УДК 628.34
DOI: 10.15587/1729-4061.2017.106961

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БІОСОРБЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ОСАДАМИ СТАНЦІЙ БІОЛОГІЧНОГО ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ

О. М. Квартенко
Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: o.m.kvartenko@nuwm.edu.ua
В. О. Орлов
Доктор технічних наук, професор*
E-mail: v.o.orlov@nuwm.edu.ua
О. В. Плетюк
Інженер*
E-mail: o.v.pletuk@nuwm.edu.ua
*Кафедра водопостачання, водовідведення та бурової справи
Національний університет водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

Встановлено можливість біосорбції іонів важких металів на бактеріальних структурах консорціумів залізобактерій. Досліджено процес очищення води від іонів Cr^{6+} (до 2,0 мг/дм^3), Zn^{2+} (до 50 мг/дм^3), Cu^{2+} (до 16 мг/дм^3), Ni^{2+} (до 1,3 мг/дм^3) на різних видах осадів станції знезалізнення. Визначена ефективність їх застосування при вилученні іонів важких металів із природних підземних та промивних вод гальванічного виробництва

Ключові слова: біомінерали, біосорбція іонів важких металів, матрикси залізобактерій, осад станції знезалізнення

Установлена возможность биосорбции ионов тяжелых металлов на бактериальных структурах консорциумов железобактерий. Исследован процесс очистки воды от ионов Cr^{6+} (до 2,0 мг/дм^3), Zn^{2+} (до 50 мг/дм^3), Cu^{2+} (до 16 мг/дм^3), Ni^{2+} (до 1,3 мг/дм^3) на различных видах осадков станции обезжелезивания. Определена эффективность их использования при извлечении ионов тяжелых металлов из природных подземных и промывных вод гальванического производства

Ключевые слова: биоминералы, биосорбция ионов тяжелых металлов, матриксы железобактерий, осадок станции обезжелезивания

1. Вступ

На сьогодні більшість водозаборів підземних вод в тій чи іншій мірі знаходяться під впливом антропогенного навантаження [1]. Основними його чинниками є промисловість, сільське господарство, транспорт. Серед промислових відходів особливо слід відмітити інфільтрацію недостатньо очищених виробничих стоків та стоків від накопичувачів та шламосховищ [1]. Так наприклад, основними джерелами забруднення навколишнього середовища хромом є гальванічне виробництво, текстильна промисловість, виробництво спеціальних сплавів. В результаті цього в підземних водах можуть виявлятися локальні осередки підвищених концентрацій хрому. Крім того, слід відмітити негативний вплив на навколишнє середовище багатокомпонентних металомістких стічних вод від гальванічного виробництва [2]. Існуючі технології водоочищення підземних вод не можуть ефективно видаляти такі антропогенні забруднення. Крім того, для очищення зворотних стоків від гальванічного виробництва на сьогодні є найбільш поширеними такі енергозатратні технології, як хімічне та електрохімічне осадження, іонний обмін, зворотній осмос [2, 3]. В роботі [4] підкреслюється, що біологічні методи, такі як біосорбція та біоакумуляція, можуть розглядатися як альтернативні традиційним та дорогим фізико-хімічним методам.

Тому дослідження та розробка нових енерго- та ресурсозберігаючих технологій на основі процесів мікробної біосорбції іонів важких металів (ІВМ) із природних та стічних вод є актуальним завданням.

2. Аналіз літературних даних та постанова проблеми

Одними із перспективних методів вилучення іонів важких металів як із природних так і стічних вод є використання різних реагентів-осаджувачів та мікробної біосорбції. В роботі [5] наведені теоретичні та експериментальні обґрунтування технології доочищення стічних вод гальванічного виробництв із використанням хімічно генерованої суспензії магнетиту. Суспензія утворюється в результаті окиснення двовалентного заліза киснем повітря в гарячих розчинах гідроокису заліза (II) при температурі 60–70 °С та pH 10–11. Недоліками описаного процесу хімічного генерування магнетитової суспензії є складність та велика вартість її отримання. Результати досліджень, наведених в роботі [6], показали високу здатність щодо комплексотворення важких металів із позаклітинними полімерними речовинами (EPS) за допомогою різних

НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ПЕРЕИЗДАНИЕМ

© О. М. Квартенко, В. О. Орлов, О. В. Плетюк, 2017

механізмів, включаючи протонний обмін. Недоліками процесу є необхідність у спеціальному обладнання та середовищах для культивування відповідних мікроорганізмів. В роботі [7] розглядається можливість біосорбції ІВМ за допомогою неактивованої та неживої біомаси: *Aspergillus niger, Penicillium chrysogenum, Rhizopus nigricans, Ascophyllum nodosum, Sargassum natans, Chlorella fusca, Oscillatoria anguistissima, Bacillus firmus.* Підкреслюються її високі адсорбційні можливості (від 5 до 641 мг $г^{-1}$) для іонів Zn, Cd, Cr, Cu, Ni. Однак слід відмітити, що отримання необхідної біомаси можливо лише в якості побічного продукту ферментативних процесів, а цей фактор значно ускладнює застосування пропонованого методу. В роботі [8] досліджена можливість сорбції ІВМ біогенними окислами Mn, які мають від'ємний заряд. Згідно тверджень авторів, цей заряд компенсується незворотнім зв'язуванням із катіонами Na, Ca, Zn, Co, Ni. Сорбційна ефективність біогенних окислів Mn є в десять разів вищою ніж у хімічно синтезованих оксидів. Складність впровадження методу полягає у необхідності розвитку спеціальних окислюючих марганець бактерій *Bacillus sp., Leptothrix discophora, Spores of Bacillus sp.*, які розвиваються на відповідних середовищах, що містять сполуки марганцю. В роботі [9] наведені результати досліджень щодо вилучення іонів As (V), Pb (II) и Cd (II) на завантаженні фільтрів станцій біологічного знезалізнення підземних вод. Визначені оптимальні значення pH (в межах 5,5) для їх вилучення. Вказано, що особлива реакційна здатність та адсорбційна активність цих біогенних матриць дає змогу її використання для рентабельного видалення вказаних ІВМ із води. За результатами проведених досліджень на станції знезалізнення підземних вод, м. Муко, префектура Кіото Японія, також була підтверджена можливість вилучення іонів миш'яку, заліза та марганцю [10]. Однак в обох роботах не наведені дослідження щодо можливості видалення біогенними матрицями іонів Cr^{6+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, які найчастіше зустрічаються при очищенні стоків гальванічного виробництва.

Відповідний інтерес представляє використання в якості реагентів-осаджувачів осадів станцій біологічного знезалізнення, до складу яких входять консорціуми залізобактерій. Одними із компонентів їх клітинної стінки є хітин та хітозан, а також від'ємно заряджені групи аніонів (PO_4^{3-}; COO^-; OH^-), які виступають в якості сорбентів важких металів [11]. Відомо, що в процесі експлуатації станцій знезалізнення від 5 до 10 % очищеної води витрачається на промивку фільтрів. На спорудах повторної обробки промивних вод таких станцій накопичується значна кількість шламів із оксидів заліза [12], однак не наведені шляхи щодо його утилізації. Проведені в роботі [13] пілотні лабораторні дослідження вказали на можливість використання відходів від станцій біологічного знезалізнення в якості вторинних матеріальних ресурсів у технологіях доочищення стічних вод гальванічного виробництва. Дослідження базувалися на відмінності осадів, утворених при біологічному та традиційних методах знезалізнення. Осад, який утворюється при біологічному методі, містить: біомінерали кристалічної структури із різним ступенем мінералізації, бактерії різних видів на різних стадіях розвитку, бактеріальні органічні та неорганічні структури, гідроксид заліза [14]. Порівняно із цим, осад від традиційних станцій знезалізнення має більш аморфну будову з великою кількістю «захоплених» молекул води. Однак в повідомлені наводяться лише короткі дані щодо використання активованих у магнітному полі біогенних оксидах заліза та одноступеневого введення осаду. Не наведено теоретичне обґрунтування процесу, не досліджено використання різних типів осадів та можливість їх введення до технологічної схеми у декілька етапів.

В результаті проведеного аналізу *існуючих методів очищення природних та стічних вод* від ІВМ були виявлені перспективність застосування реагентів-осаджувачів на базі матриць біомінералів та необхідність у їх подальшому вивченні.

3. Цілі та задачі дослідження

Проведені дослідження становили за мету вивчення можливості адсорбції іонів важких металів на матриксах бактеріальних структур з консорціумів залізобактерій та визначення оптимальних параметрів проходження цього процесу.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

– дослідження можливості видалення іонів Cr^{6+} із природних підземних вод у біореакторах та фільтрах станцій знезалізнення за допомогою матриксних структур консорціумів залізобактерій;

– дослідження процесу видалення іонів Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{+} із промивних вод гальванічного виробництва шляхом їх адсорбції на матриксних структурах залізобактерій осадів станцій біологічного знезалізнення;

– дослідження ефективності процесу біосорбції ІВМ на різних типах осадів станцій біологічного знезалізнення.

4. Матеріали та методи дослідження процесу біосорбції іонів важких металів на осадах станцій біологічного знезалізнення

4. 1. Матеріали та обладнання, що використовувалися в експерименті

В якості носія матриксної структури із біомінералів використовувався осад промивних вод станції біологічного знезалізнення підземних вод розташованої в м. Березне Рівненської області, Україна. В якості досліджуваного середовища виступали: технічна артезіанська вода з підземних горизонтів Полтавської області (табл. 1) та промивні води від гальванічного виробництва ТОВ «Високовольтний Союз – РЗВА» (Рівненський завод високовольтної апаратури) (табл. 2), дослідження на якому проводилися в період з 2010 по 2011 роки.

