

УДК 628.35

**Л. А. Саблій, д. т. н., проф.; С. В. Кононцев, к. т. н., доц.; М. С. Коренчук;  
Д. С. Колтишева**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ФЕРУМУ ВИЩИМИ ВОДНИМИ РОСЛИНАМИ**

*Під час аеробного біологічного очищення стічних вод картонно-паперової фабрики не забезпечується належне їх очищення від іонів феруму до показників ГДК. Традиційні фізико-хімічні технології пов'язані з використанням дороговартісних невідновних сорбентів, які після очищення утворюють осад, що важко утилізується або не піддається переробці. Перспективною альтернативою є використання вищих водних рослин, зокрема, Ряска малої (*Letna minor*). У сучасних роботах з дослідження процесів вилучення іонів заліза, високий ступінь його вилучення досягається лише через 4 – 5 діб і складає  $80 \pm 5\%$ . Актуальним є завдання скорочення тривалості процесу очищення.*

*Метою цієї роботи є встановлення раціональних параметрів біологічного очищення стічних води картонно-паперової фабрики під час використання методу активного мулу (ХСК, тривалість контакту) та дослідження динаміки видалення іонів феруму в процесі асиміляції ряскою малою (за тривалістю контакту та густиною посадки).*

*Дослідження проводились на стічних водах, зразки яких були відібрані у очисних спорудах картонно-паперової фабрики після первинних відстійників. Активний мул з станції аерації було використано для аеробного очищення стічних вод. Фізичне моделювання проведено в умовах лабораторної установки SBR-реактора. Видалення феруму здійснювалось з використанням ряски малої в процесі доочищення стічних вод. Дослідження динаміки видалення іонів заліза були продовжені з використанням модельних розчинів на основі дистильованої води з внесенням сульфату феруму.*

*Отримані результати демонструють збільшення ефекту видалення іонів феруму при зростанні щільності посадки рослин. Найвища ефективність упродовж першої доби експерименту у 88,5% отримана за щільності посадки близько  $5,8 \text{ г/дм}^2$ , тоді як найменша, – у 49% при щільності посадки близько  $2,9 \text{ г/дм}^2$ . Під час порівняння ефективності очищення стічних вод і модельних розчинів не виявлено суттєвої різниці, отже, присутність забруднень, які зумовлюють показник ХСК в цих умовах не має явно вираженого впливу на процес видалення іонів феруму. Збільшення щільності посадки ряскових суттєво впливає на інтенсивність процесу та може бути використане як механізм скорочення тривалості видалення іонів феруму з води.*

**Ключові слова:** іони феруму, ряскові, ряска мала, стічні води, очищення, кінетика.

### **Вступ**

У зв'язку із зміною технологій виробництва, хімічних матеріалів, які використовуються, асортименту продукції, що випускається, спостерігається зміна якісних і кількісних показників виробничих стічних вод, які призводять до порушення процесів очищення стічних вод, і, як наслідок, невідповідності показників забруднень води санітарним вимогам до скиду у природні водойми. Значну загрозу природним водоймам в господарсько-побутових та промислових стоках несуть біогенні елементи та іони важких металів.

Під час аеробного біологічного очищення стічних вод картонно-паперової фабрики не забезпечується належне їх очищення від іонів феруму, який залишається на рівні  $2 \text{ мг/дм}^3$ , що перевищує ГДК, яке встановлено на рівні  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ . Для вирішення цього питання

необхідно здійснювати доочищення стічних вод. Традиційні фізико-хімічні технології пов'язані з використанням дороговартісних невідновних сорбентів, які після очищення утворюють осад, який важко переробляється або зовсім не піддається переробці. Перспективною альтернативою є використання вищої водної рослинності зокрема, Ряски малої (*Lemna. minor*), яка відома своїми біоремедіаційними властивостями [1].

### Аналіз останніх досліджень

Дослідження з вилучення іонів важких металів за допомогою вищих водних рослин, зокрема ряскових, тривають більше ніж 30 років. Ряска має високий потенціал в очищенні поверхневих вод, доочищенні стічних вод від широкого спектру забруднюючих речовин, таких як сполуки фосфору, нітрогену, фтору, міді, марганцю, миш'яку, кадмію, хрому, нікелю, заліза, що показано у низці досліджень [2, 3, 4, 5]. Відомо, що вона проявляє високу стійкість до органічного забруднення води і подвоює свою масу протягом 5 – 6 діб [6]. Дослідження проводили на модельних розчинах, поверхневих водах водойм, шахтних водах, стічних водах [4, 5]. В сучасних роботах з вилучення іонів важких металів, зокрема заліза, високий ступінь його вилучення досягається лише через 4 – 5 діб і складає  $80 \pm 5\%$  [4]. Однак не було висвітлено вплив щільності посадки ряски на кінетику процесу та ступінь вилучення іонів феруму.

