

УДК 57.088.55

С.В. Горобець, О.Ю. Горобець,
О.К. Двойненко, Н.О. Михайленко

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ КУПРУМУ (II) МАГНІТОКЕРОВАНИМ БІОСОРБЕНТОМ ЗА ДОПОМОГОЮ ВИСОКОГРАДІЄНТНИХ ФЕРОМАГНІТНИХ НАСАДОК

Вступ

Забруднення іонами купруму навколишнього середовища є однією з найсерйозніших проблем сучасності. Найбільш забрудненими іонами купруму є стічні води гальванотехнічних та гідролізного виробництв. Існуючі фізико-хімічні методи очищення не завжди забезпечують необхідний ступінь вилучення іонів купруму, а також потребують значних витрат, тому проводиться активний пошук нових ефективних і дешевих способів очищення робочих середовищ.

Останнім часом значне поширення дістали біологічні методи вилучення іонів купруму, що ґрунтуються на властивостях мікроорганізмів акумулювати або сорбувати іони важких металів. Дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* мають значний потенціал в акумуляції широкого діапазону катіонів металів [1], зокрема, це стосується іонів Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} і Zn^{2+} [2, 3]. Використання як сорбенту дріжджів *S.cerevisiae*, що є вторинним продуктом багатьох ферментативних промислових процесів, економічно вигідно і сприяє вирішенню проблеми утилізації відходів мікробіологічного виробництва. (Крім того, *S.cerevisiae* стійкі до впливу іонів важких металів і рН середовища і тому розглядаються як перспективний біосорбент.) Для цього дріжджам надають магнітні властивості приєднанням магнітних нано- або мікрочастинок (магнітних міток) [4]. Отриманий у результаті магнітокерований сорбент (МКС) може бути вилучений з розчину високоградієнтними магнітними сепараторами (ВГМС) [5]. Для ефективного вилучення ВГМС мікро- і нанооб'єктів, як правило, використовуються високоградієнтні феромагнітні насадки (ВГФН). У працях [6, 7] описані способи одержання ВГФН із високою ємністю та ефективністю, елементи яких мають мікронні і субмікронні розміри. На поверхні таких насадок є численні гострі краї (неодно-

рідності), які генерують високоградієнтні магнітні поля і служать центрами захоплення частинок. Насадки одержувались методом контрольованої корозії сталевого дроту, вирощуванням нікелевих дендритів на металевому дроті хімічним паровим осадженням, гідроекструзією – продавлюванням металу крізь фільтри різного профілю під високим тиском і виготовленням високоградієнтних феромагнітних матриць [6, 7].

Постановка задачі

Метою даної статті є ознайомлення з недорогим і простим у здійсненні способом виготовлення ВГФН методом електроосадження нікелю на сталеву сітку, який запропоновано для ефективного вилучення магнітокерованого біосорбенту. Описано також новий метод одержання магнітокерованого біосорбенту (МКС) на основі дріжджів *S.cerevisiae* та проведено дослідження ефективності ВГФН з вилучення біосорбенту після сорбції іонів купруму в зовнішньому магнітному полі.

Методика проведення експерименту

Для одержання магнітокерованого біосорбенту використовувались біомаса дріжджів *S.cerevisiae* і суспензія частинок наномагнетиту. Дріжджі вирощувались на рідкому середовищі Рідера. Накопичення біомаси проводилось у водному шейкері при температурі 28 °С і перемішуванні з частотою 230 об/хв в аеробних умовах. Біомаса в стаціонарній фазі росту відокремлювалась від середовища центрифугуванням при 4000 об/хв протягом 20 хв і тричі відмивалась стерильною дистильованою водою.

Для одержання наномагнетиту використовувався відповідний спосіб [8]. Водний розчин $FeCl_3$ з'єднувався з водним розчином $FeCl_2$ у співвідношенні 2:1, після чого отримана суміш вливалась у розчин аміаку. Наномагнетит вилучався за допомогою постійного магніту, а надосадова рідина видалялась насосом. Для підвищення ступеня дисперсності магнетит оброблявся в диспергаторі марки УЗДН-2Т при робочій частоті 22 кГц протягом 10 хв, а потім стабілізувався перемішуванням із розчином перхлорної кислоти на магнітній мішалці ММЗМ 10 хв із швидкістю 180 об/хв.

