

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ПРОМИВНИХ РОЗЧИНІВ МАТРИКСНИМИ СТРУКТУРАМИ ФЕРОБАКТЕРІЙ

Олександр Квартенко

Національний університет водного господарства та природокористування,
11, вул. Соборна, м. Рівне, 33028, Україна
докт. техн. наук, o.m.kvartenko@nuwm.edu.ua, orcid.org/0000-0001-5634-1128

DOI: 10.32347/2524-0021.2025.50.26-37

Анотація. В результаті антропогенного навантаження в природні води разом із недостатньо очищеним стоком промислових підприємств, мийок автотранспорту, дощовим стоком надходять іони важких металів (IBM): Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, та інш. – токсичні канцерогени, які характеризуються високою біохімічною активністю, здатністю до міграції та комплексоутворення. Існуючі способи їх вилучення які в основному базуються на фізико-хімічних та баромембранних методах є досить дорогими та складними при експлуатації. Розвиток біотехнологій дозволяє розглянути бактерії, гриби, дріжджі як інструмент для вилучення цих забруднень із природних вод та промивних розчинів гальванічного виробництва. На даний час відомо багато родів бактерій та грибів здатних вилучати іони важких металів з розчинів, зокрема, мікроорганізми родів *Aeromonas*, *Bacillus thuringiensis*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Thiobacillus ferrooxidans*; мицеліи грибів *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*. В роботі проведено аналітичний огляд публікацій за даною тематикою. Описано відомі механізми акумуляції йонів важких металів бактеріями та міцеліальними грибами. Метою роботи є дослідження можливості видалення йонів Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} із промивних розчинів матриксними структурами феробактерій.

Об'єктами досліджень виступали водні розчини які містили іони Cr^{6+} (0,8 мг/дм³) та промивні розчини від цеху гальванічного виробництва. В роботі наведена методика проведення досліджень та схеми пілотних установок. В якості реагенту-осаджувача виступали матриксні структури феробактерій *Gallionella* та *Lepthothrix*.

В результаті досліджена кінетика вилучення Cr^{6+} матриксними структурами при різних їх концентраціях в одиниці об'єму досліджуваного розчину. Встановлено, що максимальний ефект очищення досягався при концентрації осаду 200 мг/дм³, найменший при концентрації $C=40$ мг/дм³. Визначено залежності ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництва від IBM (Cu^{2+} до 16 мг /дм³, Zn^{2+} до 50 мг/дм³, Ni^{2+} до 1,3 мг/дм³) на осаді матриксних структур феробактерій.

Ключові слова: матриксні структури феробактерій, іони важких металів, біосорбція, промивні води гальванічного виробництва.

ВСТУП

Одним із пріоритетних напрямків вирішення питань екологічної безпеки у світі є питання утилізації та знешкодження виробничих відходів, до яких слід віднести не тільки тверді (ТВВ) але й рідкі виробничі відходи (РВВ). Одними із найбільш небезпечних типів рідких відходів є промивні води гальванічного ви-

робництва які в залежності від технологічних процесів містять іони важких металів (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni), кислоти, луги.

Найбільш небезпечним та біодоступним для живих організмів є Cr(VI) . Цей елемент є канцерогеном першої групи та має токсичні властивості (вплив на печінку, нирки та шлунково-кишковий тракт).

Крім того, сполуки Cr(VI) можуть спричиняти загибель клітин через апоптоз – цитотоксичність, а також призводити до хромосомної аберації, утворення мікроядер та пошкодження ДНК тобто – до генетичних ушкоджень.

При надходженні до водних об'єктів важкі метали зазвичай концентруються на поверхневій плівці, донних відкладеннях, біоті. Зокрема, в роботі [1] розглянуто негативний вплив токсичних сполук Cr(VI) на водні рослини, безхребетних, риб.

Крім Cr⁶⁺ до небезпечної токсичної групи металів у водних екосистемах належать Zn²⁺, Cu²⁺, які характеризуються високою біохімічною активністю, здатністю до міграції та комплексоутворення.

Тому всі важкі метали, в залежності від ступеня їх токсичності, мають свої межі гранично-допустимих концентрацій у водоймах (табл. 1).

В табл. 2 наведено характеристику показників стічних вод гальванічних виробництв, з якої видно, що такі розчини потребують обов'язкової очистки перед їх скидом у водні джерела.

Табл. 1. Гранично допустимі концентрації іонів металів у воді водойм господарсько-побутового призначення [2]

Table 1. Maximum permissible concentrations of metal ions in water of water bodies for domestic purposes [2]

Метал	Концентрація іонів, мг/дм ³	Метал	Концентрація іонів, мг/дм ³
Ферум	0,3	Купрум	1,0
Кадмій	0,001	Хром (III)	0,5
Манган	0,1	Хром (VI)	0,05
Нікель	0,1	Цинк	1,0

Табл. 2. Характеристика показників стічних вод гальванічних підприємств [3]

Table 2. Characteristics of wastewater indicators of galvanic enterprises [3]

Показник забруднення	Ціановмісні стічні води	Хромовмісні стічні води	Стічні води від операцій знежирення та травлення
pH	7-9,5	3-6	5-11
Завислі речовини, мг/дм ³	100-400	50-200	300-3500
Хлориди, мг/дм ³	<50	<50	100-700
Сульфати, мг/дм ³	<100	500-200	100-800
Важкі метали, мг/дм ³	5-80	50-100	10-200

На сьогоднішній день найбільш поширеними методами вилучення катіонів важких металів із гальванічних стоків є: хімічне осадження у вигляді гідроксидів та інших сполук; електрохімічне осадження у вигляді металів; іонний обмін; зворотний осмос [4]; біохімічні методи [5,6]. В роботах закордонних та вітчизняних авторів, для підвищення ефективності роботи станцій нейтралізації, наводиться доцільність використання реагентів-осаджувачів, які утворюють з іонами важких

металів нерозчинні сполуки [4]. В якості реагентів-осаджувачів розглядається використання хімічних сполук, які містять сульфіді, магнетитові суспензії [4]. Утворений при цьому осад має дрібну структуру, що сприяє погіршенню проходження процесів седиментації та фільтрування знижуючи тим самим якість очищеної води.

