



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 90119

(13) U

(51) МПК

C02F 1/24 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2013 15133	(72) Винахідник(и):	Іваниця Володимир Олексійович (UA), Гудзенко Тетяна Василівна (UA), Волювач Ольга Вячеславівна (UA), Бсляєва Тамара Олексіївна (UA), Горшкова Олена Георгіївна (UA), Конуп Ігор Петрович (UA), Баранов Олександр Опанасович (UA)
(22) Дата подання заявки:	24.12.2013	(73) Власник(и):	ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	12.05.2014		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.05.2014, Бюл.№ 9		

## (54) СПОСІБ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ ЦИНКУ

### (57) Реферат:

Спосіб мікробіологічного очищення води від іонів цинку полягає в тому, що технологічні цинковмісні водні розчини і стічні води очищують мікробіологічним реагентом у присутності перекису водню і хлориду кальцію. Як мікробіологічний реагент використовують бактеріальну суспензію непатогенного штаму *Pseudomonas maltophilia* ОНУ329, яку додають при температурі 25-30 °С у забруднену воду в об'ємному співвідношенні 1:1.

UA 90119 U



Корисна модель стосується галузі очищення води від токсичних забруднювачів - іонів важких металів, зокрема від іонів цинку, і може бути використана в процесах водопідготовки та очищення технологічних водних розчинів і стічних вод гальванічного виробництва, машинобудівних заводів, рудозбагачувальних фабрик, мінеральних фарб, віскозного волокна тощо.

Гальванічне виробництво на сьогоднішній день залишається найбільшим джерелом забруднення навколишнього середовища іонами важких металів, зокрема іонами цинку, і могутнім споживачем води. Біля 50 % свіжої води, що використовується в машинобудуванні, витрачається на промивання деталей після гальванічної обробки.

Цинкування - один із розповсюджених процесів у гальванічному виробництві. Його використовують для захисту від корозії різних сталевих і чавунних деталей, підводних споруд, при виробництві труб.

Водорозчинні сполуки цинку становлять велику загрозу для екосистем. Навіть при малих концентраціях (0,001 г/л)  $Zn^{2+}$  гальмує розвиток, а при більших (більш ніж 0,004 г/л) спричиняє токсичну дію на водну фауну. Граничнодопустима концентрація (ГДК) іонів цинку у воді для скидання її у водні об'єкти побутово-питного і культурно-побутового водопостачання складає 1,0 мг/л, тоді як вміст рухливого цинку у стічних водах гальванічних цехів складає 60-80 мг/л. Тому сьогодні очищення технологічних цинковмісних водних розчинів і виробничих стічних вод від рухливого цинку являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання.

Очищення води від токсичних забруднювачів, зокрема від іонів цинку, може бути проведено хімічним, фізико-хімічним, електрохімічним способами. Вони дорогі, громіздкі та не завжди забезпечують високий рівень очищення.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується наступними прикладами:

Відомий "Спосіб хімічного осаджування катіонів важких металів" [Фишман Г.И., Литник А.Д. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. - М.: Химия, 1971. - 160 с.], який полягає в тому, що через воду, забруднену іонами важких металів, пропускають сірководень. Ступінь вилучення важких металів у формі їх малорозчинних сульфідів досягає 99,8-99,9 %. Однак, практичне використання цього способу знижується через токсичність сірководню, що виділяється в атмосферу. Ця ж причина стримує використання як осаджувача полісульфіду кальцію, що використовується у сільському господарстві як інсектицид.

Відомий "Флотаційний спосіб вилучення іонів важких металів, зокрема іонів цинку, у вигляді осадів" [Синькова Л.А. Физико-химические закономерности флотационного выделения металлов II группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева в виде сублатов коллоидной степени дисперсности. Дис... канд. хим. наук. - Одесса, 1977.-147 с.; Синькова Л.О. Вплив часу старіння колоїдних розчинів мил цинку на деякі властивості // Вісник ОНУ. Серія "Хімія"<sup>4</sup>. - 2001. - Т. 6, Вип. 5. - С. 107-111], який полягає в тому, що у воду, забруднену іонами цинку, вводять флотаційний збирач - відповідно аніонну поверхнево-активну речовину (ПАР), і пропускають під тиском знизу флотаційної системи (що оснащена відповідним фільтром) бульбашки повітря. Утворену піну, що містить малорозчинний продукт взаємодії катіонів цинку з поверхнево-активними аніонами (наприклад, калієві/натрієві солі жирних кислот), механічно збирають і спрямовують у відстійники для руйнування.

