



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114664** (13) **C2**
(51) МПК

C12N 11/04 (2006.01)

C12N 11/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 09035</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.09.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2017</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 27.03.2017, Бюл.№ 6</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2017, Бюл.№ 13</p>	<p>(72) Винахідник(и): Черниш Єлізавета Юріївна (UA), Пляцук Леонід Дмитрович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2422521 C2, 27.06.2011 SU 1705345 A1, 15.01.1992 RU 2160990 C2, 27.12.2000 CN 104894099 A, 09.09.2015 CN 104651347 A, 27.05.2015 JP S61124385 A, 12.06.1986 JP S 6229980 A, 07.02.1987</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО НОСІЯ, ЩО МІСТИТЬ ІММОБІЛІЗОВАНІ МІКРООРГАНІЗМИ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми, який включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у гелеутворюючому реагенті з подальшим гранулюванням, при цьому як гелеутворюючий реагент використовують 3-5 %-ний розчин альгінату натрію, до якого додають фосфогіпс, утворений таким чином напівпродукт гранулюють в обертовому тарілчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з золою виносу теплових електростанцій (ТЕС) при швидкості обертання тарілки гранулятора 70-80 об./хв. протягом 10-30 хвилин, та отримують гранули діаметром 4-5 мм.

UA 114664 C2

Винахід належить до біотехнології та екології, зокрема до способів отримання іммобілізованих мікроорганізмів в гранулах, придатних для використання в системах біологічного очищення різних середовищ.

5 Іммобілізація мікроорганізмів на мінеральному носії виконує протекторну функцію для захисту мікроорганізмів в токсичних компонентах забрудненого середовища і продуктів власне їх метаболізму, і сприяє формуванню стійкої мікробної асоціації. В цьому напрямку існують різні варіанти іммобілізаційного матеріалу носія для мікроорганізмів.

Відомий спосіб отримання іммобілізованих мікроорганізмів, що руйнують ксенобіотики, який полягає у тому, що водний розчин агар-агар змішують із суспензією мікроорганізмів у фізіологічному розчині чи будь-якому мінеральному середовищі з рН $7,0 \pm 0,2$ (концентрація клітин бактерій у розчині $29 \cdot 10^7$ - $51 \cdot 10^7$ клітин/мл). Отриману суспензію перемішують та крапельно вносять у посудину, що містить вазелінове масло, при цьому кожна краплина після попадання у масло набуває сферичної форми протягом 2-3 секунд. Гранули вилучають, промивають дистильованою водою, що містить поверхнево-активну речовину до припинення формування у зливних водах плям із вазелінового масла, а потім промивають дистильованою водою до припинення піноутворення [ав. св. СССР № 1705345, МПК С12N11/00//11/10, 1992].

15 Відповідно основним недоліком та обмеженням способу, що зазначався, є утворення значних об'ємів промивних стічних вод, що у подальшому потребують очищення і, відповідно, додаткових енергетичних та капітальних витрат. Використання вазелінового масла для формування сферичної форми гранул сприяє у подальшому прояві деформацій цих гранул, що може негативно вплинути на процес їх транспортування та зберігання, і погіршити якісні характеристики при їх застосуванні, при цьому строк їх зберігання обмежений 180 добами. Крім того, ефективність використання отриманого носія іммобілізованих мікроорганізмів, що виготовлений за відомим способом, має широку варіацію значень залежно від виду забруднюючої речовини (від 56 % до 91 %), що свідчить про вибірковість його застосування, адже в окремих випадках ступінь видання ксенобіотику є недостатнім і не може бути використаний як самостійний спосіб очищення середовища, що піддалося забрудненню.

Відомий носій для іммобілізації мікроорганізмів, який складається з окремих елементів у вигляді полотнищ, що виготовлені з синтетичних текстурованих волокон і закріплені нерухомо, кожне полотнище виготовлене з поліамідних волокон, зверху та знизу має ткані ділянки у вигляді петель, причому кожне полотнище закріплене дротом, уставленим у петлі [патент України № 50546, МПК С02F3/10, 2002]. Переважно полотнище має довжину 1-3 м, ширину 2-2,5 м, а діаметр петлі - 0,15-0,20 м. Елементи носія (полотнища) мають крок кріплення 0,2-0,3 м. Використання поліамідного волокна дає можливість закріпити на носії більшу кількість мікроорганізмів за рахунок підвищеної адгезійної здатності поліамідних волокон. У цілому описаний носій використовується для очищення стічних вод у біотенку.