Відповідний інтерес, з точки зору екологічної безпеки, представляє викорис-

тання в якості реагентів-осаджувачів осадів станцій біологічного знезалізнення підземних вод. У процесі експлуатації станцій знезалізнення від 5 до 10% очищеної води витрачається на промивку фільтрів. Після її очищення на спорудах повторної обробки накопичується значна кількість шламів із оксидів заліза [7]. Виходячи із характеристик біогенних шламів – можливо зробити припущення, що до їх високих адсорбційних властивостей. Це припущення підтверджується використанням біологічного методу для видалення із підземних вод миш'яку, заліза та марганцю на станції знезалізнення в м. Муко, префектура Кіото Японія [8].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Природна спорідненість біологічних сполук до металевих елементів може сприяти очищенню стічних вод, забруднених металами, що вже було доведено багатьма дослідниками [5, 8, 9, 10, 11, 12]. Біомаса практично всіх видів мікроорганізмів, включаючи бактерії та гриби, здатна адаптувати метали із розчину. Зокрема, доведена можливість вилучення хрому із водних розчинів шляхом сорбції на міцелії гриба *Aspergillus flavus*. Гриб вирощували на середовищі яке містило хром. Для активації розвитку міцелій до середовища вносили вуглець у вигляді сахарози та азот. Оптимальний термін культивування гриба складав 10 діб. Вирощений міцелій гриба з адсорбованим хромом відокремлювали від води шляхом фільтрації з наступними фазами: висушування (при 50 - 70°C до постійної маси) – озолення міцелію (при 500 - 700°C протягом 2 - 3 год) – оплавлення мінерального залишку з двовуглекислим натрієм та розчиненням у мінеральній кислоті. Після чого проводилось визначення концентрації вилученого хрому. В роботі [12] була досліджена можливість грибів *Aspergillus niger* до адсорбції катіонів Cr(VI) (50 до мг/дм³). Для контролю процесу біосорбції Cr(VI) *Aspergillus niger* було вивчено вплив факторів часу, концентрації, рН та температури середовища.

Хром також можна вилучати з розчину шляхом його відновлення $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}$

(III), пов'язаного з окисленням органічних субстратів, за допомогою мікроорганізмів які здатні до відновлення хрому, а саме: *Aeromonas*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Thiobacillus*.

Практично для осадження хрому зі стічних вод можливо застосовувати мікробну асоціацію, що міститься в активному мулі каналізаційних відстійників, до складу якої входять факультативно анаеробні бактерії *Pseudomonas dechromaticans*, з *Ps. chromatophila*, *Aeromonas dechromaticans*. В якості субстрату виступають промислові та побутові стічні води, що підлягають дехромованню.

З метою вивчення можливості використання сульфатредуючих бактерій *Pseudomonas dechromaticans* Rom, для біохімічного очищення стічних вод гальванічного виробництва автозаводу (м. Запоріжжя) які містили сполуки хрому, нікелю, міді та цинку, були проведені дослідження на пілотній установці безперервної дії, що складалася з біотенку проточного типу та відстійника. Характерною особливістю досліджуваного біохімічного процесу є суттєва залежність швидкості зниження концентрації іонів хрому (VI) від їх початкової концентрації. Так за перші 3 години спостерігалось повне вилучення хрому порівняно з його початковою концентрацією.

Відома біотехнологія очищення виробничого стоку які містять змінно-валентні важкі метали. Сутність розробленої технології полягає в тому, що селекціоновані штами *Aeromonas dechromatica* або *Pseudomonas putida*, які були попередньо вирощені в лабораторії спільно з адаптованим активним мулом, вносили до біореактору і виробничими стоками. В якості додаткового джерела живлення додається невелика кількість органічних відходів які не містять токсичних речовин. Також можливе використання вуглеводнів, які є добре засвоюваними досліджуваними бактеріями.

Деякі мікроорганізми здатні отримувати енергію під час окислення закисного заліза в окисне $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Така здатність притаманна мікроорганізмам, що

належать до різних систематичних груп – як автотрофних так і гетеротрофних.

До хемолітотрофних бактерій, що окислюють залізо, належать *Thiobacillus ferrooxidans*, вперше виділені у 1947 р. з кислих дренажних вод шахт бітумінозного вугілля. Морфологія *Th. ferrooxidans* є типовою для тіобацил. Це грамнегативні невеликі рухливі палички 0,4-0,5 x 1,0-4,0 мкм, які мають полярно розташовані джгутики. Розмножуються бінарним поділом. Оптимальні межі рН для їх розвитку – 1,8-3,5.

Th. ferrooxidans є дуже стійкими до ряду важких металів таких як - Cu, Zn, Cd, Cr та інш. [13, 14]. Крім Fe(II) *T. ferrooxidans* окислює і деякі інші метали зі змінною валентністю: Cu (II), Zn (II), V(IV), Sb(III), Se(II) [14].

У мікробіологічному способі вилучення заліза з водного розчину, розчинене у воді Fe (II) окислюється до Fe (III) за допомогою бактеріальних клітин *Leptothrix*, *Gallionella*, *Toxothrix*, *Siberocystis*, *Siderocapsa* spp.. При проходженні води через шар носія залізо (II), що міститься в ній, під впливом бактерій перетворюється на нерозчинні сполуки біо-мінералів [15]. Спосіб біологічного знезалізнення дозволяє в безперервному режимі та з високою ефективністю обробляти великі об'єми води [15].

Відомий спосіб біологічної очистки стічних вод збагачувальних фабрик від миш'яку за допомогою залізобактерій родів *Leptothrix*, *Gallionella* [16]. Роль мікроорганізмів у цьому способі непряма, оскільки він заснований на окисленні залізобактеріями Fe(II) до Fe(III) з подальшим хімічним осадженням миш'яку на матриксних структурах. Необхідно відзначити невелику окислювальну діяльність залізобактерій. Спосіб доцільно використовувати для осадження миш'яку з розчинів, що містять невелику кількість цього елемента (0,3-0,4 мг/л).