Таблиця 1

Характеристика параметрів технічної артезіанської води

pH	Fe, мг/дм^3	Лужність, ммоль/дм^3	ПО, мгО/дм^3	Cr^{6+} мг/дм^3
7,35	0,48–1,15	8,5	2,3	0,83–1,5

ПОПЕРЕДНІЙ ДРУК ТЕЗ

Таблиця 2

Характеристика параметрів якості зворотньої води гальванічного виробництва ТОВ «ВС-РЗВА» м. Рівне, Україна

Етап дослідів	Тип реагенту осаджувача	Параметри якості води			
		pH	Zn^{2+}, мг/дм^3	Cu^{2+}, мг /дм^3	Ni^{2+}, мг/дм^3
I	висушений при t=50 °C	7,2	29,2	2,5	–
II	прокалений при t=600 °C	8,25	44	18,5	1,3
	«свіжий» осад				
III	«свіжий» осад	6,25	51,05	15,50	1,03

Дослідження щодо вивчення процесу видалення іонів Cr^{6+} із технічних підземних вод проводилися на пілотній лабораторній установці (рис. 1, *а*).

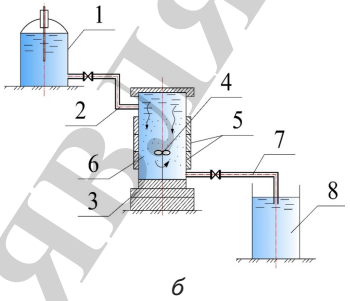
До складу установки входили: ємкість W=1,0 дм^3 вихідної води; ємкість реактору W=0,5 дм^3; ємкість збирання фільтрату W=0,300 дм^3 із змінним паперовим фільтром «синя стрічка»; магнітна мішалка ММ-5; насос Камовського.

Дослідження щодо вивчення видалення іонів Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{+} проводили на пілотній лабораторній установці (рис. 1, *б*). До складу установки входили:

– ємкість із розчином промивних вод від гальванічного виробництва (W=10 дм^3);

– колона – структуризатор діаметром 50 мм, висотою 800 мм. Частина колони висотою 500 мм знаходилася в зоні дії постійного магнітного поля (ПМП).

а



б

Рис. 1. Схеми пілотних установок для видалення ІВМ: *а* – із технічних підземних вод : 1 – ємкість вихідної води; 2 – ємкість реактору; 3 – магнітна мішалка; 4 – фільтр; 5 – ємкість збору фільтрату; 6 – насос Камовського; *б* – із промивних вод від гальванічного виробництва: 1 – ємкість із розчином промивних вод; 2 – подача води до колони; 3, 4 – магнітна мішалка; – блоки постійних магнітів; 6 – колона структуразатор; 7 – відвід води; 8 – змішувач

Установка (рис. 1, *б*) обладнана пробовідбірником, розташованим в її нижній частині. Для постійного перемішування розчину із реагентом-осаджувачем використовували магнітну мішалку. Величина pH визначалася потенціометричним методом. Визначення концентрацій іонів важких металів (цинку та нікелю) проводили фотоколориметричним методом: міді – екстракційно-фотометричним методом з діетилдітіокарбоматом свинцю, хрому – екстракційно фотоколориметричним методом з дифенілкарбазидом. Ідентифікація бактерій проводилася за допомогою світлової мікроскопії на мікроскопі Nikon Eclipse E200 (Японія). Дослідження структури осаду, його кількісного та якісного складу – за допомогою спектрального аналізу на растровому електронному мікроскопі FEI Quanta (США), обладнаного рентгенівським спектрометром для проведення мікроаналізу (EDAX). Перемішування виконували за допомоги магнітної мішалки ММ-5 (Україна). Силу магнітного поля в магнітному структуризаторі вимірювали за допомогою тесломіру універсального типу 43205 (РФ).

4. 2. Методика дослідження процесу біосорбції іонів важких металів на осадах станцій біологічного знезалізнення

Дослідження процесу очищення підземних технічних вод води від іонів Cr^{6+} проводилися в два етапи. На першому етапі досліджувалася ефективність видалення іонів Cr^{6+} на «ущільненому» осаді промивних вод станції знезалізнення м. Березне. Осад, із 6,4 % сухої речовини, знаходився в закритій ємкості без доступу «свіжих» порцій промивних вод та розчинного кисню на протязі двох місяців. На другому етапі дослідження проводилися на «свіжому» осаді, накопиченому на відкритих мулових майданчиках в результаті щодобової промивки фільтрів станції знезалізнення із 3,4 % сухої речовини. Вихідна вода із ємкості (1) в об'ємі 0,50 дм^3 під дією вакууму, який створювався за допомогою насосу Камовського (6), надходила до ємкості реактору (2) в якому було завчасно розташовано певний об'єм свіжого осаду (2,0; 5,0; 10,0 см^3). Перемішування відбувалося за допомогою магнітної мішалки (3). Через відповідні проміжки часу (10, 30, 45, 60 хвилин) із реактора, за допомогою насоса Камовського, проводився відбір проб, які проходили процес фільтрування через паперовий фільтр «синя стрічка» (4) із наступним визначенням залишкових концентрації іонів Cr^{6+}.

Дослідження процесу очищення води від іонів Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} проводили також в декілька етапів за декількома технологічними схемами (рис. 2) із використанням в якості реагентів-осаджувачів різних типів осадів (рис. 3).