Отримані магнітні наномітки приєднувались до дріжджових клітин механічним перемішуванням. Концентрація магнетиту становила 0,1 кг/м³, а клітин дріжджів – $4 \cdot 10^{12}$ кл/м³. Пере-

мішування проводились із швидкістю 180 об/хв. Оптимальний час перемішування був 6 хв.

Для вивчення сорбційної здатності комплексів магнітні наномітки–дріжджова клітина і дріжджових клітин без магнітних міток суспензія дріжджових клітин перемішувалась із розчином, в якому містились іони міді. Початкова концентрація іонів Cu^{2+} – 50 мг/л, рН розчину – 2,5. Дана концентрація іонів міді є найменшою концентрацією, при якій проявляється токсичний вплив міді. Вимірювання проводились при кімнатній температурі через 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 і 60 хв. Визначення концентрації іонів міді проводилось за допомогою спектрофотометра СФ-46.

Розчин міді невеликої концентрації являє собою безбарвну рідину. Методика визначення наявності іонів Cu^{2+} в розчині основана на реакції цього металу з водним розчином аміаку: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в результаті якої розчин має синій відтінок. Довжина хвилі, на якій проводились вимірювання оптичної густини, дорівнювала 590 нм.

При виготовленні ВГФН використовувалась сталевая сітка (сталь Ст3) з розміром комірки 1 мм з дроту діаметром 0,3 мм. Розмір сітки становив 20×30 мм. Підготовка поверхні сітки включала такі технологічні операції, як знежирення, травлення та активація [9].

Для знежирення сталевий сітки використовувалась розчин такого складу: NaOH – 15 г/дм³, Na_2CO_3 – 35 г/дм³, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/дм³, $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ – 2–3 г/дм³ [9]. Знежирення здійснювалось протягом 50 хв при температурі 80 °С залежно від ступеня забруднення. Після знежирення сітка промивалась у воді: спочатку протягом 2 хв при температурі 70 °С, далі 1 хв – при кімнатній температурі.

Метою травлення було видалення з поверхні сталевий сітки окалини, іржі та оксидних плівок, що утворилися під впливом механічної, хімічної і термічної обробки. Травлення сталі проводилось 40 хв у розчині складу HCl – 250 г/дм³, уротропін – 50 г/дм³ [9].

Активація – це операція, що проводиться для видалення найбільш тонких оксидних плівок з поверхні сталі. Здійснювалась вона 15 хв при кімнатній температурі в розчині сульфатної кислоти H_2SO_4 концентрацією 80 г/дм³.

Для покриття сталевий сітки нікелевою плівкою з високим ступенем зчеплення використовувався сульфаміновий електроліт, до складу якого входять $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)$ – 300 г/дм³,

H_3BO_3 – 30 г/дм³, NaCl – 15 г/дм³, OS – 20 моль/дм³–2 г/дм³ та паратолуолсульфамід – 2 г/дм³. Після закінчення нікелювання сітка промивалась водою – спочатку 15 хв при температурі 60 °С, а потім 1 хв – при кімнатній температурі.

Для одержання феромагнітних покриттів із розвиненим рельєфом поверхні нікелевих дендритів використовувався метод електролітичного осадження нікелю. Електрокристалізація дендритів проводилась протягом 20–50 хв у розчині складу $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2,4 г/дм³, H_3BO_3 – 2,0 г/дм³, додецилсульфат натрію – 0,02 г/дм³. Порядок розміщення речовин у розчині вказує на черговість їх розчинення в дистильованій воді при 60 °С. Густина струму при електрокристалізації становила 2,1 А/дм³.