30 Основним недоліком носія, що зазначався, є труднощі у вільній циркуляції потоку стічної води через структуру поліамідних полотнищ та при подачі кисню в біотенк, тобто при його аерації. Крім того, синтетичний матеріал волокон є лише матеріальним носієм для мікроорганізмів деструкторів органіки у водному середовищі, не виконує протекторної функції та не може використовувати як мінеральна підкладка для розвитку біомаси та має вузько направлене застосування.

Найближчим до винаходу, що заявляється, є спосіб отримання гранул, що містить іммобілізовані нафтоокислюючі мікроорганізми. Здійснюють іммобілізацію нафтоокислюючих мікроорганізмів при температурі 15-30 °С в гелеутворюючому середовищі, що складається з 3-5 % розчином альгілату натрію і 5 % розчином сульфату кальцію. Потім здійснюють одночасну гомогенізацію і гранулювання іммобілізованих мікроорганізмів з гідрофобізованим порошком діоксиду кремнію при швидкості обертання мішалки від 2000 до 3000 об./хв. Отримують гранули з гідрофобізованою поверхнею розміром не більше 0,5 мм. Отримані гранули, як композиція, являють собою легко сипучий порошок із вмістом від 280 до 640 млн. мікроорганізмів/г [патент РФ № 2422521, МПК С12N11/02, С12N11/04, В09С1/10, 2011].

Відомий спосіб отримання гранул реалізується наступним чином. У суспензію клітин нафтоокислюючих мікроорганізмів при температурі 15-30 °С, що містить 0,4-1,5 млрд. клітин/см³, при постійному перемішуванні в змішувачі при частоті перемішування 2000-3000 об./хв. вносять попередньо приготовлений 3 % або 5 % розчин альгілату натрію. Процес змішування продовжують протягом однієї хвилини (до отримання однорідної маси). Потім, не вимикаючи перемішування, в отриману альгілатно-мікробну суміш вносять приготований розчин стабілізатора гелю (5 % розчин сульфату кальцію) і процес змішування продовжують в протягом однієї хвилини.

Отриманий напівпродукт переносять в живильник, який підключений до системи подачі реагентів змішувача місткістю 5 чи 10 дм³, заповнений гідрофобізованим високодисперсним діоксидом кремнію при співвідношенні діоксиду кремнію і напівфабрикату (мас. ч.) 1: 2,5.

5 Напівфабрикат з живильника подається в порожнину змішувача. Перемішування здійснюють при частоті 2000-3000 об./хв. протягом 3 хвилин. Після виключення перемішування отримані гранули протягом 30 хвилин витримують в порожнині гомогенізатора для завершення затвердіння гелю в гранулах.

10 Отримані гранули як композиція, що являє собою кінцевий продукт використаної технології, являє собою легко сипучий порошок світло-бежевого кольору з розміром часток не більше 0,5 мм, що містить від 280 до 640 млн. клітин/г. Порошок не змочується водою, але добре сорбується вуглеводневою плівкою нафтопродукту, що знаходиться на водній поверхні або в ґрунтового шарі.

15 Основним недоліком прототипу є те, що спосіб може застосовуватися тільки для отримання гранул іммобілізованих нафтоокислюючих бактерій і не може бути використаний для інших еколого-трофічних груп мікроорганізмів, що застосовуються в біологічних системах очищення природного середовища (повітряного, водного та грантового середовища) від різних видів забруднень як органічного так і неорганічного походження. При цьому недоліками прототипу є також високі енергетичні затрати на проведення процесу гомогенізації та змішування, значні економічні затрати на купівлю реагентів (сульфат кальцію та високодисперсного діоксиду кремнію).

20 В основу винаходу поставлено задачу удосконалення існуючого способу отримання гранул, що містять іммобілізовані нафтоокислюючі мікроорганізми шляхом розробки композиції для отримання універсального носія іммобілізованих клітин мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп і способу отримання зазначеного носія з мінеральних відходів промисловості, що дає можливість використовувати гранульований носій, що заявляється, не тільки в природному середовищі для його очищення, але й в біотехнологічних системах різного виду та зменшити техногенне навантаження на довкілля від місць накопичення промислових мінеральних відходів.