В роботі [17] наведено дані лабораторних досліджень, щодо порівняльного тестування висушених рослинних клітин та суміші спор і кристалів *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis* до біосорб-

ції нікелю з водних розчинів. Характеристика процесу адсорбції досліджували за допомогою аналізу Скетчарда. Поглинання іона Ni(II) сумішшю спор і кристалів *B. thuringiensis* при концентрації 250 мг/л становило 15,7%, тоді як поглинання металу рослинними клітинами – 10%. Оптимальна температура процесу поглинання іонів становила 35 °C [17].

Сорбційна здатність іона Ni(II) для *Streptomyces noursei* 0,798 мг/г, для *Pseudomonas aeruginosa* до 264,69 мг/г. Більшість цих досліджень зосереджувалися на поглинанні нікелю з використанням природної біомаси в якості біосорбенту [18].

Нещодавні дослідження [19] виявили, що деякі мікроорганізми здатні виробляти неорганічні наночастинки, такі як Ag [20], Au [21], Cu [22]. Зокрема, в роботі [22] описано внутрішньо- та позаклітинний бактеріальний синтез наночастинок Cu розміром від 10 до 40 нм. Ці дослідження описують участь ферментів редуктази, таких як NADPH (відновлена форма нікотинамідаденіндинуклеотидфосфату) – залежних ферментів з окисно-відновним потенціалом для відновлення іонів металів.

Акумуляція металів мікроорганізмами. Сорбція зовні клітинними стінками та накопичення всередині клітин мікроорганізмів (бактерій, міцеліальних грибів, дріжджів, водоростей) дозволяє видалити з розведених розчинів до 100% Pb, Hg, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V; до 96-98% Au та Ag, а також до 93% Se. При цьому сорбційна здатність по більшості іонів є порівняно високою, що дозволяє розглядати ці організми як ефективні та дешеві сорбенти для очищення водного середовища від забруднень [23].

Накопичення металів клітинами мікроорганізмів має двофазний характер:

а) початкова фаза не залежить від енергетичного стану клітини та обумовлена сорбцією металів компонентами клітинної стінки, серед яких особливо активні як сорбенти хітин та хітозан;

б) наступна, повільніша фаза – енерго-залежне внутрішньоклітинне накопичення, що відбувається за участю мембранних переносників іонів.

Адсорбція позитивно заряджених металів на поверхні клітин пов'язана з присутністю негативно заряджених груп аніонів: PO_4^{3-} , COO^- , HS^- , OH^- . Адсорбція відбувається швидко, оборотно, та не залежить ні від температури ні від енергетичного метаболізму.

Метою роботи є дослідження можливості видалення іонів Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}

із промивних розчинів матриксними структурами феробактерій.

МАТЕРІАЛИ ТА ОБЛАДНАННЯ

Об'єкти досліджень – водні розчини які містили Cr^{6+} ($0,8 \text{ мг/дм}^3$), промивні води від гальванічного цеху (табл. 3).

Дослідження процесу видалення іонів Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} з розчинів було проведено на пілотних лабораторних установках (рис. 1).

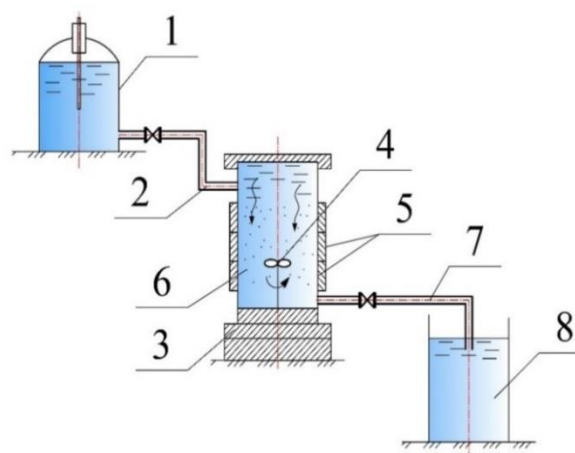
Табл. 3. Параметри якості зворотної води цеху гальванічного виробництва

Table 3. Return water quality parameters of the electroplating production shop

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



a



b

Рис. 1. Схеми пілотних установок для видалення ІВМ: **a** – із водного розчину: 1 – ємкість вихідної води $W = 1,0 \text{ дм}^3$; 2 – ємкість реактора $W = 0,5 \text{ дм}^3$; 3 – магнітна мішалка ММ-5; 4 – паперовий фільтр; 5 – ємкість збору фільтрату $W = 0,300 \text{ дм}^3$; 6 – насос Камовського; **b** – із промивних вод від гальванічного виробництва: 1 – ємкість із розчином промивних вод; 2 – подача води до колони; 3, 4 – магнітна мішалка; 5 – блоки постійних магнітів; 6 – колона-структуризатор; 7 – відвід води; 8 – змішувач

Fig. 1. Schematics of pilot installations for the removal of IVM: **a** – from an aqueous solution: 1 – capacity of the source water $W = 1,0 \text{ дм}^3$; 2 – reactor tank $W = 0,5 \text{ дм}^3$; 3 – magnetic mixer; 4 – filter; 5 – capacity for filtrate collecting $W = 0,300 \text{ дм}^3$; 6 – Kamovsky pump; **b** – from flushing waters from galvanic production: 1 – a tank with the solution of flushing water; 2 – water supply to the column; 3, 4 – magnetic mixer; 5 – blocks of constant magnets; 6 – column structurizer; 7 – water drainage; 8 – mixer

Установка (рис. 1а) працювала наступним чином: за допомогою насоса Камовського відкачували повітря із системи ємностей вихідної води – реакційної колби – фільтра. Ємкість вихідної води заповнювали водним розчином із Cr^{6+} . За допомогою насосу Камовського, через систему технологічних шлангів, відбувалося перекачування 500 мл отриманого розчину до реакційної колби. В реакційній колбі протягом всього терміну дослідів відбувалося перемішування розчину із поступовим відбором проб через 5, 15, 30, 40, 60 хв. і фільтруванням через змінні паперові фільтри «синя стрічка».