Електролітична комірка являє собою кювету, склеєну з листового 2,5 мм акрилу з розмірами 40×25 мм і висотою 40 мм, в якій було встановлено рамку-розпірку. Анодом служив листовий нікель товщиною 1 мм і розмірами 10×30 мм. Як катод використовувалась сталевая нікельована сітка, на якій росли дендрити. Анод розміщувався горизонтально на дні кювети, потім встановлювалась рамка висотою 20 мм, зверху горизонтально встановлювалась сітка-катод.

Структура поверхні ВГФН, отриманої електрокристалізацією дендритів, досліджувалась на скануючому електронному мікроскопі SEM-103 "Selmi".

Результати і їх обговорення

Для ефективного вилучення магнітокерованих біосорбентів – дріжджів *S.cerevisiae* з магнітними мітками – з робочого середовища за допомогою магнітного сепаратора було розроблено новий метод виготовлення ВГФН, який поміщається в робочому об'ємі сепаратора і затримує на своїй поверхні цільові біооб'єкти. Дослідження з визначення магнітної сприйнятливості магнітокерованих біосорбентів показали, що діапазон, в якому вона змінюється, становить від 10^{-6} до 10^{-2} , що зумовлено нерівномірним розподілом магнітних міток у суспензії дріжджів. Використання більшої кількості магнітних міток є економічно не вигідним. Тому було розроблено новий спосіб виготовлення ВГФН для магнітного сепаратора.

Основною перевагою ВГМС з ВГФН є те, що під впливом порівняно невеликого зовніш-

нього магнітного поля навколо феромагнітних насадок генерується магнітне поле, що має напруженість, яка набагато перевищує напруженість зовнішнього поля, і високий ступінь неоднорідності. Це дає можливість зменшити кількість магнітних міток, необхідну для виготовлення МКС, і, тим самим, знизити вартість процесу очищення робочого середовища [10]. Характерний масштаб зміни магнітного поля у ВГФН зазвичай становить величину, що має порядок найменшого характерного розміру цих насадок. Таким чином, для ефективного проведення магнітокерованої біосорбції ВГФН повинні мати регульовані розміри окремих сорбуючих магнітних елементів, велику кількість неоднорідностей для одержання більших градієнтів поля і невеликий гідродинамічний опір.

При одержанні ВГФН протягом перших 20 хв електроосадження нікелю на дротовій основі сітки спостерігалось формування кластерів правильної сферичної форми (рис. 1, а).

Керування розмірами елементів ВГФН проводилось регулюванням часу електроосадження нікелю на сталеву сітку. Час експозиції було підібрано таким чином, щоб розмір дендритів був порівнянний з розміром цільових об'єктів, в даному випадку біосорбенту – клітинами дріжджів *S.cerevisiae*, які вилучаються з розчину, а розміри мінімальних відгалужень на дендритах – з розмірами наночастинок магнетиту. Згідно з [6, 11], таке співвідношення розмірів забезпечує найвищий ступінь вилучення магнітокерованого біосорбенту з розчину ВГМС.

При збільшенні часу експозиції кластери, що утворилися, витягуються в дендрити голчастої форми. Характерні розміри і щільність (кількість на одиницю площі) дендритів збільшуються із збільшенням часу осаждения нікелю.

Легко помітити, що отримані дендрити мають дуже розгалужену структуру (рис. 1, б). Можна також помітити, що при 50 хв осаждения висота дендритів становить близько 10–50 мкм, а характерний розмір відгалужень – 1–5 мкм, тобто співрозмірний із розмірами дріжджових клітин, характерний розмір яких становить 3–5 мкм (рис. 1, в).

Зазначимо, що нікелеві дендрити, які утворилися на поверхні, при намагнічуванні в зовнішньому магнітному полі також створюють додаткові мікромасштабні неоднорідності магнітного поля, а отже, високоградієнтні близькодуючі сили, які забезпечують ефективне вилучення магнітокерованого біосорбенту з розчину.

Для проведення експериментів з дослідження ефективності сепарації магнітокерованого біосорбенту було виготовлено лабораторний зразок магнітного сепаратора з ВГФН, отримано описаним вище способом.

