



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76922

(13) U

(51) МПК

C02F 1/24 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 07123**  
(22) Дата подання заявки: **12.06.2012**  
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.01.2013**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.01.2013, Бюл.№ 2**

(72) Винахідник(и):  
**Іваниця Володимир Олексійович (UA),**  
**Гудзенко Тетяна Василівна (UA),**  
**Волювач Ольга В'ячеславівна (UA),**  
**Бсляєва Тамара Олексіївна (UA),**  
**Конуп Ігор Петрович (UA),**  
**Баранов Олександр Опанасович (UA)**  
(73) Власник(и):  
**ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ**  
**УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І.І. МЕЧНИКОВА,**  
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)

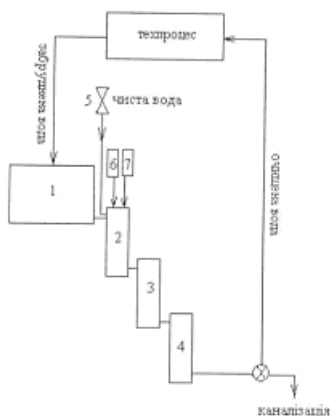
## (54) БИОСОРБЦИЙНИЙ СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ІОНІВ СВИНЦЮ

### (57) Реферат:

Біосорбційний спосіб очистки води від іонів свинцю полягає в адсорбції свинцю мікроорганізмами. Консорціум непатогенних штамів бактерій ( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ) роду *Pseudomonas* іммобілізують на природних неорганічних змішаних адсорбентах складу, % об'ємне співвідношення:

цеоліт	5-10
пісок	10-20
стулки мідій	30-40
активоване вугілля	20-50
бентоніт і хітозан	решта,

якими завантажують біофільтри, а адсорбцію проводять при температурі 20-30 °C і значенні pH середовища  $5,0 < pH < 7,5$ , що веде до зменшення витрати мікробіологічного препарату і усунення неприємного запаху очищеної води.



UA 76922 U



Корисна модель належить до галузі очистки води від високотоксичних забруднювачів, зокрема від іонів свинцю Pb (II), і може бути використана для очистки технологічних водних розчинів і стічних вод рудозбагачувальних фабрик, металургійних заводів, шахт; виробництва акумуляторів, кабелів, підшипникових сплавів, типографського сплаву; виготовлення посудин і камер для проведення хімічних процесів, захисного одягу від  $\gamma$ - і рентгенівських променів, контейнерів для зберігання і транспортування ізотопів; виготовлення масляних фарб, замазок, деяких сортів скла і т. п.

Свинець є дуже шкідливим для навколишнього середовища, має акумулятивну дію і негативно впливає на людину. Його гранично допустима концентрація (ГДК) для скидання у міську каналізацію дуже мала і дорівнює 0,03 мг/л. Тому на сьогоднішній день виникає актуальна проблема пошуку способу глибокого вилучення іонів свинцю із водних розчинів.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується наступними прикладами:

1. Відомий "Спосіб сорбційної очистки стічних вод і технологічних розчинів від іонів свинцю" по патенту України на винахід № 4234 по Кл. 4 C02F1/42, C02F1/62, опубл. 17.01.2005, Бюл. № 1, згідно з яким очистку стічних вод та технологічних розчинів від іонів свинцю здійснюють адсорбційним способом, при цьому як адсорбенти використовують осадові породи з вмістом кальциту та доломіту від 5 до 30 %.

Недоліком відомого способу є: занадто висока тривалість процесу обробки води, включаючи подальшу стадію регенерації адсорбенту. Крім того, у відомому способі залишкова концентрація іонів свинцю у воді після очистки вище ГДК.

