

SIMULATION THE GAS SIMULTANEOUS ADSORPTION OVER NATURAL AND MODIFIED ZEOLITE

S. Prymyska

PhD, Senior Lecturer*

E-mail: prymyska@ukr.net

Yu. Beznosyk

PhD, Associate Professor*

E-mail: yu_beznosyk@ukr.net

W. Reshetilowski

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Institute Technical Chemistry

Technical Dresden University

D-01062 Dresden

E-mail: Wladimir.Reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

*Department of Cybernetics CTP

National Technical University of Ukraine

"Kyiv Polytechnic Institute"

Peremohy av., 37, Kyiv, Ukraine, 03056

1. Introduction

Adsorption is of great importance. The unique advantage of adsorption over other separation methods is the higher

selectivity that can be achieved by adsorbents. In addition, adsorption phenomena play a vital role in many solid state reactions and biological mechanisms. There are different adsorbents being used in industry such as Active Carbon,