



УДК 662.74:542.942

И.А. НИКОШ, аспирант, **М.П. СНИТКО**, старший лаборант

Приазовский государственный технический университет (ПГТУ), г. Мариуполь

А.В. СМОТРОВ, заместитель главного инженера

ОАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

Л.В. СЕБКО, генеральный директор

ООО «Азов-инжиниринг», г. Мариуполь

А.А. ТОМАШ, д.т.н., профессор, профессор кафедры, **А.Е. КАПУСТИН**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой

Приазовский государственный технический университет (ПГТУ), г. Мариуполь

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ ШЛАКОВЫХ ОТВАЛОВ

Исследована активность сульфатредуцирующих бактерий на разных глубинах в отвале металлургического шлака, возможность образования сероводорода и его соединений и загрязнение ими окружающей среды.

шлак металлургический, сульфатредуцирующие бактерии, сероводород

© И.А. Никош, М.П. Снитко, А.В. Смотров, Л.В. Себко, **А.А. Томаш**, А.Е. Капустин

Наиболее объемными отходами металлургического производства являются шлаки, представляющие собой силикаты кальция и магния, а также многочисленные примеси других химических соединений. Присутствие в шлаках соединений серы, низкая теплопроводность отвала, наличие контакта с атмосферными осадками, загрязнение отвалов органическими соединениями – все это делает шлаковые отвалы хорошей средой для развития микроорганизмов. В том числе и сульфатредуцирующих бактерий, вырабатывающих в процессе своей жизнедеятельности сульфидные соединения, которые могут быть весьма опасны для окружающей среды.

Восстановление сульфатов в процессах образования минералов хорошо известно по образованию карбоната кальция и по наблюдению сульфидов железа внутри клеток сульфатовосстанавливающих бактерий. Толерантность к кислороду и возможность его использования в качестве конечного акцептора электронов, а также активность сульфатредуцирующих бактерий в широком диапазоне температур и pH предполагают широкие возможности сульфатредукторов в сфере геохимических преобразований [1].

Существуют экосистемы, в которых высокое содержание ионов SO_4^{2-} и соответствующих солей может обеспечивать активные процессы сульфатредукции и сульфидобразования, – это зоны сульфидных руд и многочисленные места хранения отходов добычи и переработки металлов. Активные окислительные процессы являются причиной высокой концентрации ионов SO_4^{2-} и различных форм железа. Окисление сульфидных минералов сероокисляющими микроорганизмами традиционно рассматривают как основной биогеохимический процесс в этих экосистемах с преобладающими окислительными условиями, а часто и низкими значениями pH. Современные методы молекулярной биологии позволяют достоверно описать микроорганизмы, восстанавливающие сульфаты [2].

Исследование образования сульфидов в условиях повышенной концентрации ионов металлов имеет большое прикладное значение для оценки влияний таких систем на загрязнение окружающей среды различными сульфидами и образующимся в результате протекающего гидролиза сероводородом. Таким примером являются сульфаты в отвалах, куда часто попадают бытовые отходы. Участие сульфатредуцирующих бактерий в восстановлении нерастворимых сульфатов или сульфитов в отвалах шлаков не получило детального рассмотрения, однако, учитывая масштабы образования этих соединений, их возможное восстановление может вносить вклад в потоки серосодержащих веществ. Максимальные скорости сульфатредукции наблюдаются для иловых отло-

жений в районах, загрязненных углеводородами нефти и другими органическими веществами [3].

Сульфиды металлов в шлаковых отвалах, как и в других отходах добычи и переработки металлов, угля и сланцев, подвергаются химическому и биологическому окислению. В результате происходит формирование дренажных вод, содержащих высокие концентрации загрязняющих веществ.

Исследованиям биологических процессов, протекающих в шлаковых отвалах черной металлургии, и возможному их влиянию на окружающую природную среду и посвящена настоящая работа.

Полевые работы проводились в бывшем гранитном карьере, который в настоящее время используется для складирования шлаков одного из металлургических комбинатов. Для проведения экспериментов в шлаковом отвале была пробурена скважина в наиболее глубокой части карьера. При бурении данной скважины было отобрано 33 пробы на различных глубинах. На отметке глубиной 30,6 м начались гранитные скальные породы и бурение было остановлено. В процессе бурения отмечен выброс газа с сильным запахом сероводорода при прохождении отметки глубиной 2 м и выделение газа с запахом сероводорода на отметке глубиной 24 м.