30 Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми, який включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у гелеутворюючому реагенті, за який використовують 3-5 %-ний розчин альгілату натрію з подальшим гранулюванням, згідно з винаходом, додатково до гелеутворюючого реагенту додають фосфогіпс, що є відходом хімічної промисловості; гранулювання здійснюють в обертовому тарілчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з мінеральним порошком, який виготовлений на основі золи виносу теплової електростанції (ТЕС) і має підвищену водостійкість, при швидкості обертання тарілки 70-80 об./хв. та часі гранулювання - 10-30 хвилин з отриманням гранул із модифікованою поверхнею діаметром 4-5 мм, при вихідному співвідношенні компонентів, масових часток:

40 суспензія мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи 10-15;
3-5 % розчин альгілату натрію 3-5;
фосфогіпс 11-20;

45 порошок, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС 7-10, потім отримані гранули сушать протягом щонайменше шести годин при температурі 25-30 °С. Крім цього, концентрація суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи на рівні 10⁸-10⁹ КУО/г гранул.

Добавку фосфогіпсу попередньо промивають водою та сушать при температурі +60 °С.

Процес гранулювання проводять при температурі +25 °С.

Вологість суміші при змішуванні іммобілізованих мікроорганізмів з мінеральним порошком на основі золи виносу ТЕС підтримують на рівні 35 %.

50 Як суспензію мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи використовують ацидофільну асоціацію видів тіобацил - *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*.

Включення мікроорганізмів з часткою, що становить 10-15, в альгілатний гель належить до м'яких методів іммобілізації - клітини залишаються живими і можуть здійснювати поліферментні процеси. При цьому частка альгілатного гелю становить 3-5, що обумовлено необхідністю дотримання режиму гомогенізації. При цьому мікро- і макроелементи із добавки фосфогіпсу та кисень дифундують у гель з тією ж швидкістю, що і у водному середовищі, що сприяє підвищенню життєздатності клітин мікроорганізмів та в подальшому при впровадженні в біологічну систему очищення дає змогу зменшити період адаптації до умов середовища та підвищити ступінь очищення забрудненого середовища. Таким чином, дотримання режиму з такими масовими частками суспензії мікроорганізмів та розчину альгілату натрію є оптимальним

для проведення процесу. У запропонованому винаході як добавка до гелеутворюючого реагента на стадії змішування вноситься фосфогіпс, концентрація якого обумовлена тим, що при вмісті добавки менш ніж 11 мас.ч. не вдається рівномірно розподілити його в гелеутворюючому реагенті разом із суспензією мікроорганізмів та довести до повної
5 гомогенізації напівпродукту, відповідно не забезпечуються мікроорганізми у подальшому мінеральним субстратом у розрахунку на 10^8 - 10^9 КУО на 1г гранул. При вмісті добавки фосфогіпсу більше 20 мас.ч. не відбувається збільшення швидкості розвитку мікроорганізмів в процесі очищення забрудненого середовища. Крім того, вологість напівпродукту зменшується, що негативно позначається на процесі грануляції носія для іммобілізації мікроорганізмів. Тому
10 оптимальним є додавання фосфогіпсу у межах від 11 до 20 мас. часток.

Фосфогіпс виділяється високою концентрацією кальцію і сірки, силіцію, крім того, в ньому міститься фосфор, калій, а в мікрокількостях також можуть бути присутні такі елементи як залізо, фтор, магній і т.д. Це все обумовлює використання фосфогіпсу для повноцінного мінерального живлення різних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Використання
15 фосфогіпсових відходів хімічної промисловості забезпечує мікроорганізми катіонами кальцію (Ca^{2+}), які внаслідок дигідратної форми поступово споживаються мікроорганізмами, що є доцільним для збереження високої біоактивності гранул протягом тривалого часу. Фосфогіпс відносять до малорозчинних мінеральних відходів хімічної промисловості ІУ класу небезпеки, що є мало небезпечними. Відходи даного класу небезпеки не містять високотоксичних речовин,
20 які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів в біофільтрі і навпаки стимулюють їх.

При цьому його попередньо промивають водою та висушують при температурі $+60$ °С для збільшення частки дигідрату сульфату кальцію в ньому. При цьому ця добавка виконує функції
25 стабілізатора гелю, що забезпечує уповільнення процесу затвердіння гелю на період часу, достатнього для механічного дроблення гелю в суміші з мікробною суспензією на гранули.

