

ПЕРСПЕКТИВИ КОМПЛЕКСНОГО БІОСОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ СТОКІВ

О.В. ЛАПАНЬ

Національний авіаційний університет, м. Київ

В статті розглядається перспектива комплексного біосорбційного очищення гальванічних стоків. Запропоновано застосування для очистки стічних вод від іонів хрому сорбційного методу з використанням природного глинистого сорбенту суглинок темно-бурий у поєднанні з біосорбційним методом для підвищення ефективності очищення.

Ключові слова: гальванічні стоки, біосорбція, суглинок, сорбент, хром.

Вступ. В даний час залишається актуальним вирішення проблеми очищення стічних вод гальванічного виробництва у зв'язку зі зміною складу технологічних розчинів для підготовки поверхонь покриття. Необхідно відмітити, що з метою економії водних ресурсів та для запровадження новітніх технологій зменшилось споживання води підприємствами. Як наслідок, зменшилась при цьому і витрата стічних вод, але збільшилась концентрація важких металів (більше 500 мг/л), що ускладнює проблему їх очищення. Для вирішення даної проблеми потрібно знайти оптимальні варіанти здійснення процесу очищення помірно концентрованих й концентрованих технологічних розчинів як у централізованих, так і у локальних циклах очищення. Тому актуальним є визначення способів обробки та основних технологічних параметрів для очищення стічних вод гальванічного виробництва.

Останнім часом проводять дослідження, які спрямовані на очищення стічних вод від сполук важких металів за допомогою природних алюмо-силікатних матеріалів, у тому числі глин, які характеризуються високими

поглинаючими властивостями, стійкістю до впливу навколишнього середовища і мають великий потенціал щодо можливостей їх модифікації [1].

Практичний інтерес викликає можливість використання у якості сорбенту у процесах доочищення стічних вод від сполук хрому розповсюджених і дешевих природних глинистих матеріалів, а саме суглинку темно-бурого. Але глинисті матеріали часто мають недостатню сорбційну ємкість, тому для підвищення сорбційних властивостей можна застосувати комплексне біосорбційне очищення гальванічних стоків, в основі якого лежить здатність мікроорганізмів акумулювати катіони різних металів, витягуючи їх з розчинів. Використання комплексних біологічних методів є одним з перспективних напрямів в очищенні стічних вод.

Глинисті мінерали мають яскраво виражені іонообмінні властивості, що разом із малим розміром часток і високою питомою поверхнею визначає їх підвищену адсорбційну здатність.

Важливою властивістю природних глин є можливість їх активації за допомогою таких хімічних реагентів, як кислоти (соляна, сірчана, оцтова тощо), солі, луги, а також термічна обробка з різною комбінацією і тривалістю дії.

Активація глини – це збільшення сорбційної здатності глини, тобто здатності поглинати і утримувати іони важких металів.

Активація глин заснована на зміні їх електрокінетичного потенціалу (заміні в дифузному шарі глинистої частки іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{3+} , Al^{3+}). У результаті такої заміни збільшується електрокінетичний потенціал глин [2].

При декатіонуванні, наприклад, цеолітів, яке починається з отримання водневої форми, відбувається розрив Si-O-Al зв'язків у суміжних тетраедрах, в результаті чого утворюються групи (OH), пов'язані з атомом кремнію, трикоординовані атоми алюмінію та брэнстедівський центр (рис. 1, *a*)

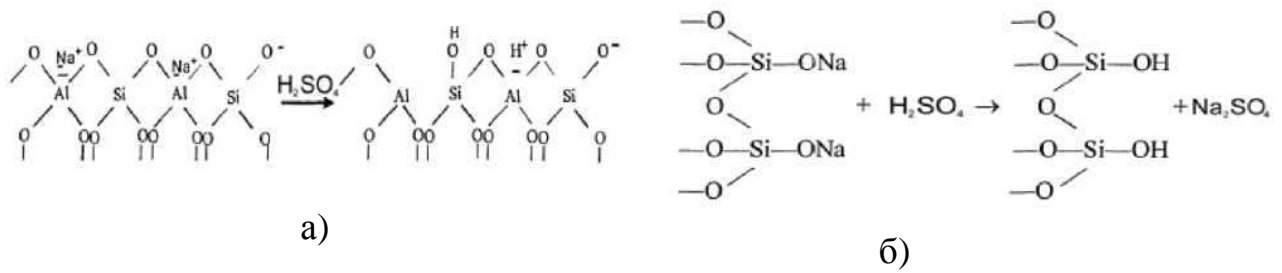


Рис. 1. Схема структурних перетворень глинистих матеріалів у процесі активації сірчаною кислотою цеолітів (а) та кременистих природних сорбентів (б)

Механізм кислотної обробки кременистих природних утворень показано на рис. 1, б.