Пробы газа отбирались в пластмассовые кюветы объемом 20 мл сразу же за буром (в момент его поднятия при бурении) и в дальнейшем анализировались методами хроматографии и масс-спектрометрии.

Образцы для микробиологических исследований из кернов помещались в пластиковые емкости, охлаждались жидким азотом и затем хранились в сосудах Дьюара для дальнейших лабораторных исследований.

Перед началом исследований пробы шлака в замороженном виде вакуумировали в течение 14 дней и измельчали со сбором фракций менее 1 мм. Выделение микроорганизмов из проб производилось методом предельных разведений для сульфатредуцирующих бактерий, а также методом высева из разведений на агаризованный грунт [4]. Приготовленная среда состояла из KH_2PO_4 – 0,05; $MgSO_4$ – 2,5; $NaCl$ – 2,5; $FeSO_4$ – 0,05; $MnSO_4$ – 0,05; бумаги фильтровальной, измельченной – 2,5; pH – 7,2, (г/л).

На поверхность геля в чашке Петри наносили тонкий слой порошка шлака, отобранного из скважины при бурении, затем добавляли содержащую микроорганизмы воду из скважины. Химический состав воды приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Состав жидкости из скважины, мг/л

pH	Сульфаты	Хлориды	Азот аммонийный	Кислород
12	1600	500	350	0



Кроме того, были приготовлены пробы для определения остаточной активности [5] по описанной методике [6]. Для этого в пикнометр на 50 мл загружалось 0,5 г сульфата натрия, 0,5 г измельченной фильтровальной бумаги, 10 г измельченного шлака и заливалось (до метки) свежеприготовленной дистиллированной водой. Полученная смесь оставалась при комнатных условиях в течение 2-х месяцев. Из свежеприготовленных образцов были взяты пробы для анализа на содержание сульфидов – в результате установлено, что во всех пробах сульфиды отсутствуют.

Содержание сульфидов определялось по методике [7], в соответствии с которой для определения сульфидной серы навеску фильтрата вводят в заранее приготовленный растворитель (35 % бензола, 60 % ледяной уксусной кислоты, 5 % воды, содержащей 0,4 моля хлористого водорода и 0,0025 моля хлористого йода) и подвергают ее потенциометрическому титрованию раствором йодата калия в уксусной кислоте.

Исследования высева на грунт показали, что в шлаках отвала содержится значительное количество микроорганизмов, в т. ч. сульфатредукторы, бактерии, окисляющие Fe и Mn, неспоровые пигментированные и бесцветные бактерии, и часть этих микроорганизмов способна развиваться, используя компоненты шлака.

Общая численность сульфатредуцирующих бактерий, определяемая методом предельных разведений, в пробах шлака с глубин от 0 до 5 м изменялась в небольших количествах – около 10^7 клеток/см³.

Штаммы BL и KN, выделенные из шлаков, относятся к классу Deltaproteobacteria, и оба штамма, как показывает филогенетический анализ, относятся к роду *Desulfomicrobium* (оптимальная температура их роста – 25 °С).

В условиях, наиболее приближенных к природным, бактерии, содержащиеся в воде из скважины, образовали колонии как на поверхности геля, так и внутри него, вплоть до дна. При этом, примерно одна треть объема геля, имеющего белый цвет, приобрела темную окраску и сильный запах H₂S. Темная окраска обусловлена отложением сульфидов, образующихся в результате взаимодействия сероводорода с металлами, содержащимися в среде, и в первую очередь – с железом. Микробиологический посев из почерневших участков геля свидетельствовал о микробном происхождении отложений черного цвета и о принадлежности этих организмов к группе сульфатредуцирующих бактерий. Полученные результаты, а также резкий запах сероводорода при бурении, наличие черного осадка сульфидов – все это явилось основанием для особого внимания при изучении этой группы микроорганизмов.

Образцы шлаков с различных глубин экстрагировались водой и в водных вытяжках определялось содержа-

ние сульфидов. При определении сульфидов (сероводорода в связанном или свободном виде) исключительное значение имеет pH среды. В зависимости от значения pH, сера может находиться в различных анионах (табл. 2).