В процесі гранулювання напівпродукт гранулюють разом із порошком, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС, що характеризується підвищеною водостійкістю. Його концентрація обумовлена тим, що при додаванні порошку менш ніж 7 мас.ч. не вдається забезпечення
30 підвищених гідрофобних властивостей гранул, при вмісті порошку більше 10 мас.ч. не відбувається подальшого збільшення гідрофобності і морозостійкості гранул, тому є недоцільним з точки зору технологічного процесу і енерговитрат.

За хімічним складом основними компонентами золи ТЕС є оксиди кремнію, алюмінію і заліза. При цьому в ній міститься вуглець, так званого недопалу вугілля. Крім того, присутні (від
35 0,2 % до 8 %) оксиди магнію, калію, кальцію, сірки, фосфору. Відповідно склад золи має першочергове значення у використанні її як мінерального порошку для формування гранул, на яких можна іммобілізувати мікроорганізми різних еколого-трофічних груп не тільки на стадії формування напівпродукту, але й у подальшому при експлуатації цього мінерального завантаження в системах біологічного очищення.

Зокрема це стосується гранул із іммобілізованими сіркоокислюючими бактеріями. Коли в
40 процесі їх експлуатації у біофільтрі при очищенні газового потоку від сполук сірки, на поверхні гранул утворюється біоплівка, що поєднується із внутрішнім біоактивним прошарком, сформованим на стадії змішування гелеутворюючого реагенту-суспензії мікроорганізмів-добавки фосфогіпсу (тобто формування напівпродукту).

При цьому застосування золи виносу ТЕС приводить до підвищення міцності, гідрофобності,
45 морозостійкості гранул, що розширює сферу їх використання та полегшує їх транспортування і зберігання.

Спосіб включення клітин у гранульований носій, що заявляється, дає переваги завдяки таким властивостям, як простота приготування гранул, відносна дешевизна, можливість
50 включення клітин будь-якого розміру і заданої кількості, пружність фіксації клітин, пружність гранул на стирання і розрив (властивість, необхідна для реакторів з перемішуванням), що дає можливість використовувати мінеральне завантаження, що заявляється, не тільки в природному середовищі для його очищення, але й в біотехнологічних системах газоочищення.

При використанні гранул з найменшим титром клітин (10^6 КУО/г гранул) протягом всього процесу біоокисленню піддалося лише 55 % забруднюючих речовин. Зі збільшенням
55 концентрації іммобілізованих клітин до 10^7 КУО/г гранул ступінь біоокислення склав до кінця експозиції 80 %. При подальшому збільшенні титру іммобілізованих клітин до 10^8 і 10^9 КУО/г гранул величина біоокислення в обох варіантах була приблизно однакова і становила 92 %-96 %. Таким чином, концентрації в суспензії мікроорганізмів необхідної еколого-трофічної групи забезпечується на рівні 10^8 - 10^9 КУО/г, що дозволяє зменшити період адаптації мікроорганізмів
60 (до 2 діб) при внесенні в забруднене середовище, для його очищення (в газове, повітряне,

водне чи ґрунтове середовище). Менші концентрації суспензії 10^6 - 10^7 КУО/г спричиняють збільшення періоду адаптації мікроорганізмів та ефективність очищення також знижується. Збільшення концентрації до 10^{10} КУО/г не спричиняє зменшення періоду адаптації мікроорганізмів, але при цьому потребує збільшення початкових витрат при культивуванні

5 мікробних популяцій для іммобілізації на носії (поживного середовища, енергії, часу тощо). Температурний режим 25-45 °С відповідає розвитку мезофільних видів мікроорганізмів, що є оптимальним для проведення процесів біологічного очищення середовищ у природно-біологічних умовах або для здійснення процесу в біореакторі без додаткових енергетичних витрат на підігрів.

10 При здійсненні способу, що заявляється, отриманий носій на стадії гранулювання обробляють порошком золи виносу ТЕС шляхом перемішування протягом 10-30 хвилин при 25 °С, після чого гранули сушать протягом 6 годин при 25-30 °С, тобто без улаштування спеціальних технічних систем висушування.