Для вивчення кінетики процесу видалення катіонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} із промивних вод від гальванічного виробництва використовували пілотну установку (рис. 1 б) до складу якої входили ємкість із розчином промивних вод від гальванічного виробництва ($W = 10 \text{ дм}^3$); колона – структуризатор діаметром 50 мм, висотою 800 мм, обладнана блоком постійних магнітів ($l = 500 \text{ мм}$) розташованих в нижній та середній її частині. В своїй нижній частині установка була обладнана пробовідбірником. Для підтримання у зваженому стані осаду використовували мішалку ММ-5.

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

На I етапі використовувалися технологічні схеми (рис. 2 а, с). За одноступінчастою схемою (рис. 2 а) вихідна вода змішувалася із попередньо висušеним при $T = 50^\circ\text{C}$ осадом (рис. 3 а) та проходила 30-ти хвилинну обробку у змішувачі із наступним фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка». За технологічною схемою (рис. 2 с), промивна вода разом із висušеним при $T = 50^\circ\text{C}$ осадом (рис. 3 а) проходила обробку у магнітному структуризаторі під дією ПМП силою магнітної індукції 20 – 60 мТл із тривалістю експозиції 10 хв. і подальшим 20-ти хвилинним перемішуванням.

На II етапі досліджень промивні води проходили двоступеневу обробку за схемою (рис. 2 с) із використанням в якості реагентів-осаджувачів проколеного при $T = 600^\circ\text{C}$ осаду (рис. 3 б) та «свіжого» осаду від промивки фільтрів (рис. 3 с). Час експозиції у ПМП та термін обробки у змішувачі аналогічні I етапу.

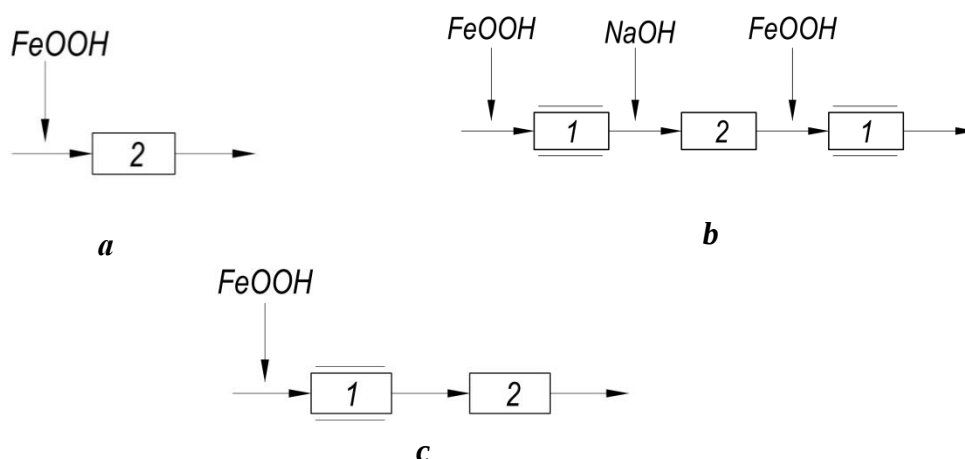


Рис. 2. Пілотні технологічні схеми очищення промивних вод гальванічного виробництва: **a** – одноступенева схема; **b** – триступенева схема; **c** – двоступенева схема. 1 – магнітний структуризатор, 2 – змішувач

Fig. 2. Pilot technological schemes for the purification of washing waters of galvanic production: **a** – one-stage scheme; **b** – three-stage scheme; **c** – two-stage scheme. 1 – magnetic structurizer; 2 – mixer

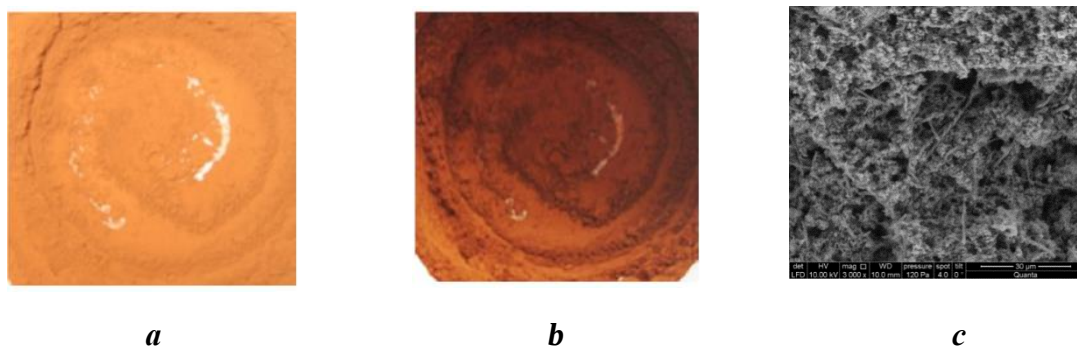


Рис. 3. Фото різних видів активованого осаду: *a* – висушеного при $T = 50^{\circ}\text{C}$; *b* – проколеного при $T = 600^{\circ}\text{C}$; *c* – електронне зображення матричних структур в осаді промивної води 3000х

Fig. 3. Photos of different types of activated sludge: *a* – dried at $T = 50^{\circ}\text{C}$; *b* – punctured at $T = 600^{\circ}\text{C}$; *c* – electronic image of matrix structures in the sediment of washing water 3000х

На III етапі дослідження проводили за триступеневою схемою (рис. 2 б). Час експозиції в магнітних структуризаторах становив 20 хвилин, між якими відбувалося підлучення 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/дм³.