Проте питання про взаємодію кислот із глинистими мінералами залишається багато в чому незрозумілим і вимагає подальшого дослідження.

Матеріали і методи. Кислотну активацію суглинку темно-бурого (кар'єр «Роїще») на його сорбційні властивості щодо іонів хрому проводили за такою методикою:

- дослідний зразок очищали від сторонніх включень (механічних домішок);
- зразок подрібнювали до однорідного фракційного складу;
- додавали розчин сірчаної кислоти в об'ємному співвідношенні 1:2 (тверда фаза: розчин), ретельно перемішували;
- витримували утворену суспензію за нормальних умов 1 год;
- проводили промивку дистильованою водою в об'ємному співвідношенні 1:10 (суспензія: дистилат);
- після відстоювання протягом 1 год збирали осад, що утворився, який висушували за температури 105 °С;
- проби води відбирали кожні 5 хв упродовж 30 хв та через 1 год.

Вимірювання концентрації хрому проводили відповідно до методики виконання вимірювань масової концентрації хрому фотоколориметричним методом.

Метод вимірювання масової концентрації хрому понад $0,01 \text{ мг/дм}^3$ засновано на утворенні забарвленої сполуки при реакції взаємодії хрому з дифенілкарбазидом у кислому середовищі.

Для визначення хрому в діапазоні концентрацій від $0,01$ до $0,20 \text{ мг/дм}^3$ вимірювали оптичну густину отриманих розчинів за допомогою фотоелектроколориметра при довжині хвилі 540 нм .

Розчин порівняння - вода дистильована, робоча довжина кюветів 50 мм .

Результати та їх обговорення. Під час активації суглинку темно-бурого 1%-ю сірчаною кислотою концентрація хрому практично не змінювалась.

Мінімальна концентрація хрому в розчині становила $0,112 \text{ мг/л}$ (рис. 2, а).