На I етапі, технологічна схема (рис. 2, *а*), вихідна вода змішувалася із попередньо висушеним при T=50 °C осадом (рис. 3, *а*) та проходила 30 хвилинну обробку у змішувачі із наступним фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка». За технологічною схемою (рис. 2, *в*) промивна вода разом із висушеним при T=50 °C осадом (рис. 3 *а*) проходила обробку у магнітному структуризаторі під дією ПМП напруженістю 20–60 мТл із часом експозиції 10 хвилин та наступним 20 хвилинним перемішуванням. На II етапі досліджень промивні води проходили двоступеневу обробку за схемою (рис. 2, *в*) із використанням в якості реагентів осаджувачів прокаленого при T=600 С осаду (рис. 3, *б*)

НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ПУБЛИЧНЫМ

та «свіжого» осаду від промивки фільтрів (рис. 3 *в*, *г*). Час експозиції у ПМП та термін обробки у змішувачі аналогічні I етапу.

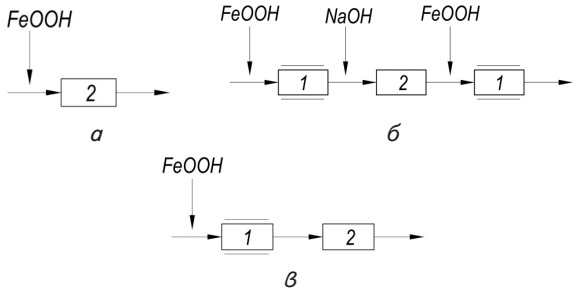


Рис. 2. Пілотні технологічні схеми очищення промивних вод гальванічного виробництва : *а* — одноступенева схема: 2 — змішувач; *б* — триступенева схема: 1 — магнітний структуризатор; 2 — змішувач; *в* — двоступенева схема: 1 — магнітний структуризатор, 2 —змішувач

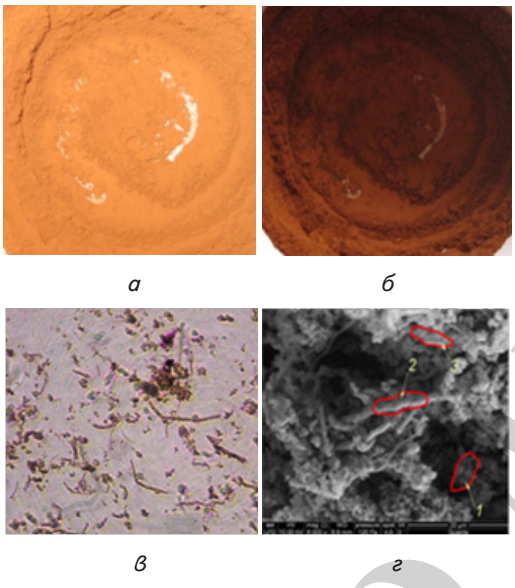


Рис. 3. Фото різних видів активованого осаду: *а* — висушеного при *t*=50 °С; *б* — розкаленого при *t*=600 °С; «свіжого» осаду із матриксів залізобактерій: *в* — світловий мікроскоп ×400; *г* — СЕМ ×6000: 1 — накопичення осаду між нитчастими структурами *Gallionella*; 2 — чохол бактерії *Gallionella*; 3 — агломерат бактеріальних консорціумів

На III етапі дослідження проводилися за триступеневою схемою (рис. 2, *б*). Час експозиції в магнітних структуризаторах становив 20 хвилин, між якими відбувалося підлуження розчином NaOH, та двохвилинний контакт у змішувачі. Концентрації реагенту-осаджувача, перед кожним ступенем магнітних структуризаторів, змінювалися в залежності від серії дослідів і становили 100, 200, 300, 400 мг/дм^3.

5. Результати досліджень процесу біосорбції іонів важких металів на осадах із бактеріальними структурами консорціумів залізобактерій

За результатами проведених порівняльних досліджень (рис. 4, *а*, *б*) видно, що ефективність очищення технічної природної води від іонів Cr^{6+} значно вища при використанні «свіжого» ніж «ущільненого» осаду. Так, наприклад, при концентраціях іонів Cr^{6+} до 1,0 мг/дм^3, ефективність їх адсорбції на «свіжому» осаді становила 100 % (рис. 4, *а*, крива 1), тоді як при використанні «ущільненого» осаду 67–80 % (рис. 4, *б*, крива 1). При концентраціях іонів Cr^{6+} від 1,0 до 2,5 мг/дм^3 та дозі реагенту 300 мг/дм^3, ефективність їх адсорбції із розчину складала відповідно 80–90 % для «свіжого» (рис. 4, *а*, крива 2) та 64–73 % для «ущільненого» осаду, (рис. 4, *б*, крива 2). Із підвищенням дози «свіжого» осаду за сухою речовиною до 400 мг/дм^3 ефективність вилучення іонів Cr^{6+} із розчинів досягала 81–90 % (рис. 4, *а*, крива 3), що відповідало нормативам їх скиду у поверхневі водойми у межах міста. Тоді як при використанні аналогічних доз «ущільненого» осаду ефективність становила 67–82 % (рис. 4, *б*, крива 3). При збільшенні концентрації «свіжого» осаду до 500 мг/дм^3 спостерігалося повне очищення технічної природної води (рис. 4, *а*, крива 4).