2. Відомий „Флотаційний спосіб вилучення іонів важких металів у вигляді осадів” [Гольман А.М. Ионная флотация. - М.: Недра, 1982.-143 с.; Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. - К.: УМКВО, 1992.-215 с.], який полягає в тому, що у воду, забруднену катіонами або аніонами важких металів, вводять флотаційний збирач - відповідно аніонну або катіонну поверхнево-активну речовину (ПАР), і пропускають під тиском знизу флотаційної системи (що оснащена відповідним фільтром) бульбашки повітря. Утворену піну, що містить малорозчинний продукт взаємодії іонів важких металів з поверхнево-активними іонами, механічно збирають і спрямовують у відстійники для руйнування.

Недоліками способу є: використання як органічного осаджувача іонів важких металів (IBM) не менш токсичних іоногенних ПАР, зокрема катіонних ПАР, у випадку осадження аніонних форм важких металів; необхідність регулювання значень рН середовища і оптимальної витрати реагенту для ефективного проведення процесу очистки реальних стічних вод з широким асортиментом IBM (у кожного металу своє оптимальне значення рН середовища), ПАР; вода очищується до вимог, що пред'являються до технічної води другої категорії згідно з ДСТУ 9.314-90. Слід зазначити, що саме піноутворення є органолептичним показником малих кількостей більшості ПАР на водне середовище, тому виникає необхідність додаткового контролювання залишкової концентрації використаних як осаджувачі (флотаційні збирачі) ПАР. У випадку знеструмлення процесу очистки води стає неможливим.

Відомий, найбільш близький за досягнутим результатом (прототип) "Спосіб біологічної очистки стічних вод від металів", авт. св. СРСР № 1255588 по Кл. 4 C02F 3/34, опубл. 07.09.1986, Бюл. № 33, згідно з яким вилучення металів із стічних вод проводять шляхом їх контактування з міцелієм грибів *Aspergillus* протягом 24-48 годин при 18-25 °С з наступним відділенням біомаси фільтруванням. З метою підвищення ступеня витягання металів використовують попередньо вирощений протягом двох діб на мінеральному живильному середовищі міцелій грибів, контактування проводять при рН = 3,5-6,5, а біомасу після фільтрування висушують.

Недоліками відомого способу є те, що періодично потрібні для промивки великі кількості чистої води і великі витрати мікробіологічного матеріалу, який дуже часто необхідно міняти на новий, при цьому процес контактування з міцелієм грибів *Aspergillus* є досить тривалим (до 2-х діб); очищена вода має неприємний запах.

Задача, на рішення якої спрямована пропонована корисна модель, - проведення глибокої очистки води від високотоксичних іонів свинцю методом біосорбції з наступним технічним ефектом: забезпечення економії води при замкнутому водопостачанні та можливості повторного використання малорозчинних форм свинцю у різних технологічних процесах, забезпечення охорони праці працюючих на відповідних виробництвах за рахунок використання екологічно безпечних змішаних природних адсорбентів.

Поставлена задача вирішується біосорбційним способом очистки води від іонів свинцю, який полягає в адсорбції свинцю мікроорганізмами, і відрізняється тим, що консорціум

непатогенних штамів бактерій ( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ) роду *Pseudomonas* іммобілізують на природних неорганічних змішаних адсорбентах складу, % об'ємне співвідношення:

цеоліт	5-10
пісок	10-20
стулки мідій	30-40
активоване вугілля	20-50
бентоніт і хітозан	решта,

якими завантажують біофільтри, а адсорбцію проводять при температурі 20-30 °C і значенні рН середовища  $5,0 < \text{pH} < 7,5$ , що веде до зменшення витрати мікробіологічного препарату і усунення неприємного запаху очищеної води.

Із усіх спеціальних методів очистки води від іонів важких металів (ІВМ), зокрема і від високотоксичних іонів свинцю, адсорбційні методи є найбільш простими, менш дорогими, доступними і ефективними.

На кресленні зображено схему здійснення технологічного процесу. Схема містить: 1 - відстійник; 2, 3 і 4 - багат шарові біофільтри; 5 - кран для подачі чистої води; 6 - інокулятор; 7 - ємність з 10 % фізрозчином NaCl.