15 При цьому до оптимальних розмірів гранул відносять гранули діаметром 4-5 мм, навколо яких домінують необхідні еколого-трофічні групи мікроорганізмів. Зі збільшенням розмірів гранул зменшується в них біоактивний прошарок, сформований мікробною суспензією разом з гелеутворюючим реагентом та добавкою із фосфогіпсу. При зменшенні діаметра гранул від 3 до 1 мм зменшується поверхня контакту між забрудненим середовищем і спеціалізованими групами мікроорганізмів.

20 Режими обробки та сушіння підібрані експериментально таким чином, щоб забезпечити рівномірний розподіл основних компонентів гранул і досягти хорошого закріплення суспензії мікроорганізмів та формування оптимальних розмірів і вологості гранул.

25 Внесення добавки на основі дигідратного фосфогіпсу на стадії змішування суспензії мікроорганізмів із гелеутворюючим реагентом в комбінації з порошком на основі золи виносу ТЕС, що вноситься на стадії гранулювання, дає можливість виготовити біоактивні гранули, що мають такі переваги: невисока вартість; є джерелом потрібних макро- і мікроелементів для мікроорганізмів, стимулює розвиток потрібних еколого-трофічних груп; створює сприятливі умови для формування біоплівки на поверхні гранул; розширює поверхню контакту бактерій з газоводяним потоком; стійка до підвищеної кислотності середовища (рН=4,0); виконує протекторну функцію, пов'язуючи токсичні компоненти, наприклад важкі метали (летючі металоорганічні 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, що міститься в фосфогіпсі та золу виносу ТЕС. Клітини мікроорганізмів мають спеціальні транспортні системи, які, використовуючи енергію гідролізу АТФ (аденозинтрифосфорна кислота), забезпечують транспорт іонів всередину клітини або їх виділення у позаклітинний простір. Всередині клітини метали вивільняються в іоній чи у формі, пов'язаній з різними компонентами цитоплазми.

30 Іммобілізовані на гранульованому мінеральному завантаженні, що заявляється, клітини використовують при проведенні безперервних та напівбезперервних процесів, що полегшує автоматизацію, дає змогу використовувати реактори різного типу, наприклад безперервні реактори з витісненням (колонки з подаванням розчину згори без перемішування), реактори з перемішуванням і продуванням повітря (періодичні та безперервні), пластинчасті реактори та ін. Так, використання як завантаження біофільтра гранул за винаходом, що пропонується, у процесі видалення сполук сірки із газів має суттєві переваги. Так, фосфогіпс є джерелом кальцію, фосфору, сірки і біофільних мікроелементів, які необхідні для росту і розвитку сіркоокислюючих мікроорганізмів, а отже підвищує їх метаболічну активність в процесі конверсії сульфїду в елементарну сірку.

Таким чином, технологічний процес отримання гранул, що містять іммобілізовані мікроорганізми, складається з трьох стадій:

50 змішування та гомогенізація суспензії мікроорганізмів з гелеутворюючим реагентом та добавкою на основі фосфогіпсу (одержання напівпродукту);

гранулювання напівпродукту з порошком, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС в тарілчастому грануляторі для отримання гранул;

55 витримка отриманих гранул в ємкості для підсушування гранул і затвердіння гелю в гранулах з іммобілізованими мікробними клітинами.

При цьому фосфогіпсові відходи хімічної промисловості та зола виносу ТЕС мають дешеву сировинну базу та широку розповсюдженість. Так, у процесі виробничої діяльності хімічних підприємств на ряду з основними продуктами відбувається утворення величезної кількості побічних продуктів. На сьогоднішній день найбільш поширеною концентрованою вторинною промисловою сировиною є багатотоннажні фосфогіпсові відходи. Однак відсоток утилізації

фосфогіпсу в Україні залишається дуже низьким (не більше 10 %). Відповідно його відвали займають значні площі та безпосередньо контактують з навколишнім середовищем, що спричиняє значні масштаби забруднення. Аналогічна екологічна проблема існує при накопиченні золи виносу ТЕС в золовідвалах. Тому винахід, що заявляється направлений на зниження техногенного навантаження на довкілля від цих відходів та впровадження нового способу їх утилізації в екологічній біотехнології.

Приклад

Отримання мінерального гранульованого носія в системі біологічного газоочищення з видаленням сполук сірки

На практиці, при високих концентраціях сполук сірки в газових потоках, зокрема сірководню, в процесі біологічного окислення сульфідів газу-водного потоку або водного розчину спостерігається перехід значень рН з нейтральної у кислотну область.