Результати досліджень вилучення іонів Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{+} із промивних вод гальванічного виробництва було поділено на декілька етапів. На I етапі при дослідженні одноступеневої схеми (рис. 2, *а*) ефективність осадження іонів важких металів складала відповідно 56 % за міддю та 38 % за цинком. При використанні двоступеневої схеми (рис. 2, в) ефективність очищення зростала до 60 % за іонами міді та до 40 % за іонами цинку. Наступна серія дослідів була проведена із застосуванням розчину коагулянту хлориду заліза дозою 50 мг/дм^3. Ефективність вилучення ІВМ при цьому становила за міддю 62 %, за цинком 45 %. Додавання розчину коагулянту сприяло коагуляції дрібних завислих частинок із сорбованими іонами важких металів.

На II етапі досліджень була використана двоступенева схема (рис. 2, *в*) із різними типами реагентів-осаджувачів. Найбільш якісно процес вилучення ІВМ відбувався за схемою (рис. 2, *в*) із використанням прокаленого при *t*=600 °С осаду (рис. 5, *а*, колонка С′). Необхідність застосування спеціального обладнання та великі енерговитрати, пов'язані із приготуванням прокаленого осаду, роблять більш привабливим використання іншого типу реагенту-осаджувача – необробленого осаду від станцій біологічного знезалізнення підземних вод (рис. 5, *а*, колонка С″).

На III етапі, з метою доведення залишкових концентрацій іонів Zn^{2+} до норм скиду в каналізацію, були проведені порівняльні дослідження за триступеневою схемою очищення (рис. 2, *б*). Метою проведення досліджень було встановлення оптимальної концентрації реагенту-осаджувача, який ступінчасто вводився до зворотних вод. Із розглядання результатів дослідів (рис. 5, *б*) видно, що оптимальна доза введеного перед кожним ступенем реагенту – осаджувача становила 300 мг/дм^3.

Також із графіків (рис. 5, *б*, II) видно, що із підвищенням рівня pH до 9,0 відбувається стрімке зниження концентрацій іонів важких металів (Cu, Ni, Zn) на другому ступені очистки відповідно до 0,31 мг/дм^3; 0,15 мг/дм^3; 0,48 мг/дм^3.

ТОЛЬКО ДЛЯ ЧТЕНИЯ

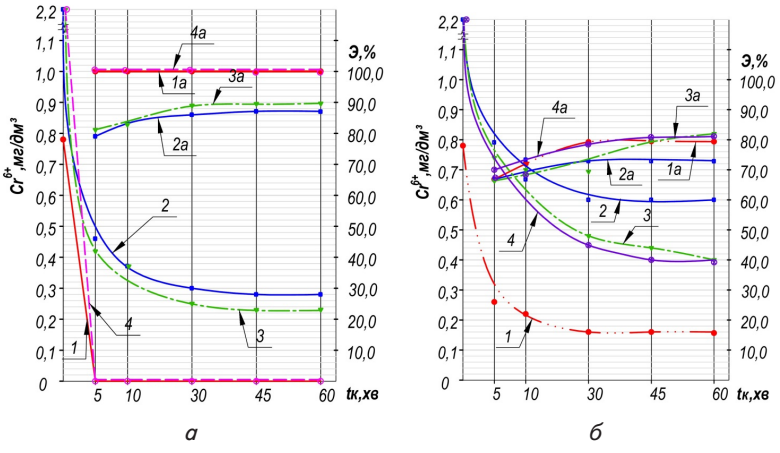


Рис. 4. Кінетика та ефективність вилучення іонів Cr^{6+} із природних вод при концентраціях: *а* — «свіжого» осаду: 1— 300 мг/дм³, Cr^{6+} до 1,0 мг/дм³; 1а — ефективність очищення; 2 — 300 мг/дм³, Cr^{6+} 1,0 — 2,5 мг/дм³; 2а — ефективність очищення; 3 — 400 мг/дм³; 3а — ефективність очищення; 4 — 500 мг/дм³; 4а — ефективність очищення; *б* — «ущільненого» осаду: 1 — 300 мг/дм³, Cr^{6+} до 1,0 мг/дм³; 1а — ефективність очищення; 2 — 300 мг/дм³; Cr^{6+} 1,0 — 2,5 мг/дм³; 2а — ефективність очищення; 3 — 400 мг/дм³; 3а — ефективність очищення; 4 — 500 мг/дм³; 4а — ефективність очищення