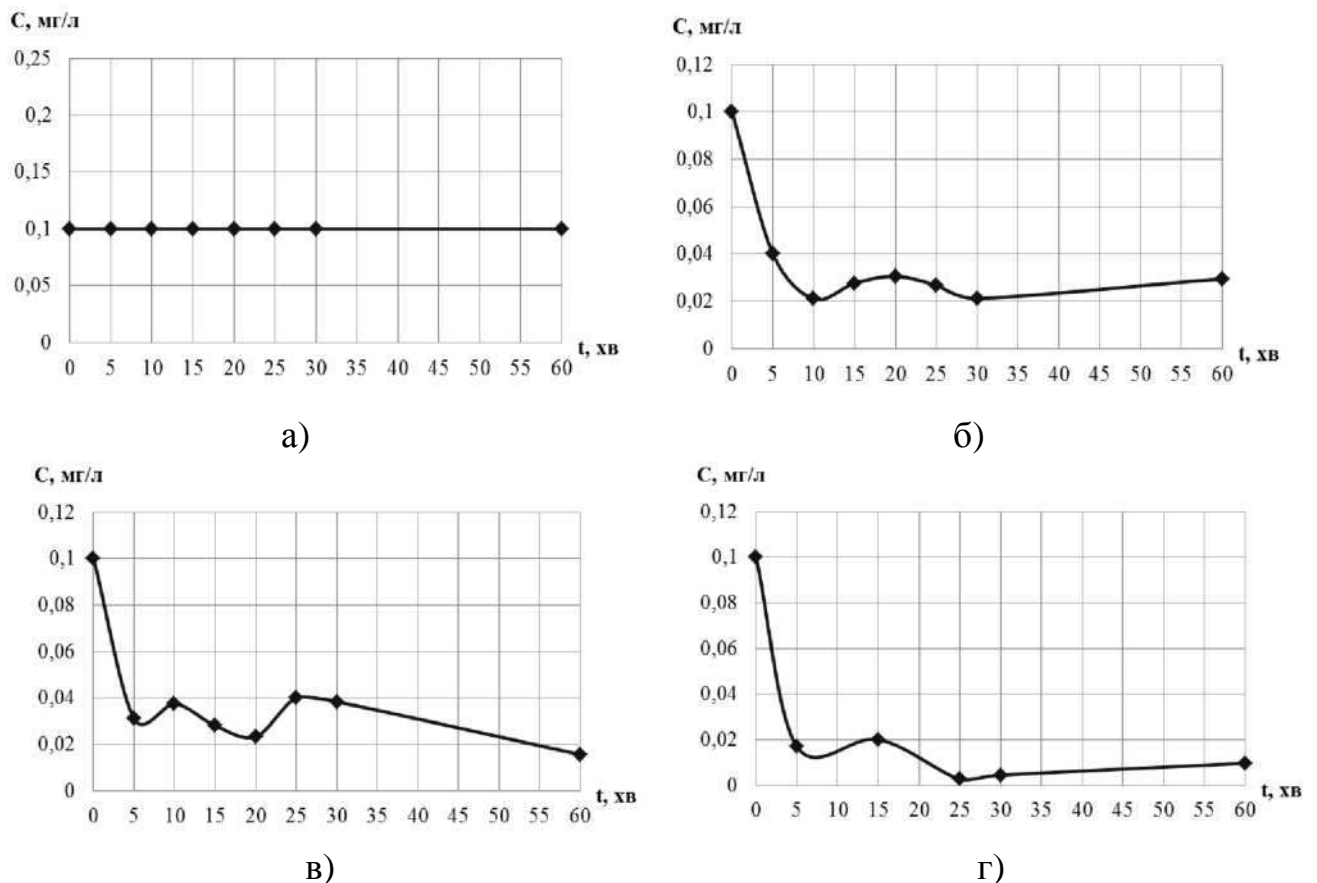


Рис. 2. Зміна концентрації іонів хрому з часом t при активації суглинку темно-бурого сірчаною кислотою концентрацією:

***a* - 1%; *б* -30%; *в* -20%; *г* - 10%**

За 10%-ї концентрації сірчаної кислоти концентрація хрому в розчині максимально зменшилася на 25-й хвилині. На 30-й хвилині концентрація хрому в розчині стабілізувалася на рівні $0,0045 \text{ мг/л}$ і з часом майже не змінювалася.

Концентрація хрому в розчині зменшилася у 37 разів відносно вихідної концентрації (рис. 2, б).

Результати активації 20%-м розчином сірчаної кислоти показали, що концентрація хрому в розчині максимально зменшилася на 60-й хвилині і становила 0,0157 мг/л.

Кінцева концентрація хрому зменшилась у шість разів відносно вихідної концентрації і становила 0,016 мг/л (рис. 2, в).

Під час активації суглинку темно-бурого 30%-ю сірчаною кислотою концентрація хрому в розчині максимально зменшилася на 10-й хвилині, а на 30-й хвилині концентрація хрому в розчині стабілізувалася на рівні 0,0212 мг/л, яка з часом майже не змінювалася.

Концентрація хрому зменшилася у п'ять разів відносно вихідної концентрації (рис.2, г).

Для досягнення більш глибокого очищення використання модифікованого сорбенту komponують з використанням біологічного способу.

Використання мікроорганізмів у видаленні важких металів з промислових стічних вод підвищує ефективність, мінімізує об'єми відпрацьованого хімічного/біологічного мулу, зменшує експлуатаційні витрати.

Біологічний спосіб очищення стічних вод, що містять хром, характеризується такими перевагами: безперервність процесу, значне скорочення кількості осаду, що утворюється, у порівнянні з реагентними способами, зниження експлуатаційних витрат у порівнянні з хімічними і фізико-хімічними. Мікроорганізмами для видалення металів можуть бути бактерії, грибки, водорості.

Біосорбція включає в себе поєднання декількох механізмів, таких як електростатичне тяжіння, комплексоутворення, іонний обмін, ковалентний зв'язок, Ван-дер-Ваальсові сили, адсорбцію.