Фізико-хімічні показники визначали за стандартними методиками в сертифікованій гідрохімічній лабораторії кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи Національного універси-

тету водного господарства та природокористування (Україна). Мікробіологічні дослідження проводили в акредитованій в системі ISO 17025:2006 бактеріологічній лабораторії ДУ «Рівненський обласний лабораторний центр МОЗ України».

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Визначення кінетики очищення досліджуваного розчину, які містять катіони Cr^{6+} , на матричних структурах феробактерій *Gallionella* та *Lepthothrix* показало, що найбільший ефект очищення спостерігався у серії дослідів з концентрацією осаду $C=200$ мг/дм³, найменший при концентрації $C=40$ мг/дм³ (табл. 4).

Табл. 4. Ефективність вилучення катіонів Cr^{6+} з водних розчинів матричними структурами феробактерій

Table 4. Efficiency of Cr^{6+} cation extraction from aqueous solutions by matrix structures of ferrobacteria

Тривалість контакту t_k , хвилин	10	30	45	60
Концентрація Cr^{6+} у вихідній воді 0,8 мг/дм ³ ; $C_{\text{осаду}} = 40$ мг/дм ³				
$\text{Cr}^{6+}_{\text{фільтрат}}$ мг/дм ³	0,7	0,57	0,57	0,57
E , %	12%	40%	40%	40%
Концентрація Cr^{6+} у вихідній воді 0,75 мг/дм ³ ; $C_{\text{осаду}} = 100$ мг/дм ³				
$\text{Cr}^{6+}_{\text{фільтрат}}$, мг/дм ³	0,25	0,24	0,24	0,22
E , %	67%	68%	68%	71%
Концентрація Cr^{6+} у вихідній воді 0,8 мг/дм ³ ; $C_{\text{осаду}} = 200$ мг/дм ³				
t_k , мин	10	30	45	60
$\text{Cr}^{6+}_{\text{фільтрат}}$, мг/дм ³	відсутній	відсутній	відсутній	відсутній
E , %	100%	-	-	-

На I етапі при дослідженні одноступеневої схеми (рис. 2 *a*) ефективність осадження іонів важких металів складала відповідно 56 % за міддю та 38 % за цинком. При використанні двоступеневої схеми (рис. 2 *c*) ефективність очищення зростала до 60 % за йонами Cu^{2+} та до 40 % за йонами Zn^{2+} .

На II етапі досліджень було використано двоступеневу схему (рис. 2 *c*) із різними типами реагентів-осаджувачів. Найбільш якісно процес вилучення IBM відбувався за схемою (рис. 2 *c*) із використанням прокаленого при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ осаду (рис. 4 *a*, колонка *C'*). 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. 4 *a*, колонка *C''*)

На III етапі, з метою доведення залишкових концентрацій іонів Zn^{2+} до норм скиду в каналізацію, було проведено порівняльні дослідження за триступеневою схемою очищення. Метою проведення досліджень було встановлення оптимальної концентрації реагенту-осаджувача, який ступінчасто вводився у зворотні води. Із розглядання результатів дослідів (рис. 4, *b*) видно, що оптимальна доза введення перед кожним ступенем реагенту – осаджувача становила 300 мг/дм^3 .

Також із графіків (рис. 4 *b*, II) видно, що з підвищенням рівня рН до 9,0 відбувалося стрімке зниження концентрацій іонів важких металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) на другому ступені очистки, відповідно, до $0,31\text{ мг/дм}^3$; $0,15\text{ мг/дм}^3$; $0,48\text{ мг/дм}^3$.

Незначні показники ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництва від IBM, на I етапі досліджень, пов'язані із недостатньою величиною рН 7,2. Як відомо [4], розрахункові показники рН для осадження IBM 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 рН 10,0 – 10,5.

При використанні в якості реагенту-осаджувача свіжого осаду феробактерій активну участь в процесі адсорбції іонів важких металів беруть біомінерали, клітини та полімерні матриксні структури феробактерій, які мають кристалічну структуру та велику питому поверхню.

ВИСНОВКИ

1. В результаті проведеного літературного огляду встановлено, що мікроорганізми родів *Aeromonas*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Thiobacillus* здатні вилучати з розчину хром шляхом його відновлення $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$. Встановлено, що бактерії роду *Thiobacillus ferrooxidans*, крім катіонів Fe(II) , здатні окислювати і деякі інші метали зі змінною валентністю: Cu(II) , Zn(II) , V(IV) , Sb(III) , Se(II) .

2. Описані відомі механізми акумуляції іонів важких металів бактеріями, міцеліальними грибами, дріжджами. Підкреслено, що в результаті процесів сорбції власне клітинними стінками, а також накопичення всередині клітин мікроорганізмів можна видалити з розведених розчинів до 100% Pb , Hg , Cu , Ni , Co , Mn , Cr , V ; до 96-98% Au і Ag і до 93% Se .

3. Визначено залежності ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництва від IBM (Cu^{2+} до 16 мг/дм^3 , Zn^{2+} до 50 мг/дм^3 , Ni^{2+} до $1,3\text{ мг/дм}^3$) на осаді, що складається з матриксних структур феробактерій.

4. Встановлена можливість видалення з розведених розчинів катіонів Cr(VI) адсорбованих матриксними структурами бактерій родів *Gallionella* та *Lepthothrix*.

5. Встановлено, що для видалення IBM із промивних вод гальванічного виробництва, слід застосовувати ступінчасте введення реагенту-осаджувача із дозою 300 мг/дм^3 на кожному із ступенів. При використанні в якості реагенту-осаджувача свіжого осаду феробактерій активну участь в процесі адсорбції іонів важких металів беруть біомінерали, клітини та полімерні матриксні структури феробактерій, які мають кристалічну структуру та велику питому поверхню.