На першій стадії відбувається змішування та гомогенізація суспензії видів тіобацил з гелеутворюючим реагентом та добавкою (одержання напівпродукту).

Для іммобілізації на гранульованому мінеральному носії, що заявляється у винаході, була взята ацидофільна асоціація видів тіобацил - *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*. Виділення сіркоокислюючих 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.

Відповідно за виходом, що заявляється, в якості добавки до гелеутворюючого реагенту - 3-5 % розчину альгінату натрію, додається фосфогіпс, що утворився на підприємстві ВАТ "Суміхімпром" у вигляді капілярного пористого матеріалу з фіксованою структурою з діаметром пор 0,1-1,5 мкм. Основні компоненти фосфогіпсу наступні (у перерахунку на оксиди, %): CaO (38,73), SO_3 (39,22), SiO_2 (1,79), P_2O_5 (0,65), Fe_2O_3 (0,1), Al_2O_3 (0,23), MgO (0,1), $\text{H}_2\text{O}_{\text{кристал.}}$ (18,6).

Попередньо добавку фосфогіпсу промивають водою та висушують при температурі +60 °С.

Концентрація добавки із фосфогіпсу підтримується на рівні 11-20 мас.ч. для забезпечення повного змішування та рівномірного розподілу добавки у об'ємі гелеутворюючого агента та суспензії сіркоокислюючих мікроорганізмів видів тіобацил. При цьому концентрації в суспензії мікроорганізмів забезпечується на рівні 10^8 - 10^9 КУО/г та підтримується на рівні 10-15 мас. ч. при температурі +(25-45 °С), що дозволяє зменшити період адаптації мікроорганізмів (до 2 діб) при внесенні в простір аеробного біофільтра для проведення процесу очищення біогазу від сірководню з утворенням елементарної сірки.

Процес обробки (перша стадія - змішування) виконують у мезофільному режимі, тобто протягом всього процесу підтримують температуру на рівні +30 °С, що сприятиме збереженню бактеріальної популяції та її швидкому росту в процесі біологічного окислення забруднюючих речовин і для отримання однорідної маси сам процес змішування проводиться протягом п'яти хвилин з формуванням напівпродукту.

На другій стадії відбувається гранулювання напівпродукту з порошком, що виготовлений на основі золи виносу ТЕС, в тарілчастому грануляторі відбувається для отримання гранул (рис. 1 Гранульований мінеральний носій) діаметром 4-5 мм.

Хімічний склад золи виносу ТЕС наведено в таблиці 1. Розраховані за даними хімічного аналізу золи значення модуля основності (гідросилікатний) $M_o=0,068$, силікатної (кремнеземний) модуля $M_c=1,744$ і коефіцієнта якості $K=0,4931$ показали, що зольні відходи ТЕС по цих показниках належать до інертних матеріалів.

Таблиця 1

Хімічний склад золи виносу (% мас.)

Компоненти	Вміст, % мас.	Компонент	Вміст, % мас.
SiO_2	52,2-64,3	MgO	1,0-2,0
Al_2O_3	23,5-29,0	K_2O	1,0-2,3
Fe_2O_3 (³⁺)	6,0-10,0	SO_2	0,2-0,8
FeO (²⁺)	0,8-1,5	P_2O_5	0,2-1,0
TiO_2	0,6-1,0	MnO	0,3-0,4
CaO	2,2-5,8	С (вуглець)	12,0-16,0

Летюча зола - матеріал запилення і характеризується великою кількістю (близько 40 %) тонких класів, розмір часток яких менше 10 мкм (табл. 2).

Таблиця 2

Фракційний склад летючої золи ТЕС

Розмір часток, мкм	>100	40-100	20-40	10-20	6-10	4-6	1-2
Вмісту зразку, % мас.	10	26	9	15	13	12	15

Концентрація порошку підтримувалась на рівні 7-10 мас.ч., збільшення вмісту порошку золи виносу більше 10 мас.ч. є недоцільним з точки зору біотехнологічного процесу.

5 При здійсненні способу, що заявляється, на стадії гранулювання напівпродукт обробляють порошком із золи виносу протягом 10-30 хвилин при +25 °С, при цьому швидкість обертання тарілки гранулятора складає 70-70 об./хв. (рис. 2).