Пропонований біосорбційний спосіб включають разом із технологічним процесом у замкнутий цикл і здійснюють наступним чином. Забруднену іонами свинцю та різними механічними домішками воду направляють у відстійник 1, де контролюють температуру і при необхідності доводять рН до значення, близького до нейтрального. Перед очисткою через завантажені природними змішаними адсорбентами біофільтри 2, 3 і 4 пропускають чисту воду (кран 5). Суспензії бактерій з інокулятора 6 подають у біофільтри 2, 3 і 4 тільки після їх повного зволоження водою. Іммобілізація бактерій на природних адсорбентах дозволяє утворити на них біоплівку в перерахунку на бактеріальні клітини не менше  $10^7$  на 1 г адсорбенту-носія. Після іммобілізації бактерій біофільтри промивають 10 % водним розчином NaCl, що надходить із ємності 7, з метою усунення в подальшому в технологічній системі очистки біообростання. Із відстійника 1 пропускають через систему біофільтрів забруднену іонами свинцю воду. Очищена вода після біофільтра 4 надходить на стадію проведення технологічного процесу або скидається у каналізацію.

Біофільтри 2, 3 і 4 на 2/3 їх об'єму завантажують природними адсорбентами: цеоліт, пісок, стулки мідій, активоване вугілля, бентоніт, хітозан, послідовно з'єднують між собою шлангами. До кожного із біофільтрів, які розташовано нижче один відносно одного, прироблено два патрубки: патрубок для подання забрудненої води (знаходиться на рівні верхнього шару біофільтра) і патрубок для виходу очищеної води - знизу. До першого біофільтра приєднана ємність 6, через яку перед очисткою здійснюється при температурі 20÷30 °C і значенні рН середовища  $5,0 < \text{pH} < 7,5$  інокулювання окремими штамми гетеротрофних непатогенних бактерій  $I_{17}B_{11}$ ,  $I_{17}B_{12}$ , TBM роду *Pseudomonas* та їх консорціумом ( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ) природних адсорбентів, якими у різних об'ємних співвідношеннях (%) заповнено усі фільтри. У нижній шар біофільтрів 2, 3 і 4 насипають адсорбент із сильно розвиненою внутрішньою поверхнею - цеоліт крупний і середній із середнім розміром частинок  $\bar{r} = 10$  мм і  $\bar{r} = 5$  мм; в середній шар - пісок, стулки мідій; у верхній - бентоніт, хітозан, активоване вугілля.

як біосорбенти і біоаккумулятори іонів свинцю використовують вишукані окремі штамми грамнегативних бактерій ( $I_{17}B_{11}$ ,  $I_{17}B_{12}$ , TBM) роду *Pseudomonas*, які в природних умовах виділені із різних джерел (Чорне море м. Одеси, о. Зміїний), та їх консорціум ( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ). А як фільтруючі неорганічні матеріали використовують дешеві та легкодоступні в Україні адсорбенти - цеоліт, пісок, стулки мідій, активоване вугілля, хітозан і бентоніт, що і відокремлено мають підвищену відносно катіонів важких металів іонообмінну і адсорбційну здатність.

Дослідження проводили у Біотехнологічному науково-навчальному центрі Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Мікробіологічні дослідження по вилученню іонів свинцю із модельних нітратних водних розчинів з використанням суспензій трьох штамів гетеротрофних грамнегативних бактерій роду *Pseudomonas*  $I_{17}B_{11}$ ,  $I_{17}B_{12}$ , TBM та консорціуму цих бактерій ( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ) при об'ємному співвідношенні забруднена вода: суспензії бактерій - (1-10):1 показали, що усі бактерії є свинець-резистентними і добре переносять "залпові навантаження" металу. Але найбільш активними є бактерії TBM та консорціум бактерій ( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ) роду *Pseudomonas*, при іммобілізації яких на природних сорбентах досягається очистка води від іонів свинцю на рівні ГДК (0,03 мг/л). Встановлено, що умови культивування бактерій також суттєво впливають на їх здатність максимально взаємодіяти з катіонами високотоксичного металу. Оптимальними є такі умови: температура 30 °C і поживне середовище (пептоно-сольове

середовище М-9 зі забезпеченням рН 7), 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.