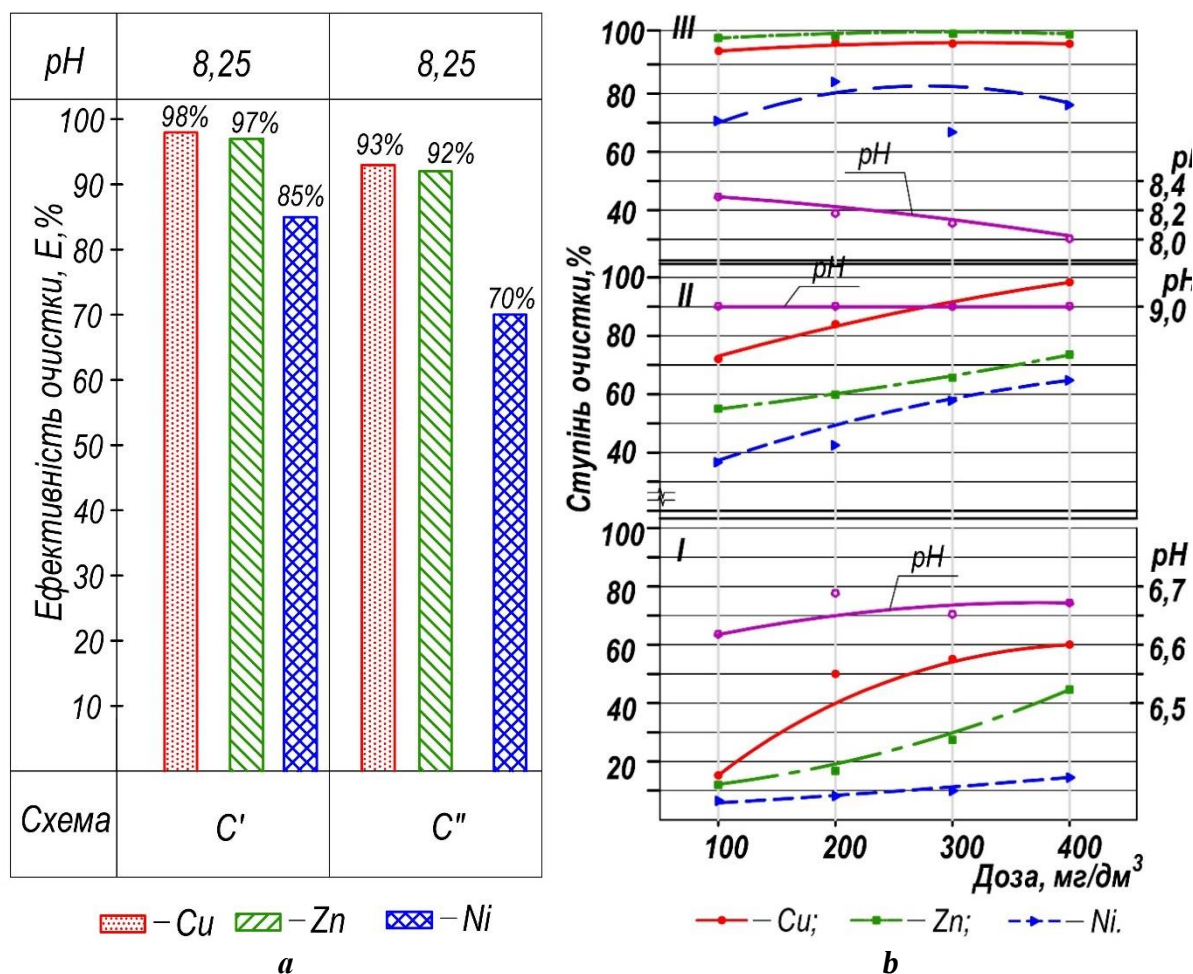


Рис. 4. Залежності ефективності очищення промивних вод гальванічного виробництва: **а** – від технологічної схеми та типу реагенту-осаджувача (колонка C' – із використанням прокаленого осаду; колонка C'' – із використанням «свіжого» осаду); **б** – від дози реагенту осаджувача та pH розчину при послідовній обробці промивних вод від ванн цинкування: I, III – магнітні структуризатори; II – гідромеханічний змішувач

Fig. 4. Dependences of the efficiency of cleaning the washing waters of galvanic production: **a** – on the technological scheme and type of reagent-precipitant (column C' – using a calcined sediment; column C'' – using a "fresh" sediment); **b** – on the dose of the precipitating reagent and pH of the solution at successive treatment of washing waters from the baths of zinc coating: I, III – magnetic structurizers; II – hydromechanical mixer

ЛІТЕРАТУРА

1. Янович Д. О. Хром у гідроекосистемах та його вплив на біоту водойм (огляд) / Д. О. Янович, Т. М. Швець // Гидробиологический журнал. 2017. Т. 53, № 2. С. 70-87. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/gbj_2017_53_2_9.
2. Гігієнічні нормативи якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення.

- Наказ Міністерства охорони здоров'я України 02 травня 2022 року № 721 чинний, поточна редакція — Редакція від 21.01.2025
3. Запольский А. К., Образцов В. В. Комплексная переработка сточных вод гальванічного виробництва. Київ: Техніка, 1989. 199 с.
4. Филипчук В. Л. Очищення багатоконпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств: [Монографія] / В.Л. Филипчук. Рівне: УДУВГП, 2004. 232 с.
5. Hennebel T., De Gussemе B. Boon N. Biogenic metals in advanced water treatment //

Verstraete Trends in Biotechnology, 2009, no. 27(2), pp. 90-98.

6. **Sahabi D. M., Takeda M., Suzuki I., Koizumi J.** Comparison of arsenate, lead, and cadmium adsorption onto aged biofilter media // Journal of Environmental Engineering, 2010, no. 136(5), pp. 493-500.

7. **Знезалізнення** підземних вод для питних цілей: [Монографія під заг. ред. В.О.Орлова] / В.О.Орлов, О.М. Квартенко, С.Ю.Мартинюк, Ю.І. Гордієнко]. Рівне: Видавничий центр УДУВГП, 2004. 154с.