Фактори, які впливають на ступінь біосорбції:

- лужно-кислотні умови, оскільки основний механізм, який бере участь у біосорбції є іонний обмін, протони змагаються з катіонами металів для зв'язування і, таким чином, стійкість середовища є визначальним фактором;
- метаболізм живих клітин залежить від температури і, отже, зміна цього параметра буде впливати на біосорбційні процеси;
- концентрація іонів металу, адже з більш високою концентрацією речовина краще поглинається;
- наявність конкуруючих іонів, так як стічні води зазвичай містять цілу низку металів.

Іони металів в розчині адсорбуються через взаємодію з хімічними функціональними групами, такими як карбоксилат, аміни, амід, імідазол, фосфати, тіоетер, гідроксил, та інші функціональні групи, що знаходяться в клітинній стінці біополімерів [4].

До бактерій, здатних сорбувати хром, відносяться бактерії родів *Pseudomonas*, *Aeromonas* і *Escherihia*. Вони можуть переносити концентрацію іонів Cr^{3+} вище 200 мг/л, час очищення становить від 1 до 3 діб. При збільшенні концентрації хроматів до 350 та 500 мг/л час очищення води зростає відповідно до 20 і 60 днів [5].

Потужні біосорбенти металу серед бактерій родів *Bacillus* включають *Pseudomonas*, *Rhodococcus opacus*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Escherihia coli*. В таблиці 1 наведені основні відомості, які стосуються використання бактеріальної біомаси для біосорбції металу.

Таблиця 1

Потужність біосорбції іонів Cr різними видами бактерій при заданих кислотно-лужних умовах

Вид бактерій	Ph	Потужність біосорбції, мг
<i>Pseudomonas aeruginosa AT18</i>	7,7	200,0
<i>Rhodococcus opacus</i>	6,0	1,4
<i>R. opacus</i>	5,0	714,3
<i>Staphylococcus saprophyticus BMSZ71</i>	5,0	22,1

ВИСНОВКИ

Біосорбційний метод очищення стічних вод поєднує в собі два процеси: сорбцію та біохімічне окислення, в результаті протікання яких відбувається більш глибоке очищення стічних вод із знешкодженням речовин, що важко окислюються

Використання біологічного матеріалу у видаленні важких металів від індустриальних стічних вод стало актуальним протягом останніх років через високу продуктивність, мінімізацію хімічного/біологічного відстою, низьких експлуатаційних витрат, регенерацію біосорбентів і можливості металевого відновлення. Використання модифікованого глинистого сорбенту зменшує рН середовища, що сприяє біологічному очищенню.

Глинисті матеріали як сорбенти мають широкий спектр металів, а бактерії сорбують у різко направленому напрямі. Глинисті мінерали мають яскраво виражені іонообмінні властивості, що разом із малим розміром часток і високою питомою поверхнею визначає їх підвищену адсорбційну здатність. Важливою властивістю природних глин є можливість їх активації за допомогою таких хімічних реагентів, як кислоти (соляна, сірчана, оцтова тощо), солі, луги, а також термічна обробка з різною комбінацією і тривалістю дії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – К.: Наук. думка, 1981. – 207 с.
3. Михайлова О.А. Технологии химической активации природных минеральных сорбентов: дис. канд. техн. наук: спец. 05.17.01 / О.А. Михайлова. – Казань, 2007. – 148 с.
4. Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review / Z. Aksu // Process Biochem. – 2005. – №40. – P. 997-1026.

5. Lu S. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent / S. Lu, S.W. Gibb // Bioresour. Technol. – 2008. – Vol. 99. – P. 1509-1517.

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ БИОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ

О.В. ЛАПАНЬ

Национальный авиационный университет, г. Киев

В статье рассматривается перспектива комплексной биосорбционной очистки гальванических стоков. Предложено применение для очистки сточных вод от ионов хрома сорбционного метода, с использованием природного глинистого сорбента (суглинок темно-бурый), в сочетании с биосорбционным методом для повышения эффективности очистки.

Ключевые слова: *гальванические стоки, биосорбция, суглинок, сорбент, хром.*

PROSPECTS OF COMPLEX BIO-SORPTIONAL GALVANIC WASTEWATER TREATMENT

O.V. LAPAN

National Aviation University, Kyiv

The article discusses the prospects of complex bio-sorptional treatment of galvanic wastewater. It was proposed the application for wastewater treatment from the ions of chromium the sorption method, using natural clay (clay loam dark brown) as sorbent in combination with bio-sorptional method for improving cleaning efficiency.

Keywords: *galvanic wastewater, biosorption, loam, sorbent, chrome.*