Розчини солі свинцю з вихідною концентрацією 50 мг/л по металу  $[\text{C}^\circ(\text{Pb}) = 50 \text{ мг/л}]$  готували розчиненням у 1 л води 80 мг солі  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  марки "ос.ч."

5 Спосіб ілюструється прикладами:

Приклад 1

Через систему трьох біофільтрів, які заповнювали послідовно на 2/3 їх об'єму адсорбентами - пористими тілами із сильно розвиненою внутрішньою поверхнею (цеоліт, активоване вугілля):

цеоліт крупний і середній із середнім розміром частинок  $\bar{r} = 10 \text{ мм}$  і  $\bar{r} = 5 \text{ мм}$  - 5 %; пісок - 30 %, стулки мідій - 30 %; хітозан - 2,5 %; активоване вугілля - 30 %; бентоніт - 2,5 %, при температурі 20 °С і значенні рН середовища рН  $\approx 7,0$  здійснювали інокуляцію адсорбентів окремим штамом бактерій  $\text{I}_{17}\text{B}_{11}$  роду *Pseudomonas*. Промивали 10 % фізрозчином  $\text{NaCl}$  з метою усунення в подальшому біообростання. Потім пропускали через систему забруднену іонами свинцю воду  $[\text{C}^\circ(\text{Pb}) = 50 \text{ мг/л}]$  і через 30-40 хвил. одержували очищену воду. Залишковий вміст іонів свинцю, що визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн", складав 0,15 мг/л.

Приклад 2

Умови ті ж, що й в прикладі 1, за винятком того, що природні змішані адсорбенти, якими завантажують фільтри, інокують окремим штамом бактерій  $\text{I}_{17}\text{B}_{12}$  роду *Pseudomonas*. Залишковий вміст іонів свинцю на виході технологічної системи після третього багат шарового біофільтра, що визначали атомно-абсорбційним методом, складав 0,11 мг/л.

Приклад 3

Умови ті ж, що й в прикладі 1, за винятком того, що природні змішані адсорбенти, якими завантажують фільтри, інокують окремим штамом бактерій TBM роду *Pseudomonas*. Залишковий вміст іонів свинцю на виході технологічної системи після третього біофільтра дорівнював  $\leq 0,05 \text{ мг/л}$ .

Приклад 4

Умови ті ж, що й в прикладі 1, за винятком того, що природні змішані адсорбенти, якими завантажують фільтри, інокують консорціумом бактерій ( $\text{I}_{17}\text{B}_{11} + \text{I}_{17}\text{B}_{12} + \text{TBM}$ ) роду *Pseudomonas*. Залишковий вміст іонів свинцю на виході технологічної системи після третього біофільтра дорівнював 0,03 мг/л, що дозволяє повторно використовувати воду у замкнутому водопостачанні або скидати очищену воду від іонів свинцю у міську каналізацію.

Як видно із наведених прикладів, найбільш ефективними біосорбентами є консорціумом штамів бактерій ( $\text{I}_{17}\text{B}_{11} + \text{I}_{17}\text{B}_{12} + \text{TBM}$ ) роду *Pseudomonas*, який пропонується для використання в очищувальних системах.

Основними перевагами пропонованого способу в порівнянні з відомими способами і прототипом є: економічна вигода і екологічна безпечність при досягненні необхідної глибини очистки води від високотоксичних іонів свинцю і суттєвому зниженні витрати мікробіологічного препарату; надійність і стабільність роботи біофільтраційної технології (у порівнянні з біологічним методом) впродовж тривалого часу з можливістю регенерації природних змішаних адсорбентів, якими завантажено три біофільтри.