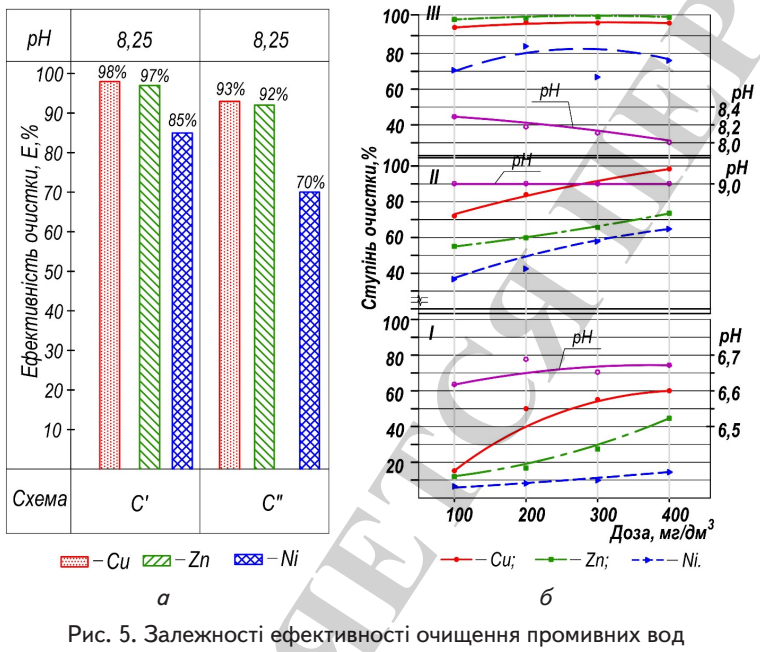


Рис. 5. Залежності ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництва: *а* — від технологічної схеми та типу реагенту-осаджувача (колонка C' — із використанням прокаленого осаду; колонка C" — із використанням «свіжого» осаду); *б* — від дози реагенту осаджувача та pH розчину при послідовній обробці промивних вод від ванн цинкування: I, III — магнітні структуризатори; II — гідромеханічний змішувач

6. Обговорення результатів досліджень процесу біосорбції іонів важких металів

Як було зазначено вище, швидкість вилучення іонів Cr^{6+} при використанні «ущільненого» осаду менша, ніж швидкість при використанні «свіжого». Це насамперед можливо пояснити умовами зберігання осаду. В першому випадку осад знаходився в ущільненому стані. При цьому відбувалося руйнування матриксів залізобактерій та зменшення питомої поверхні контакту. В другому випадку кожної доби на мулові майданчики надходили свіжі об'єми промивної води із осадом, життєдіяльними матриксами залізобактерій та розчинним киснем, абсорбованим із атмосфери при промивці фільтрів. В осаді підтримувалися умови для життєдіяльності консорціумів залізобактерій та початкової структури біомінералів. При використанні такого осаду в реакційній колбі (рис. 1, *а*), залізобактерії продовжували свою життєдіяльність, окислюючи іони Fe^{2+}. При цьому відбувається збільшення кількості активних клітин та зовнішньо клітинних екзополімерів в якості додаткових центрів адсорбції іонів Cr^{6+}. До відповідного моменту зростання кількості мікробних клітин у середовищі інтенсифікувало процес зв'язування іонів Cr^{6+} із клітинними метаболітами, але із часом ефективність сорбції починала плавно спадати і переходила на плато (рис. 4, *а*, криві 2а, 3а) в точці вичерпання адсорбційної ємності біомаси. Проаналізувавши кінетику вилучення іонів Cr^{6+} (рис. 4, *а*, *б*), можливо зробити висновок, що ефективність біосорбції залежить від концентрації матриксних структур, внесених до розчину із осадом, часу контакту. Важливим фактором, який впливає на кінетику сорбції, є концентрація іонів металу, при збільшення якої вище критичної – інтенсивність сорбції починає зменшуватися.

Незначні показники ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництвам від ІВМ, на І етапі досліджень, пов'язані із недостатньою величиною pH= =7,2. Як відомо [2], розрахункові показники pH для осадження ІВМ у вигляді гідроксидів становлять відповідно: для міді 7,2–10,0; для цинку 8,0–8,5. Для розчинів із одночасною присутністю цих металів оптимальні значення pH 10,0–10,5. При розгляданні результатів досліджень за двоступеневою схемою (рис. 2, *в*) видно, що вплив ПМП на даний тип осаду є незначним. Це пояснюється тим, що осад, висушений при T=50 °C, в основному складається із недостатньо звільнених від фізично та хімічно зв'язаної води, недостатньо активних у магнітному полі сполук Fe. Відсоток вилучених металів можна віднести до процесу сорбції на поверхні мікрочастинок, з яких складається осад.

Відносно великий відсоток вилучення ІВМ на ІІ етапі досліджень із використанням прокаленого осаду пояснюється екзоефектом, який виникає при широкому інтервалі температур 200–400 °C. При цьому відбувається плавне зменшення маси осаду, що свідчить про згоряння органічної складової та кристалізації аморфної фази. В результаті гетит (α-FeOOH) та лепідокроκіт (γ-FeOOH) перетворюються відповідно в гематит (α-Fe_2O_3) та магнетит (γ-Fe_2O_3), які

НЕ ДЛЯ ПРОДАЖУ

володіють магнітними властивостями. При використанні в якості реагенту – осаджувача свіжого осаду активну участь в процесі адсорбції іонів важких металів беруть біомінерали, клітини та полімерні матриці залізобактерій, які мають кристалічну структуру та велику питому поверхню. Аналіз мікрофлори осаду промивних вод від біореакторів, виконаних за допомогою мікроскопів Nikon Eclipse E200 та растрового електронного мікроскопу FEI *Quanta*, показав домінування залізобактерій родів *Gallionella* та *Leptothrix*. Розмір нитчастих форм *Leptothrix*, представлених на рис. 3, *г*, становив – 10 нм. Аналіз сформованих біооксидів заліза було досягнуто за рахунок дифракції рентгенівських променів, світлової та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Осад для електронної мікроскопії відбирали піпеткою з самої гущі, підсушували у вакуумній камері та розміщували на підставці в мікроскопі. Сканування осаду у відібраній пробі було вибрано у трьох областях (рис. 3, *г*): 1 – спектральний аналіз осаду накопиченного між нитчастими структурами *Leptothrix*; 2 – спектральний аналіз чохла *Leptothrix*; 3 – спектральний аналіз агломерату бактеріальних консорціумів. Кількісні результати спектрального аналізу «свіжого» осаду від промивки фільтрів наведені в табл. 3.