10 Гранулометричний розподіл залежить від ступеня зволоження суміші та часу перебування в грануляторі (рис. 2), що дає можливість використовувати мінеральне завантаження, що заявляється, не тільки в природному середовищі для його очищення, але й в біотехнологічних системах газоочищення.

Найбільш оптимальний варіант із діаметром гранул 4-5 мм спостерігався при гранулюванні напівпродукту із порошком золи виносу ТЕС при підтримці вологості 35 % (табл. 3).

Таблиця 3

Масові частки фракцій гранул залежно від вологості

Фракція D _{сеп.} , мм	Масова частка фракції при різній вологості		
	w=45 %	w=35 %	w=25 %
<1,0	-	-	-
1-2	0,09	<0,01	<0,01
2-3	0,2	0,2	0,1
3-4	0,5	0,3	0,2
5-6	0,3	0,4	0,4
6-7	-	0,1	0,3

15 Зміна середнього радіуса гранул з часом залежить від процесу налипання друз на протогранули за рахунок адгезійних сил. Механізм взаємодії золи і фосфогіпсу полягає в ущільненні агрегатів фосфогіпсу під дією внутрішньо агрегатного кристалізаційного тиску та утворення з напівводного і одноводного гіпсу, що містяться в фосфогіпсі, кристалів дигідратного гіпсу, якими заростають пори і частково цементуються вже наявні в фосфогіпсі агрегати дигідрату сульфату кальцію.

У подальшому на третій стадії гранули сушать протягом 6 годин при 25-30 °С, тобто без улаштування спеціальних технічних систем висушування.

25 При цьому до оптимальних розмірів гранул відносять гранули, навколо яких домінують сіркоокислюючі мікроорганізми в процесі експлуатації гранул у біофільтрі.

30 На поверхні гранул утворюється стійка біоплівка, в якій представлені сіркоокислюючі бактерії. Клітини бактеріального матриксу піддають ферментній трансформації частину мінеральних компонентів гранули і "зростаються" з ними, утворюючи внутрішній "біоактивний прошарок". На рис. 3 представлена біоплівка на поверхні гранули і "біоактивний прошарок" в її структурі.

Бактеріальний матрикс міцно зв'язується з матрицею носія, що сприяє мінімізації виносу активної маси сіркоокислюючих бактерій з біофільтра в процесі промивки завантаження і видалення з її поверхні елементарної сірки.

35 Період лаг-фази росту *Thiobacillus* sp. спочатку залежить від концентрації H₂S і кисню в системі. Крім того, уповільнення розвитку популяції сульфідокислюючих бактерій спостерігалось в серії експериментів після проходження 10 годин контактного часу (15 годин) за рахунок накопичення продуктів метаболізму бактерій. Імобілізація мікроорганізмів на мінеральному носії, що заявляється нівелює подібні процеси, виконує захисну функцію і сприяє формуванню стійкої асоціації. Зростання бактерій досягло максимуму (5,9·10¹¹ КУО/г) при підтриманні рН=5,0 од. і часі контакту 10 год.

Таким чином, у процесі газоочищення на гранульованому мінеральному носії формуються ацидофільна асоціація мікроорганізмів, яка здатна окислювати сірководень з утворенням елементарної сірки в кислому середовищі.

5 Використання мінерального завантаження, що заявляється, для іммобілізації тіобацил у просторі біофільтра має значні переваги. Між зовнішнім середовищем і клітиною в результаті іммобілізації останньої знаходиться шар матеріалу гранул, і обмін речовин клітина-середовище здійснюється через цей шар, де відбувається дифузійно-контрольований транспорт поживних речовин і відведення метаболітів. У запропонованому способі властивості носія і його хімічний склад може значною мірою позначатися на роботі іммобілізації тіобацил і на рівні реалізації потенційних можливостей мікроорганізмів. Бактеріальний матрикс міцно зв'язується з матрицею носія, що сприяє мінімізації виносу активної маси сіркоокислюючих бактерій з біофільтра в процесі промивки завантаження і видалення з її поверхні елементарної сірки та успішному використанню цього носія в системі біологічного газоочищення з видаленням сірководню і оксидів сірки з газового потоку.