Недоліками способу є: використання як органічного осаджувача іонів цинку аніонних ПАР; необхідність частого приготування свіжих порцій відповідного мила у зв'язку із швидким старінням; необхідність регулювання значень рН середовища і оптимальної витрати реагенту. Вода не очищується до норм ГДК, а у випадку знеструмлення процес очищення води стає неможливим.

Підвищення вимог до якості питної води та допустимих концентрацій забруднень в промислових стічних водах, які скидаються у водойми, змушує шукати нові, екологічно чисті та економічно вигідні способи видалення з них іонів важких металів. До таких методів, які успішно застосовуються для рішення цієї проблеми і є достатньо ефективними, можна віднести сорбцію іонів важких металів, зокрема іонів цинку, на природних глинистих сорбентах та їх сорбцію (біоаккумуляцію) непатогенними мікроорганізмами.

Відомий "Спосіб вилучення важких металів з водних систем сорбцією на природних глинистих сорбентах" [Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Д.: Химия, 1982. - 168 с.]. Деякі глинисті мінерали (бентоніти, монтморилоніти, каоліни) мають підвищену іоннообмінну здатність. Ця властивість глинистих мінералів обумовлює їх широке практичне застосування у процесах іоннообмінного і сорбційного очищення металовмісних стічних вод [Трифонов М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой // Химия и технология

води. - 2008. - Вып. 3. - С. 293-302].

Суттєвим недоліком цього способу є те, що він не забезпечує глибоке очищення води від іонів цинку: не досягається залишкової концентрації іонів цинку на рівні ГДК.

Останнім часом перевага надається біологічному очищенню, де головну роль відіграють мікроорганізми - бактерії, дріжджі.

Відомий, найбільш близький за результатом, що досягається, (прототип) "Біофлокуляційний спосіб глибокого очищення води від іонів цинку" по заявці № u201309294 (висновок Українського інституту промислової власності про видачу деклараційного патенту на корисну модель від 21.10.2013 р., згідно з яким глибоке очищення води від іонів цинку до рівня нижче ГДК здійснюють за допомогою іммобілізованих (у присутності 3 % перекису водню і 10 % хлориду кальцію) клітин бактерій *Pseudomonas fluorescens* ОНУ328.

Недоліком відомого способу є: необхідність проведення стадії автоклавування (30 хв) після біофлокуляції, що призводить до енергозалежності, тривалості та ускладнення процесу очищення реальних цинковмісних технологічних водних розчинів і стічних вод іммобілізованими клітинами бактерій.

Задача, на рішення якої спрямована пропонована корисна модель, - проведення очищення води від іонів цинку мікробіологічним способом до рівня нижче ГДК з наступним технічним ефектом: використання іммобілізованих клітин непатогенних бактерій без стадії стерилізації, що значно скоротить енергозатрати (тільки на підготовку мікробіологічного препарату) і загальний час очищення реальних цинковмісних технологічних водних розчинів при забезпеченні в очищувальних системах замкнутого водопостачання.

Поставлена задача вирішується способом мікробіологічного очищення води від іонів цинку, який полягає в тому, що технологічні цинковмісні водні розчини і стічні води очищують мікробіологічним реагентом у присутності перекису водню і хлориду кальцію, який відрізняється тим, що як мікробіологічний реагент використовують бактеріальну суспензію непатогенного штаму *Pseudomonas maltophilia* ОНУ329, що додають при температурі 25-30 °С у забруднену воду в об'ємному співвідношенні 1:1.