**Метою цієї роботи** є пошук раціональних параметрів біологічного очищення стічних вод картонно-паперової фабрики аеробним активним мулом за показником ХСК та вивчення кінетики процесу вилучення іонів феруму у процесі доочищення за допомогою ряски з визначенням на їх основі раціональної тривалості процесу, густини посадки ряскових.

### Основний матеріал

Установка, в якій проводили дослідження, представляє собою прозору акрилову ємність внутрішнім розміром 220x310x47 мм, габаритним розміром 226x316x50 мм.

Вміст заліза загального визначали спектрофотометричним методом з використанням роданіду амонію за допомогою спектрофотометру ULAB 102. Зважування зразків ряски виконували за допомогою терезів OHAUS Scout Pro SPU123. Дослідження ряски проводили за допомогою мікроскопа марки ULAB XSP-139TP.

Попередні дослідження проводили на стічних водах, проби яких було відібрано на очисній станції для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики після первинних відстійників. Показники складу стічних вод становили: рН 6,55;  $\text{NH}_4^+$  1,2 мг/дм<sup>3</sup>;  $\text{NO}_2^-$  0,038 мг/дм<sup>3</sup>;  $\text{NO}_3^-$  12,1 мг/дм<sup>3</sup>; фосфати 6,5 мг/дм<sup>3</sup>; завислі речовини 200 мг/дм<sup>3</sup>; ХСК 1300 мг/дм<sup>3</sup>; СГ 150 мг/дм<sup>3</sup>; сухий залишок 1017 мг/дм<sup>3</sup> [5]. Для аеробного очищення СВ використовували активний мул, відібраний на Бортницькій станції аерації. Фізичне моделювання здійснювали на дослідній установці типу SBR-реактора. Повний цикл очищення аерація – відстоювання – регенерація становив 1 добу. Тривалість досліду з повторами циклу – 5 діб.

Досліджували тривалість аерації мулової суміші при дозі активного мулу 2,1 г/дм<sup>3</sup>. Після аерації показник ХСК очищених СВ становив 520 – 600 мг/дм<sup>3</sup> за 2 – 6 год аерації. Найбільший ефект очищення – 54% при тривалості 3 год. Період регенерації при цьому становив 17 год (рис. 1). В рамках цих досліджень також визначали концентрацію заліза загального, яка складала 1,98 мг/дм<sup>3</sup>. Після досліджень з біологічного очищення (ХСК 520 мг/дм<sup>3</sup>) проводили наступні дослідження з вилученням заліза загального з води протягом 1 доби з щільністю посадки ряски 20 г/дм<sup>3</sup>. В результаті було отримано зниження концентрації до 0,93 мг/дм<sup>3</sup>, ефект очищення склав 53%.

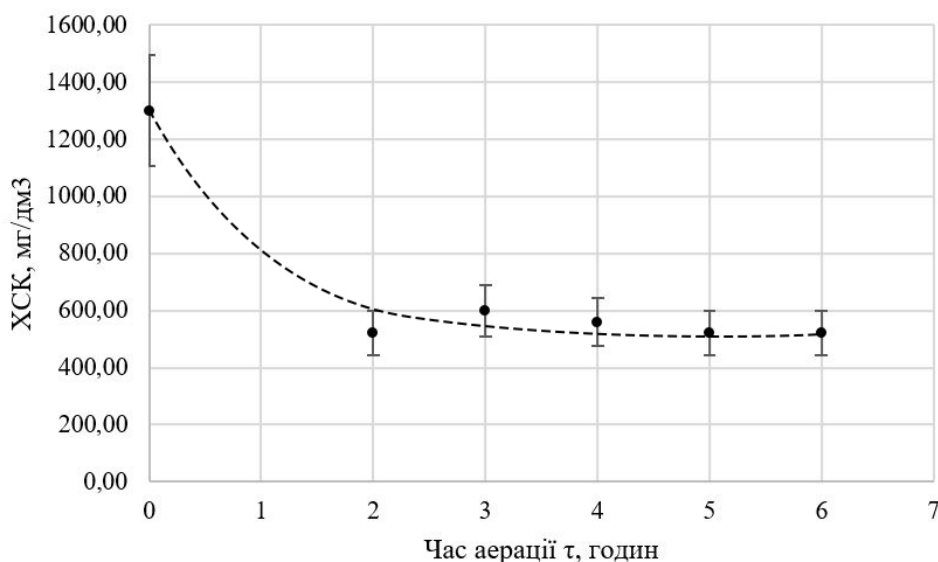


Рис. 1. Кінетика процесу очищення стічної води картоно-паперової фабрики за показником ХСК