Попередньо проводилась біосорбція іонів купруму перемішуванням розчину, що містив іони Cu^{2+} (50 мг/л) з магнітокерованим біосорбентом. Після цього суспензія з початковою концентрацією дріжджів *S.cerevisiae* $4 \cdot 10^6$ кл/мл пропускала через ВГФН у зовнішньому постійному магнітному полі напруженістю 3000 Е із швидкістю $1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с. Кількість клітин, які залишилися в розчині після процесу сепарації, визначалась за допомогою камери Тома–Горяєва [12]. Зразки для визначення концентрації клітин відбирались через 5, 10, 20 і 30 хв.

Досліди з ефективності вилучення магнітокерованого біосорбенту з середовища було проведено з двома типами насадок:

1) сталеву нікельовану сіткою з коміркою 1 мм;

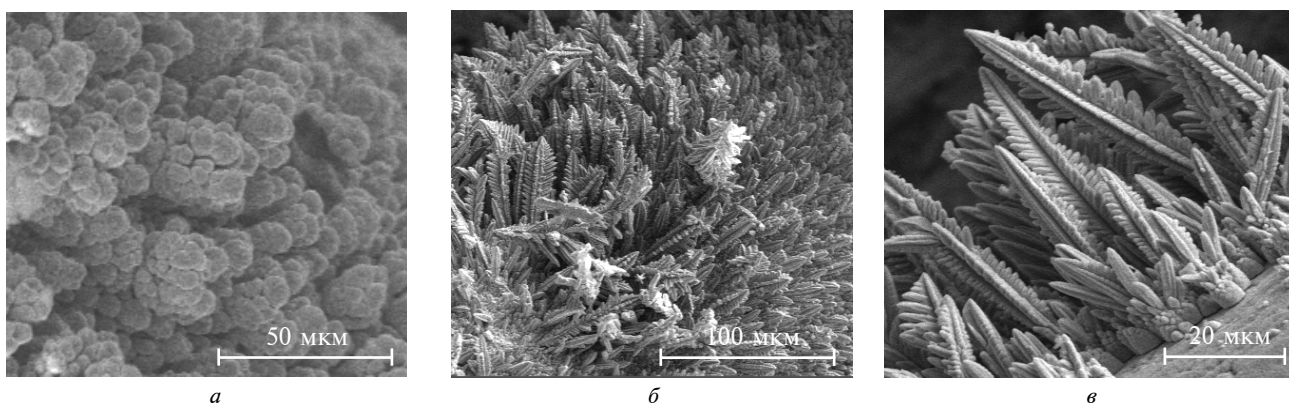


Рис. 1. Електронно-мікроскопічна фотографія ділянки сітки: а – із сферичними нікелевими кластерами; б, в – з дендритною структурою нікелевого покриття (час осаждения – 50 хв)