15 Спосіб відповідно до винаходу забезпечує отримання гранульованого мінерального носія, що виготовлений на основі фосфогіпсу і золи виносу ТЕС, тобто відходів хімічної промисловості та паливно-енергетичного комплексу, що дозволяє зменшити техногенне навантаження на довкілля від місць накопичення та складування цих відходів, та по композиції гранули являють собою кінцевий продукт із сформованим всередині біологічно активним прошарком іммобілізованих мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп для використання в біологічних системах очищення навколишнього середовища від різних видів забруднень.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25 1. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми, який включає іммобілізацію мікроорганізмів у вигляді суспензії у гелеутворюючому реагенті, за який використовують 3-5 %-ний розчин альгілату натрію, з подальшим гранулюванням, який **відрізняється** тим, що додатково до гелеутворюючого реагенту додають фосфогіпс, а процес гранулювання здійснюють в обертовому тарілчастому грануляторі зі змішуванням іммобілізованих мікроорганізмів з золою виносу теплових електростанцій (ТЕС), при цьому швидкість обертання тарілки гранулятора підтримують на рівні 70-80 об./хв., а час гранулювання складає 10-30 хвилин, та отримують гранули діаметром 4-5 мм, при вихідному співвідношенні компонентів, мас. ч.:

суспензія мікроорганізмів	10-15
3-5 %-ний розчин альгілату натрію	3-5
фосфогіпс	11-20
зола виносу ТЕС	7-10,

потім отримані гранули сушать протягом щонайменше шести годин при температурі 25-30 °С.

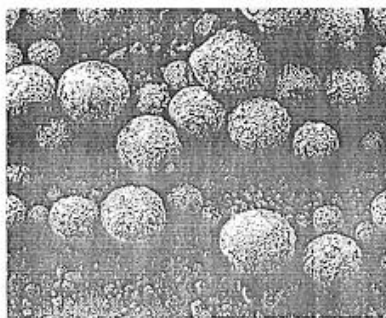
35 2. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який **відрізняється** тим, що концентрацію суспензії мікроорганізмів забезпечують на рівні 10^8 - 10^9 КУО/г при температурі 25-45 °С.

40 3. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який **відрізняється** тим, що фосфогіпс попередньо промивають водою та висушують при температурі 60 °С.

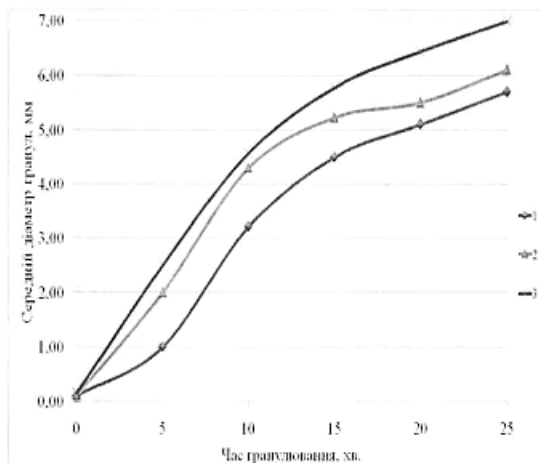
4. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який **відрізняється** тим, що процес гранулювання проводять при температурі 25 °С.

45 5. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який **відрізняється** тим, що вологість суміші при змішуванні іммобілізованих мікроорганізмів з золою виносу ТЕС підтримують на рівні до 35 %.

6. Спосіб отримання гранульованого носія, що містить іммобілізовані мікроорганізми за п. 1, який **відрізняється** тим, що як суспензію мікроорганізмів використовують ацидофільну асоціацію видів *Thiobacillus*, а саме *Thiobacillus thiooxidans* та *Thiobacillus ferrooxidans*.

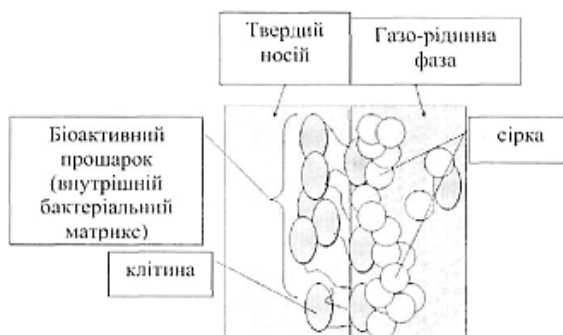


Фіг. 1



Середній діаметр гранул в залежності від часу гранулювання і вологості суміші: 1 – w = 45%; 2 – w = 35%; 3 – w = 25%.

Фіг. 2



Структура мінерального носія, що заявляється, з внутрішнім біоактивним прошарком

Фіг. 3