Таблица 2 – Соотношение форм сероводорода при различных значениях pH среды

pH	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ S	99,8	98,8	78,3	43,9	7,3	0,8	0,09
HS ⁻	0,2	1,2	21,7	56,1	92,7	99,3	99,01

Как видно из табл. 2, сера может быть в форме сероводорода, гидросульфидов или сульфидов. Ионы S²⁻ появляются в заметных количествах лишь при pH выше 10, что не отражено в данной таблице, где указано предельное значение pH=10. При pH = 11 этих ионов 1 %, при pH = 12–9 %, при pH = 12,5–24 5 %, при pH = 13–50 %.

Содержание сульфидов в водных вытяжках из шлаков с различной глубины отвала показано на рис. 1.

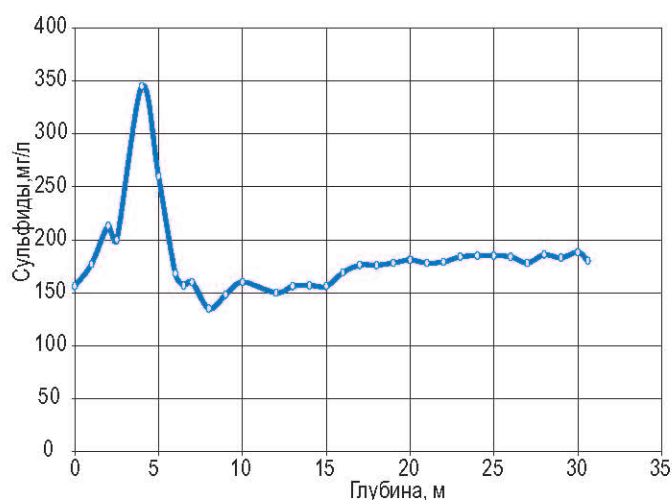
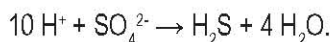
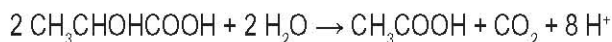


Рисунок 1 – Содержание сульфидов в водных экстрактах образцов шлака с различных глубин отвала

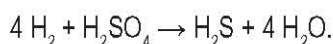
Из представленных данных (рис. 1) видно, что сульфиды присутствуют во всех образцах шлака с различных глубин.

Восстановление сульфатов способны осуществлять многие факультативные анаэробы. Способность использовать сульфаты в качестве конечного акцептора электронов с образованием больших количеств сероводорода присуща лишь специализированной группе микроорганизмов – облигатно анаэробным сульфатредукторам, к которым относятся бактерии родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*, а также некоторые другие. В анаэробных условиях или при ограниченном доступе воздуха в процессе жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий органические вещества (углеводы, органические кислоты) подвергаются дегидрогенизации, водород

переносится на сульфаты, сульфиты или тиосульфаты, которые восстанавливаются в сероводород. При этом образуются уксусная кислота и сероводород



Микроорганизмы могут образовать сероводород и без разложения органических веществ, получая энергию для развития при окислении газообразного водорода и используя сульфаты в качестве акцептора водорода



Образующийся сероводород активно взаимодействует как с твердой фазой шлака, так и с имеющимися в жидкой фазе катионами, осаждается и выделяется в виде нерастворимых сульфидов металлов, например FeS.

Чтобы смоделировать происходящие в шлаковом отвале процессы восстановления сульфатов с образованием сероводорода, а также определить зоны, в которых имеются активные бактерии, способные проводить процесс редукции, были созданы условия, способствующие активной жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. С этой целью были внесены дополнительные источники органического питания (фильтровальная бумага), минерального питания и энергии. После выдерживания в течение 60 дней полученный раствор был проанализирован на содержание сульфидов (результаты – рис. 2).