Техніко-економічний ефект від впровадження біосорбційного способу: простота апаратурного оснащення для здійснення процесу очистки технологічних водних розчинів від іонів свинцю до рівня ГДК; здешевлення процесу обробки води за рахунок багаторазового її використання у замкнутому виробничому циклі (наприклад, гальванічному, металооброблювальному виробничому циклі); використання дешевих і легкодоступних адсорбентів (мікроорганізми, неорганічні природні адсорбенти - цеоліт, активоване вугілля, пісок, стулки мідій тощо); уникнення неприємного запаху очищеної води і повторного забруднення внаслідок утворення щільного шламу; можливість повторного використання свинцю у складі нетоксичних малорозчинних сполук після вимивання у різних технологічних процесах, зокрема у приготуванні масляних фарб, деяких сортів скла, у промисловості будівельних матеріалів і т. п. Соціальний ефект полягає в створенні нормальних і безпечних умов праці на виробництві за рахунок використання екологічно безпечних реагентів і в запобіганні попаданню іонів свинцю у навколишнє середовище, зокрема у рекреаційні зони.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

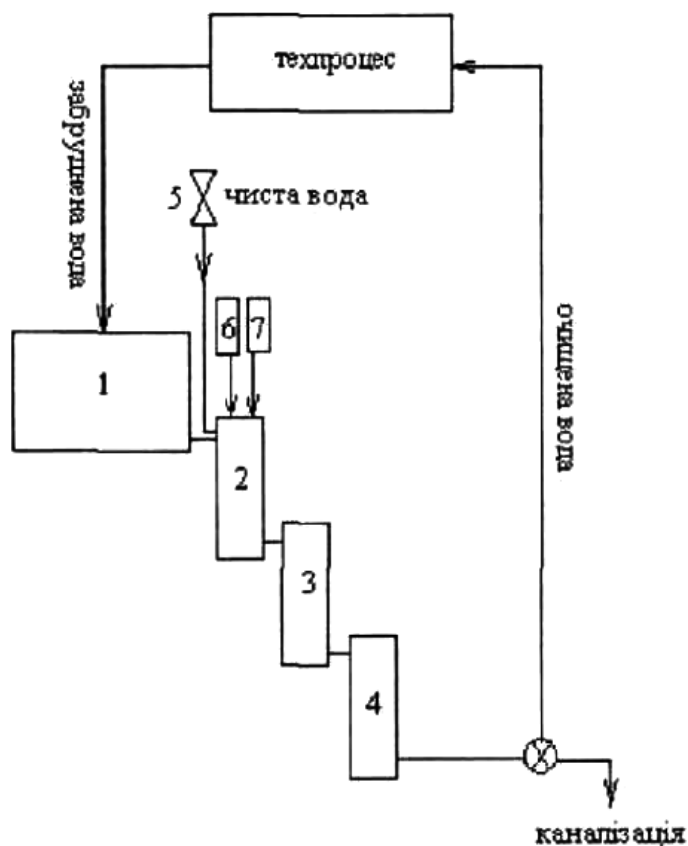
Біосорбційний спосіб очистки води від іонів свинцю, який полягає в адсорбції свинцю мікроорганізмами, який **відрізняється** тим, що консорціум непатогенних штамів бактерій

( $I_{17}B_{11}+I_{17}B_{12}+TBM$ ) роду *Pseudomonas* іммобілізують на природних неорганічних змішаних адсорбентах складу, % об'ємне співвідношення:

цеоліт	5-10
пісок	10-20
стулки мідій	30-40
активоване вугілля	20-50
бентоніт і хітозан	решта,

якими завантажують біофільтри, а адсорбцію проводять при температурі 20-30 °С і значенні рН середовища  $5,0 < \text{pH} < 7,5$ , що веде до зменшення витрати мікробіологічного препарату і усунення неприємного запаху очищеної води.

5




---

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

---

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

---