8. **Thapa Chhetri, R., Suzuki, I., Fujita, T., Takeda, M., Koizumi, J., Fujikawa, Y., Minami, A., Hamasaki, T., & Sugahara, M. (2014).** Bacterial Diversity in Biological Filtration System for the Simultaneous Removal of Arsenic, Iron and Manganese from Groundwater. *Journal of Water and Environment Technology*, 12(2), 135-149.

9. **Veglió F., Beolchini F., Gasbarro A.** Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. // Process Biochem, 1997. Volume 32, Issue 2, February 1997, Pages 99-105

10. **Brady D., Duncan J. R.** Bioaccumulation of metal-cations by *Saccharomyces cerevisiae*. Appl Microbiol Biotechnol., 1994, 41:149-54.

11. **Ferraz A. I., Tavares T., Teixeira J.A.** Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae* // Chem Eng J., 2004. 105:11-20

12. **Wessam M. Morsi1, Ghoniemy E. A., Mohammaden T. F., El-Shahat M. Ramadan, Lkhawaga M. M., Rez M. M.** Fungi Influence in the Bio-removal of Chromium Ions from Chemical Laboratories Wastewater // Current Science International, 2020. Volume : 09, Issue 02. Pages: 295-311

13. **Kupka D., Kupsáková I.** Iron (II) oxidation kinetics in *Thiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metals // Process Metallurgy, Elsevier, 1999, Volume 9, Pages 387-396

14. **Leduc L. G., Ferroni G. D., Trevors J. T.** Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans* // World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1997. 13(4), 453-455.

15. **Kvartenko A., Prysiashniuk I.** Prediction of the process of biological deferrization of underground water in a bioreactor // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2019, № 10 (101), P. 14-22

16. **Шестопапов О. В.** Біотехнологічний захист та охорона навколишнього середовища: Навчальний посібник / О. В. Шестопапов, І.

В. Пітак, Т. Б. Новожилова та ін. Харків: «Технологічний центр», 2016. 218 с.

17. **Öztürk A.** Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis* // Journal of Hazardous Materials, Volume 147, Issues 1-2, 2007, Pages 518-523

18. **Priyadarshane M., Das S.** Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1), 104686.

19. **Tiwari M., Jain P., Hariharapura R. C., Narayanan K., Bhat U., Udupa K. N., Rao J. V.** Biosynthesis of copper nanoparticles using copper-resistant *Bacillus cereus*, a soil isolate // Process Biochem., 2016. 51, 1348-1356.

20. **Li G., He D., Qian Y., Guan B., Gao S., Cui Y., Yokoyama K., Wang L.** Fungus-mediated green synthesis of silver nanoparticles using *Aspergillus terreus*. Int. // J. Mol. Sci., 2012. 13, 466-476.

21. **Sawle B. D., Salimath B., Deshpande R., Bedre M. D., Prabhakar B. K., Venkataraman A.** Biosynthesis and stabilization of Au and Au-Ag alloy nanoparticles by fungus *Fusarium semitectum*. // Sci. Technol. Adv. Mater., 2008.9, 035012.

22. **Kimber R. L., Lewis E. A., Parmeggiani F., Smith K., Bagshaw H., Gianolio D., Haigh S. J., Patrick R. A. D., Turner N. J., Lloyd J. R.** Biosynthesis and characterization of copper nanoparticles using *Shewanella oneidensis*: Application for click chemistry // Small 14, 2018

23. **Roa G, Mutharasan F.** Directed metabolic from with high butanol yield and selectivity in continuous cultures of *Clostridium acetobutylicum* // Biotechnol. Lett., 1988, v. 10, P.313-318.

REFERENCES

1. **Yanovich, D. O., & Shvec, T. M. (2017).** Hrom u gidroekosistemah ta jogo vpliv na biotu vodojmu (oglyad) *Gidrobiologicheskij zhurnal*. 53(2). 70-87. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/gbj_2017_53_2_9. [in Ukrainian]
2. **Ministry of Health of Ukraine (2022).** Hygienic standards for water quality of water bodies to meet drinking, household and other needs of the population. Order No. 721 of May 2, 2022. Retrieved from <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22#Text> [in Ukrainian]
3. **Zapolskij, A. K., & Obrazcov, V. V. (1989).** Kompleksna pererobka stichnih vod galvanichnogo virobnictva. Kyiv: Tehnika. [in Ukrainian]