Із розгляду даних спектрального аналізу видно, що осад, який був утворений між нитчастими структурами, за своїми якісними та кількісними показниками суттєво відрізняється від інших видів досліджувальних структур. Насамперед за вмістом іонів легких металів, кремнію та заліза. Видно, що основна маса заліза накопичується на бактеріальних структурах (позиції 2, 3 табл. 3), які одночасно характеризуються наявністю вуглецю, азоту та фосфору. Це свідчить про органічну складову як самих клітин, так і їх органічних матриць. Висока концентрація кисню пояснюється входженням цього елементу до складової компоненти клітинної стінки, серед яких є від'ємно заряджені групи (PO_4^{3-}; COO^-; OH^-). У результаті зовнішньо клітинної діяльності полісахаридів з іонами Fe(II) утворюються нанокристали α-FeOOH. З точки зору процесу адсорбції іонів металів із змінною валентністю відповідний інтерес викликає присутність іонів алюмінію у всіх досліджувальних зразках. Метали електростатично зв'язуються як із аніонною поверхнею клітинної стінки, так з органічними полімерами, які виділяються клітинами на зовні, акумулюючись на їх розвиненій поверхні. На рис. 6 наведено рентгеноспектральний мікроаналіз осаду поверхні чохла бактерії *Gallionella*, при розгляданні якого видно, що на його поверхні відбувалася адсорбція іонів Fe, Al та Si.

Отже, наведені властивості зв'язування металів роблять мікроорганізми ідеальною формою щодо біологічного вилучення металів із води.

Таблиця 3

Кількісні результати спектрального аналізу свіжого осаду після промивки фільтрів станції знезалізнення

№	Склад елементів	C	N	O	Al	Si	P	Ca	Fe
	Ваговий %	Wt	Wt	Wt	Wt	Wt	Wt	Wt	Wt
	Атомарний %	At	At	At	At	At	At	At	At
1	Осад між нитчастими структурами *Gallionella*	4.65 8.56	0.77 1.22	33.13 45.73	20.30 16.61	25.74 20.24	0.15 0.11	0.22 0.12	6.38 2.52
2	Чохол бактерії *Gallionella*	5.56 12.58	1.33 2.58	28.7 48.88	4.48 4.51	4.21 4.08	0.07 0.06	0.73 0.49	54.55 26.55
3	Агломерат бактеріальних консорціумів	6.95 16.39	1.17 2.36	23.29 41.27	5.65 5.93	3.40 3.43	0.14 0.12	1.25 0.89	57.95 29.41

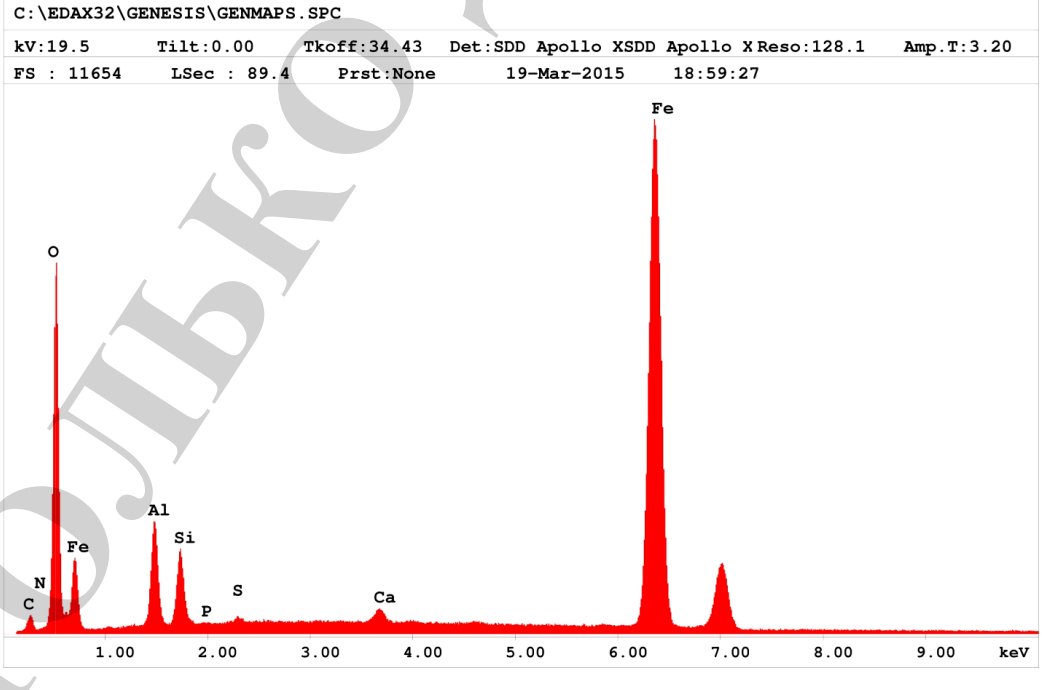


Рис. 6. Рентгеноспектральний мікроаналіз осаду поверхні чохла бактерії *Gallionella*

ТОЛЬКО ДЛЯ ЧИТАНИЯ

7. Висновки

1. Встановлено, що матриксні структури консорціумів залізобактерій спроможні адсорбувати до 2,0 мг/дм^3 іонів Cr^{6+} із природних підземних вод. Визначені оптимальні концентрації «свіжого» осаду (400–500 мг/дм^3) для видалення іонів Cr^{6+} із підземних технічних вод.