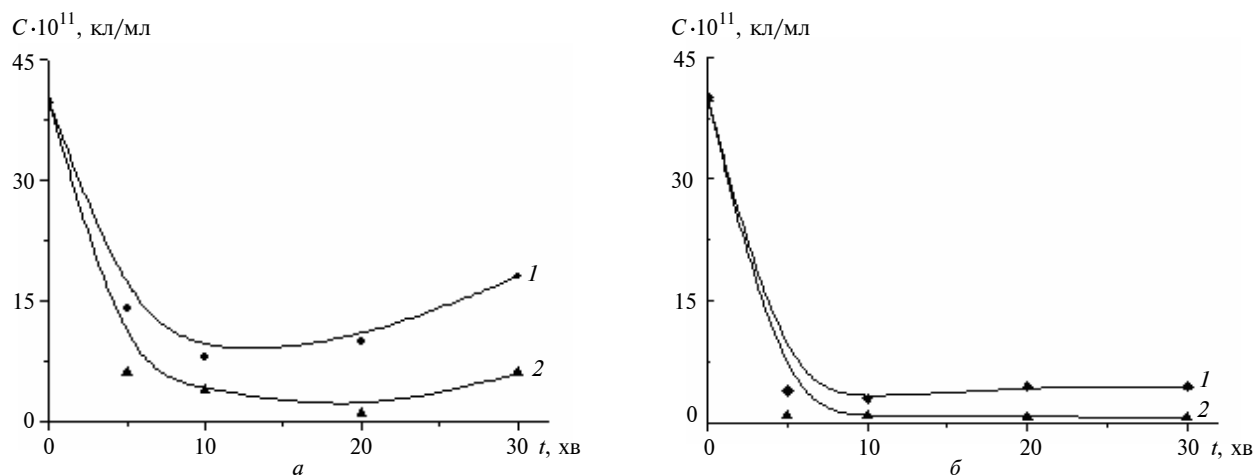


Рис. 2. Залишкова концентрація клітин дріжджів *S.cerevisiae*, які попередньо сорбували іони купруму (II), після сепарації одним (1) і двома (2) шарами насадки: а – без дендритів; б – з дендритами

2) ВГФН, отриманою описаним вище способом на основі сталевий нікельованої сітки з коміркою 1 мм з нікелевими дендритами на ній.

Результати показують, що сепарація одним шаром ВГФН практично неефективна, оскільки кількість клітин в очищеному розчині майже така сама, як і в початковому. Після сепарації двома шарами ВГФН вдалося досягти очищення розчину лише на 50 %, що також є недостатнім.

На рис. 2, а і б наведено часові залежності залишкової концентрації C клітин дріжджів *S.cerevisiae* в суспензії після сепарації одним (1) і двома (2) шарами ВГФН без дендритів та з дендритами, відповідно.

Із графіка на рис. 2, б видно, що середнє значення кількості клітин у розчині після сепарації одним шаром ВГФН з дендритами зменшилося з $4 \cdot 10^6$ кл/мл до $4 \cdot 10^5$ кл/см³, тобто ВГФН вилучала 90 % МКС. Середнє значення кількості клітин у розчині після сепарації двома шарами ВГФН зменшувалося до $0,9 \cdot 10^5$ кл/см³, тобто ВГФН вилучала 98 % МКС.

Результати проведених досліджень показали, що ефективність одного шару ВГФН з дендритами дорівнює ефективності двох шарів бездендритної насадки.

У реальних очисних системах використовуються ВГМС із насадками, з десятками і сотнями шарів. Такі насадки мають високу ємність і забезпечують достатній ступінь очищення робочих середовищ від іонів важких металів. Очищення ВГФН проводяться промиванням зворотним струменем води після відключення магнітного поля (електромагніти) або виведенням магнітної системи із зони насадки (постійні магніти) [14].

Висновки

Ефективне вилучення магнітокерованих біосорбентів із робочого середовища можливе за допомогою дендритних насадок, отриманих методом електроосадження нікелю в зовнішньому магнітному полі, що дає змогу розробити технологічні і дешеві способи одержання високоградієнтних феромагнітних насадок для магнітних сепараторів з характерними розмірами цільових об'єктів і відповідних неоднорідностей структури поверхні ВГФН порядку кількох мікронів. Такі ВГФН мають велику ємність, значну кількість неоднорідностей на одиницю поверхні насадки, високі градієнти магнітного поля при невеликому гідродинамічному опорі і забезпечують вилучення з робочих середовищ цільових об'єктів мікронних і субмікронних розмірів.

Експериментально доведено, що насадки без дендритів ефективні лише на 10–20 %, тоді як за допомогою ВГФН з дендритною структурою очищення робочого розчину досягається на 90–98 %.

У статті показано, що використання магнітокерованих біосорбентів і високоградієнтних магнітних сепараторів дає змогу з високою ефективністю очищати робочі середовища від іонів важких металів.

Результати досліджень використовуються в курсі основи біомедичного застосування високоградієнтної феромагнітної сепарації і планується включити їх до інших курсів, які зараз розробляються. У подальшому дані розробки будуть вдосконалюватися для створення нової конструкції високоградієнтного магнітного фільтра.