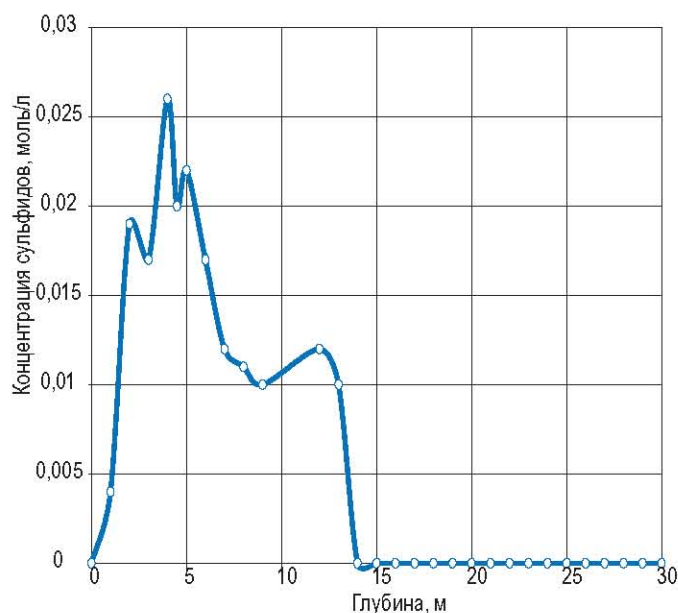


Рисунок 2 – Активность сульфатредуцирующих бактерий на различной глубине шлакового отвала

В образцах с глубин 0–13 м визуально наблюдался рост анаэробов, наиболее интенсивно – в образцах с глубин 4 и 7 м. В образцах шлака с глубин 17 и 23 м было замечено очень небольшое количество микроаэрофилов, возможно, попавших при проведении анализов. Во всех остальных пробах биологической активности не обнаружено. Эти результаты интересно сравнить как с данными о содержании сульфидов на различной глубине

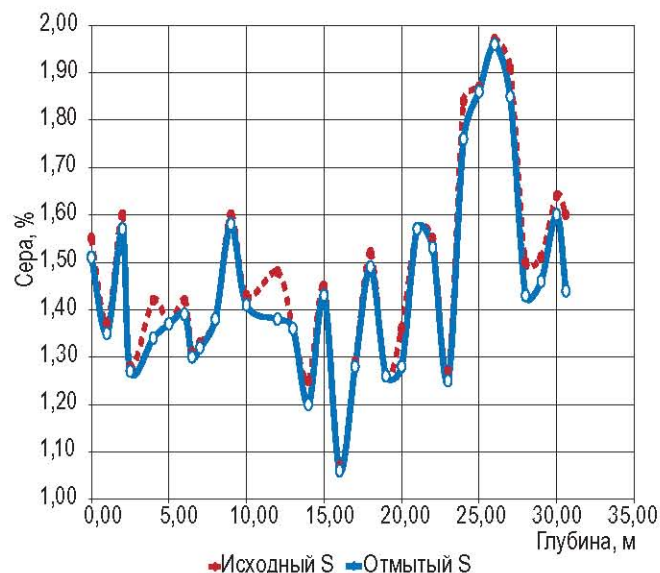


Рисунок 3 – Содержание серы в исходном шлаке с различной глубины отвала и после промывания образцов водой

(рис. 1), так и с результатами анализа общего содержания серы в шлаках на различной глубине (рис. 3).

Содержание серы в исходном шлаке и ее остаточное содержание после промывания шлака водой показано на рис. 3. Содержание серы в исходном шлаке колебалось от 1,07 % до 1,97 % (среднее содержание – 1,48 %); содержание серы в отмытом шлаке – от 1,06 % до 1,96 % (среднее содержание – 1,45 %). Уловить какую-либо тенденцию в приведенных данных (рис. 3) затруднительно, поэтому был построен график зависимости количества серы, способной переходить из шлака в раствор, которое определялось как разница в содержании серы между исходным и отмытым шлаком (рис. 4). Несмотря на то, что данные не свидетельствуют о наличии какой-либо тенденции, очевидно, что все отмытые образцы содержат меньше серы, чем неотмытые, среднее содержание серы, перешедшей в раствор, составляет 0,03 % от всей серы, содержащейся в исходном шлаке.