4. **Filipchuk, V. L. (2004).** Treatment of multicomponent metal-containing wastewater from industrial enterprises: [Monograph]. Rivne: UDUVGP. [in Ukrainian]
5. **Hennebel, T., De Gusseme, B., Boon, N., & Verstraete, W. (2009).** Biogenic metals in advanced water treatment. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.11.002>
6. **Sahabi, D. M., Takeda, M., Suzuki, I., & Koizumi, J. (2010).** Comparison of arsenate, lead, and cadmium adsorption onto aged biofilter media. *Journal of Environmental Engineering*, no. 136(5), 493-500. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000184](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000184)
7. **Orlov, V. O., Kvartenko, O. M., Martinov, S. Yu., & Gordiyenko, Yu. I. (2004).** Deironing of groundwater for drinking purposes: Monograph. Rivne: Vidavnychij centr UDUVGP. [in Ukrainian]
8. **Thapa Chhetri R., Suzuki I., Fujita T., Takeda M., Koizumi J., Fujikawa Y., Minami A., Hamasaki T., Sugahara M.** Bacterial Diversity in Biological Filtration System for the Simultaneous Removal of Arsenic, Iron and Manganese from Groundwater // *Journal of Water and Environment Technology*, 2014. 12(2), 135-149. <https://doi.org/10.2965/jwet.2014.135>
9. **Veglió, F., Beolchini, F., & Gasbarro, A. (1997).** Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochem.*, 32(2), 99-105. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(96\)00047-7](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(96)00047-7)
10. **Brady, D., & Duncan, J. R. (1994).** Bioaccumulation of metal-cations by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 41(1), 149-54. <https://doi.org/10.1007/bf00166098>
11. **Ferraz, A. I., Tavares, T., & Teixeira, J. A. (2004).** Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chem Eng J.*, 105(1-2), 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.07.009>
12. **Wessam M. Morsi1, Ghoniemy E. A., Mohammaden T. F., El-Shahat M. Ramadan, Lkhawaga M. M., Rez M. M. (2020).** Fungi Influence in the Bio-removal of Chromium Ions from Chemical Laboratories Wastewater. *Current Science International*. 9(2). 295-311 <https://doi.org/10.36632/csi/2020.9.2.25>
13. **Kupka, D., & Kupsáková, I. (1999).** Iron (II) oxidation kinetics in *Thiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metals, *Process Metallurgy*, 9, 387-396 [https://doi.org/10.1016/s1572-4409\(99\)80039-x](https://doi.org/10.1016/s1572-4409(99)80039-x)
14. **Leduc, L. G., Ferroni, G. D., & Trevors, J. T. (1997).** Resistance to heavy metals in different strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 13 (4), 453-455. <https://doi.org/10.1023/a:1018584402487>
15. **Kvartenko, A., & Prysiashniuk, I. (2019).** Prediction of the process of biological deferrization of underground water in a bioreactor. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5(10(101)), 14-22 <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.177537>
16. **Shestopalov, O. V., Pitak, I. V., & Novozhilova, T. B. (2016).** *Biotehnologichnij zahist ta ohorona navkolishnogo seredovisha: Navchalnij posibnik* Kharkiv: Tehnologichnij centr. [in Ukrainian]
17. **Öztürk, A. (2007).** Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Journal of Hazardous Materials, Volume 147* (1-2), 518-523, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.047>
18. **Priyadarshane, M., & Das, S. (2020).** Bi osorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104686. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104686>
19. **Tiwari, M., Jain, P., Hariharapura, R. C., Narayanan, K., Bhat, U., Udupa, K. N., & Rao, J. V. (2016).** Biosynthesis of copper nanoparticles using copper-resistant *Bacillus cereus*, a soil isolate. *Process Biochem.*, 51(10), 1348-1356. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.008>
20. **Li, G., He, D., Qian, Y., Guan, B., Gao, S., Cui, Y., Yokoyama, K., & Wang, L. (2011).** Fungus-mediated green synthesis of silver nanoparticles using *Aspergillus terreus*. *Int. J. Mol. Sci.*, 13(1), 466-476. <https://doi.org/10.3390/ijms13010466>
21. **Sawle, B. D., Salimath, B., Deshpande, R., Bedre, M. D., Prabhakar, B. K., & Venkataraman, A. (2008).** Biosynthesis and stabilization of Au and Au-Ag alloy nanoparticles by fungus *Fusarium semitectum*. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9(3), 035012. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035012>
22. **Kimber, R. L., Lewis, E. A., Parmeggiani, F., Smith, K., Bagshaw, H., Gianolio, D., Haigh, S. J., Patrick, R. A. D., Turner, N. J., & Lloyd, J. R. (2018).** Biosynthesis and characterization of copper

nanoparticles using *Shewanella oneidensis*: Application for click chemistry. *Small* 14(10). Portico. <https://doi.org/10.1002/sml.201703145>
23. Roa, G, & Mutharasan, F. (1988). Directed metabolic from with high butanol yield

and selectivity in continuos cultures of *Clostridium acetobutylium*. *Biotechnol. Lett.*, 10(5), 313-318. <https://doi.org/10.1007/bf01026157>

Removal of heavy metal ions from washing solutions by matrix structures of ferrobacteria

Oleksandr Kvartenko

Because of anthropogenic loading, heavy metal ions (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, etc.) enter natural waters along with insufficiently treated industrial wastewater, vehicle washes, and rainwater - toxic carcinogens characterized by high biochemical activity, ability to migrate and complex. Existing methods of their removal are mainly based on physicochemical and baromembrane methods are quite expensive and difficult to operate. The development of biotechnology allows us to consider bacteria, fungi, yeast as a tool for removing these contaminants from natural waters and washing solutions of electroplating production.

Currently, many genera of bacteria and fungi are known to be capable of removing heavy metal ions from solutions, in particular, microorganisms of the genera *Aeromonas*, *Bacillus thuringiensis*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Thiobacillus ferrooxidans*; мицелії грибів *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*. The paper provides an analytical review of publications on this topic. Known mechanisms of accumulation of heavy metal ions by bacteria and mycelial fungi are described.

The aim of the work is to investigate the possibility of removing Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} ions from washing solutions by matrix structures of ferrobacteria.

The objects of research were aqueous solutions containing Cr^{6+} ions (0.8 mg/dm^3) and washing solutions from the galvanic production workshop. The work presents the research methodology and pilot plant schemes. Matrix structures of ferrobacteria acted as the reagent-precipitant *Gallionella* та *Lepthothrix*.

The possibility of removing Cr (VI) cations adsorbed by matrix structures of bacteria of the genera *Gallionella* and *Lepthothrix* from diluted solutions has been established. The kinetics of Cr^{6+} extraction by matrix structures at different concentrations per unit volume of the studied solution have been studied. It was established that the maximum cleaning effect was achieved at a sediment concentration of 200 mg/dm^3 , the lowest at a concentration of $C = 40 \text{ mg/dm}^3$. The dependences of the cleaning efficiency of galvanic production washing waters from IVM (Cu^{2+} up to 16 mg/dm^3 , Zn^{2+} up to 50 mg/dm^3 , Ni^{2+} up to 1.3 mg/dm^3) on the sediment of matrix structures of ferrobacteria were determined.

It has been established that to remove IVM from washing waters, a stepwise introduction of a precipitating reagent with a dose of 300 mg/dm^3 at each stage should be used. When using fresh ferrobacterial sediment as a precipitating reagent, biominerals, cells, and polymer matrix structures that have a crystalline structure and a large specific surface area take an active part in the adsorption process of heavy metal ions.

Key words: matrix structures of ferrobacteria, heavy metal ions, biosorption, washing water from electroplating production

Стаття надійшла до редакції 02.07.2025