Пропонований спосіб мікробіологічного очищення води від іонів цинку включають разом із технологічним процесом у замкнутий цикл і здійснюють наступним чином. Забруднену іонами цинку та різними механічними домішками воду направляють спочатку у відстійник, де контролюють температуру і при необхідності доводять рН до значення, близького до нейтрального, далі, при необхідності - у флотаційну камеру, де у присутності флотаційного збирача (мила лужного металу) відбувається очищення води від іонів цинку до концентрації  $C \leq 20$  мг/л. Потім воду спрямовують у ємність, де відбувається глибоке очищення цинковмісної води мікробіологічним способом до рівня нижче ГДК, що дозволяє повторно використовувати очищену воду у замкнутому водопостачанні. Для цього до ємності із забрудненою водою підводять дозатори розчинів перекису водню (3 %) і хлориду кальцію (10 %), інокулятор, заповнений бактеріальною суспензією непатогенного штаму *Pseudomonas maltophilia* ОНУ329. Культуру бактерій попередньо нарощують на поживному середовищі, що містить, (г/л):  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - 1,5;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - 3;  $\text{NaCl}$  - 5;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 1; пептон - 10; глюкоза - 2; дріжджовий екстракт - 5. Нарощування біомаси здійснюють при рН 7,0-7,2 і температурі 28 °С протягом 48 год. до досягнення щільності культури не менш 5 г/л по сухій біомасі, після чого культуру змішують із забрудненою іонами цинку водою в об'ємному співвідношенні 1:1.

Під дією перекису водню і хлориду кальцію суттєво пришвидшується процес утворення в однорідній суспензії біофлорів (за відсутності хімреагентів агрегація бактерій протікає повільніше і відбувається під дією полісахаридних комплексів клітинної стінки). При цьому різко збільшується загальна адсорбційна ємність системи і, відповідно, ефективність очищення води від іонів цинку.

Дослідження з вилучення іонів цинку із модельних водних розчинів у присутності різних штамів бактерій роду *Pseudomonas* проводили у Біотехнологічному науково-навчальному центрі Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Для проведення дослідження використовували непатогенні штами бактерій роду *Pseudomonas*: *P. fluoresceins* ОНУ328, *P. maltophilia* ОНУ329 (виділені з морської води), *P. серасія* ОНУ327 (виділений із ґрунту), що зберігаються в колекції мікроорганізмів кафедри мікробіології, вірусології та біотехнології ОНУ імені І.І. Мечникова.

Результати по мікробіологічному очищенню води від іонів цинку представлені в таблиці.

Штам	Залишкова концентрація цинку, мг/л	Ступінь вилучення цинку, %
<i>P. aeruginosa</i> ОНУ327	1,0±0,08	95,0
<i>P. fluorescens</i> ОНУ328	0,08±0,012	99,6
<i>P. maltophilia</i> ОНУ329	0,03±0,004	99,9

Примітка: вихідна концентрація іонів цинку в воді - 20 мг/л.

Як видно із даних таблиці, ефективнішим біоаккумулятором іонів цинку є штам бактерій *P. maltophilia* ОНУ329.

5 Спосіб ілюструється наступним прикладом.

Приклад

10 В п'ять колб наливали по 15 мл модельного водного розчину сульфату цинку з вихідною концентрацією по металу 40 мг/л. Модельний розчин солі цинку готували розчиненням у 1 л води 176 мг солі  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  марки "ос.ч.". У кожну колбу спочатку вводили по 15 мл бактеріальної суспензії, що складається з непатогенного штаму *P. maltophilia* ОНУ329, потім додавали по 0,09 мл 3 % перекису водню і 1,50 мл 10 % хлориду кальцію. Утворені біофлки не піддавали стерилізації. Після 20 хв. відстоювання проб надосадові розчини аналізували на залишковий вміст у них цинку. Проведений атомно-абсорбційний спектрофотометричний аналіз на приладі "Сатурн-2" показав, що концентрація цинку знижувалась з 20,0 до 0,03±0,004 мг/л, що значно нижче ГДК.

20 Основними перевагами пропонованого способу в порівнянні з прототипом є: використання іммобілізованих клітин бактерій непатогенного штаму *P. maltophilia* ОНУ329 без стадії автоклавування (за прототипом), що робить процес очищення води від іонів цинку енергонезалежним (енергозатрати пов'язані лише з попереднім приготуванням мікробіологічного препарату) і у два рази зменшує загальний час очищення реальних цинковмісних технологічних водних розчинів при забезпеченні в очищувальних системах замкнутого водопостачання.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

25

Спосіб мікробіологічного очищення води від іонів цинку, який полягає в тому, що технологічні цинковмісні водні розчини і стічні води очищують мікробіологічним реагентом у присутності перекису водню і хлориду кальцію, який **відрізняється** тим, що як мікробіологічний реагент використовують бактеріальну суспензію непатогенного штаму *Pseudomonas maltophilia* ОНУ329, що додають при температурі 25-30 °С у забруднену воду в об'ємному співвідношенні 1:1.

30

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601