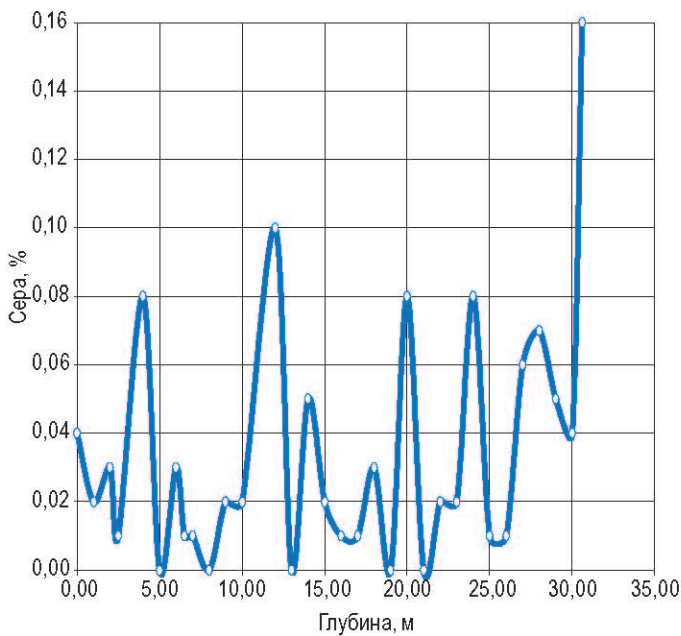


Рисунок 4 – Количество серы, способной переходить из шлака в раствор в образцах, отобранных с различной глубины отвала

Количество серы, перешедшей из шлака в раствор, колеблется от 0 до 10 %, средняя величина – 2 %.

ВЫВОДЫ

На основании полученных данных можно сделать следующие заключения о развитии микробиологических процессов сульфатредукции, характерных для всех шлаковых отвалов черной металлургии:

1. Во всей толще шлакового отвала находятся соединения, содержащие серу. Исходными веществами являются сульфиды кальция и железа, окисленные в наружных слоях кислородом воздуха до соответствующих сульфатов.

2. В поверхностном слое находятся соединения, содержащие серу в виде сульфатов, а попадающие остатки органики поддерживают анаэробный процесс сульфатредукции – рост микроорганизмов происходит вплоть до глубины 12 м.

3. Атмосферные осадки дренируют через слой шлака, увлекая с собой образующиеся сульфиды, которые откладываются в нижней части отвала, тогда как коло-

нии бактерий, закрепленные на частичках шлака, остаются в верхней части.

4. В нижней части сульфиды вымываются дренажными водами, в верхней – подвергаются воздействию кислорода воздуха. Граница между этими двумя зонами лежит в области 4–5 м, но может колебаться в зависимости от времени года и количества атмосферных осадков.

5. Данный процесс будет продолжаться до полного исчерпания источников питания и сульфатов в верхней части шлакового отвала.

6. Общее количество образующегося сероводорода может быть свыше 20 м³ на тонну шлака. В основном образуются сульфиды, которые вымываются дренажными водами, что приводит к значительному загрязнению окружающей водной среды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Karnachuk, O.V.** Growth of sulfate-reducing bacteria with solid-phase electron acceptors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* / O.V.Karnachuk, S.Y. Kurochkina, O.H. Tuovinen.– 2002. – V. 58.– P. 482–486.
2. **Намсараев, Б.Б.** Микробиологические процессы в донных осадках / Б.Б. Намсараев, Д.А. Старынин, И.А. Борзенков // *Биология моря.* –1989. – N 3. – С. 52–58.
3. **Вороникевич, С.Д.** О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии / С.Д. Вороникевич // *Инж. геол.* – 1980. – № 5. – С. 3–13.
4. **Звягинцев, Д.Г.** Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д.Г. Звягинцев. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
5. **Wang, Z.** Effects of growing roots of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) on rhizosphere soil solution chemistry. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* / Z. Wang, A. Gottlein, G. Bartonek. – 2001. – V. 164. – P. 35–41.
6. **Rengel, Z.** Plant genotype and micronutrient status influence colonization of wheat roots by soil bacteria. *J. of Plant Nutrition* / Z Rengel, G.Ross, P Hirsch. – 1998. – V. 21, N 1. – P. 99–113.
7. **Морачевский, Ю.В.** Методы анализа рассолов и солей / Ю.В. Морачевский, Е.М. Петрова. – Химия, 1964. – 403 с.

Поступила в редакцию 20.10.2008

Досліджено активність сульфатвідновлюючих бактерій на різних глибинах у відвалі металургійного шлаку, можливість утворення сірководню і його сполук та забруднення ними навколишнього середовища.

Activity of sulphatereduced bacteria at different depths in metallurgical slag dump was explored. Possibility of hydrogen sulfide and its compounds formation and pollution by them of the environment was studied.