С.В. Горобец, О.Ю. Горобец, О.К. Двойненко,
Н.А. Михайленко

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ КУПРУМА
(II) МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМ БИОСОРБЕНТОМ
ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫХ ФЕРРО-
РОМАГНИТНЫХ НАСАДОК

Предложен способ очистки растворов от ионов купрума при помощи высокоградиентных магнитных насадок. Разработан способ изготовления высокоградиентных ферромагнитных насадок с дендритной структурой и исследована их эффективность. Показана разница эффективности очистки растворов при помощи дендритной и бездендритной насадок. Доказана более высокая эффективность дендритной насадки. Показано, что использование магнитоуправляемых биосорбентов и высокоградиентных магнитных сепараторов позволяет с высокой эффективностью до 98 % очищать рабочие среды от ионов купрума.

S.V. Gorobets, O.Yu. Gorobets, O.K. Dvoynenko,
N.O. Mykhailenko

WASTEWATER PURIFICATION FROM CUPRUM
(II) IONS BY MAGNETICALLY OPERATED BIO-
SORBENT USING HIGH-GRADIENT FERROMAG-
NETIC FIELDS

This paper highlights the method of purification from cuprum ions by using high-gradient magnetic fields. We devise the production method of high-gradient ferromagnetic matrices with dendrite structure and study its efficiency. We also show the difference between the efficiency of solutions purification by utilizing dendrite and dendriteless matrices. Crucially, we prove the higher efficiency of the dendrite matrix performance as compared to the dendriteless one. Finally, we demonstrate that the use of magnetically operated biosorbents and high-gradient magnetic separators allows effectively purifying working media from cuprum ions up to 98 %.

1. Wang J., Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review // *Biotechnology Advances*. – 2006. – 24, Issue 5, September–October. – P. 427–451.
2. Winkelmann G., Winge R. Metal ions in fungi // *New York Basel*, 1994. – P. 21–30.
3. Подгорский В.С., Касаткина Т.П., Лозовая О.Г. Дрожжи – биосорбенты тяжелых металлов // *Микробиол. журн.* – 2004. – 66, № 1. – С. 91–103.
4. Patzak M., Dostalek P., Fogarty R. et al. Development of magnetic biosorbents for metal uptake // *Biotechnology Techniques*. – 1997. – 11, N 7. – P. 483–487.
5. Safarik I., Ptackova L., Safarikova M. Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells // *European cells and materials*. – 2002. – 3, Suppl. 2. – P. 52–55.
6. Worl L.A., Padilla D.D., Prenger F.C. et al. High-gradient Magnetic Separation (HGMS) Plays an Important Role in Radioactive Waste Remediation // *The Actinide Research Quarterly. Nuclear Materials Technology Division*. – 1999. – P. 13.
7. Gorobets O.Yu., Gorobets V.Yu., Derecha D.O., Brukva O.V. Nickel electrodeposition under influence of constant homogeneous and high-gradient magnetic field // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – 112 (9). – P. 3373–3375.
8. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // *IEEE Transactions on magnetics*. – 1981. – Mag-17, N 2. – P. 1247–1248.
9. Гальванические покрытия в машиностроении: Справ. в 2 томах / Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – С. 240.
10. Gorobets S.V., Gorobets O.Yu. Optimization of functional parameters of ferromagnetic bead of magnetic filter – lattice of ferromagnetic balls // *Functional Materials*. – 2002. – 9, N 1. – P. 93–96.
11. Горобец С.В., Кучко А.Н. Влияние характерных размеров насадок магнитных фильтров на эффективность коагуляции ферро- и неферромагнитных частиц // *Машиностроитель*. – 1996. – № 4. – С. 21–22.
12. Слюсаренко Т.П. Лабораторный практикум по микробиологии пищевых производств. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 208 с.
13. Gorobets S.V., Gorobets O.Yu., Reshetnyak S.A. Electrolyte vortex flows induced by a steady-state magnetic field in the vicinity of a steel wire used as an accelerator of the chemical reaction rate // *Magneto hydrodynamics*. – 2003. – 39, N 2. – P. 211–214.
14. Сандуляк А.В. Очистка жидкостей в магнитном поле. – Львов: Изд-во Львов. ун-та “Вища шк.”, 1984. – 168 с.