2. Визначені залежності ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництва від ІВМ (Cu^{2+} до 16 мг /дм^3, Zn^{2+}до 50 мг/дм^3, Ni^{2+} до 1,3 мг/дм^3) в результаті їх адсорбції на матриксних структурах залізобактерій від виду технологічної схеми, типу осаду та його доз.

3. Визначено, що для вилучення ІВМ із промивних та природних вод найбільш ефективним та рентабельним є застосування «свіжого» осаду. Причому, для видалення ІВМ із промивних вод гальванічного виробництва, слід застосовувати ступінчасте введення реагенту осаджувача із дозою 300 мг/дм^3 на кожному із ступенів.

Література

1. Haferburg, G. Biogeosciences in Heavy Metal-Contaminated Soils [Text] / G. Haferburg, E. Kothe // Soil Biology. – 2011. – P. 17–34. doi: 10.1007/978-3-642-23327-2_2
2. Филипчук, В. Л. Очищення багатокомпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств [Текст]: монографія / В. Л. Филипчук. – Рівне: УДУВГП, 2004. – 232 с.
3. Долина, Л. Ф. Современная техника и технология для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов [Текст]: монография / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2008. – 254 с.
4. Zapotoczny, S. Accumulation of copper by Acremonium pinkertoniae, a fungus isolated from industrial wastes [Text] / S. Zapotoczny, A. Jurkiewicz, G. Tylko, T. Anielska, K. Turnau // Microbiological Research. – 2007. – Vol. 162, Issue 3. – P. 219–228. doi: 10.1016/j.micres.2006.03.008
5. Кочергин, А. С. Новая технология и принцип работы локальных очистных сооружений цехов гальванопокрытий [Текст] / А. С. Кочергин, С. Ю. Андреев, Б. М. Гришин, М. В. Бакунов // Известия высш. учеб. заведений. Строительство. – 2010. – № 1. – С. 68–74.
6. Comte, S. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values [Text] / S. Comte, G. Guibaud, M. Baudu // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 151, Issue 1. – P. 158–193. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.070
7. Ahluwalia, S. S. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater [Text] / S. S. Ahluwalia, D. Goyal // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98, Issue 12. – P. 2243–2257. doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.006
8. Hennebel, T. Biogenic metals in advanced water treatment [Text] / T. Hennebel, B. De Gusseme, N. Boon, W. Verstraete // Trends in Biotechnology. – 2009. – Vol. 27, Issue 2. – P. 90–98. doi: 10.1016/j.tibtech.2008.11.002
9. Sahabi, D. M. Comparison of Arsenate, Lead, and Cadmium Adsorption onto Aged Biofilter Media [Text] / D. M. Sahabi, M. Takeda, I. Suzuki, J. Koizumi // Journal of Environmental Engineering. – 2010. – Vol. 136, Issue 5. – P. 493–500. doi: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000184
10. Fujikawa, Y. Biological filtration using iron bacteria for simultaneous removal of arsenic, iron, manganese and ammonia: Application to waterworks facilities in Japan and developing countries [Text] / Y. Fujikawa, M. Sugahara, T. Hamasaki, D. Yoneda, A. Minami, Y. Sugimoto, H. Iwasaki // Journal of Human Environmental Studies. – 2010. – Vol. 9. – P. 261–276.
11. Букреева, В. Ю. Сорбция коллоидных соединений оксидов железа и марганца с помощью железобактерий на песчаных загрузках очистных сооружений водоподъемных станций [Текст] / В. Ю. Букреева, М. Ю. Грабович, А. Т. Епринцев, Г. А. Дубинина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 4. – С. 506–514.
12. Орлов, В. О. Знезалізнення підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням [Текст]: монографія / В. О. Орлов. – Рівне: НУВГП, 2008. – 158 с.
13. Квартенко, О. М. Використання осадів станцій біологічного знезалізнення для осадження іонів важких металів із зворотних стоків гальванічного виробництва [Текст]: наук.-практ. конф. / О. М. Квартенко // Екологія. Людина. Суспільство. – Київ, 2016. – С. 93–95.
14. Angelova, R. Biogenic iron oxides from labor atory cultivated Leptothrix sp. for application in the bionanotechnology [Text] / R. Angelova, L. Slavov, M. Iliev, M. Mitova, B. Blagoev, I. Nedkov, V. Groudeva // Annuaire de l'Universit de Sofia "St. Kliment Ohridski". First National Conference of Biotechnology. – 2015. – Vol. 100. – P. 231–238.

НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ПЕРВОИЗДАНИЕМ