Дослідження кінетики процесу були продовжені на модельному розчині, виготовленому з дистильованої води з додаванням залізо-амонійних галунів ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) у концентрації  $17,28 \text{ мг/дм}^3$ , що в розрахунку на іон феруму становить  $2 \text{ мг/дм}^3$ .

Для досліджень відбирали 20, 30 та 40 г вологої маси ряски (щільність посадки  $2,9 \text{ г/дм}^2$ ,  $4,4 \text{ г/дм}^2$  та  $5,8 \text{ г/дм}^2$ , відповідно) та вносили в ємність з  $1 \text{ дм}^3$  модельного розчину. Ємність знаходилась під природнім освітленням в лабораторії, температура повітря коливалась від  $24$  до  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ , рН становило  $7,0 \pm 0,2$ . Проби відбирали до початку обробки, та на 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 та 24 год дослідження і далі аналізували на вміст іонів феруму. Результати представлено на рис. 3. Похибка методу становить  $\pm 0,05 \text{ мг/дм}^3$ .

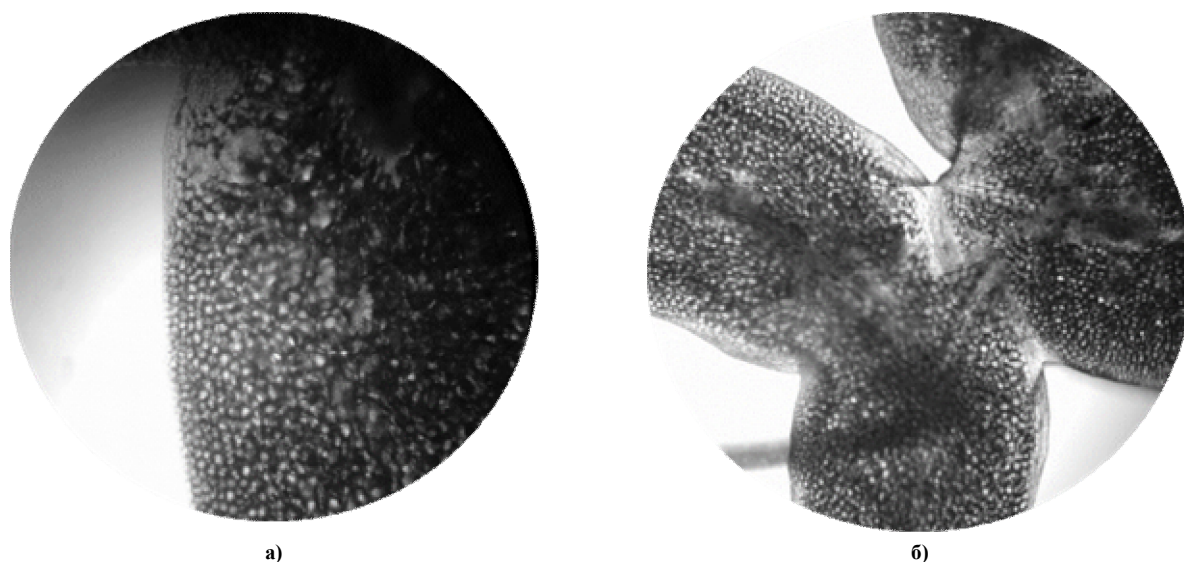


Рис. 2. Вітальна мікроскопія ряски до а) (зліва, збільшення 200x) та після очищення б) (збільшення 100x) модельних розчинів солі  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  з початковою концентрацією  $2 \text{ мг/дм}^3$

Ряску було відібрано з акваріуму. За допомогою методу прижиттєвої мікроскопії досліджували її для виявлення морфологічних змін (рис. 2.).

Порівнюючи зразки ряски до і після дослідження, спостерігалось часткова втрата зеленого забарвлення в окремих листках після модельних розчинів. Також не було помічено

механічних пошкоджень на рослинах. Після проведення досліджень велика кількість клітин стають прозорими, а отже бідними на хлорофіл. Такий вплив, імовірно, зумовлює відсутність іонів  $Mg^{2+}$  у модельному розчині, тобто відбувається хлороз листеців.

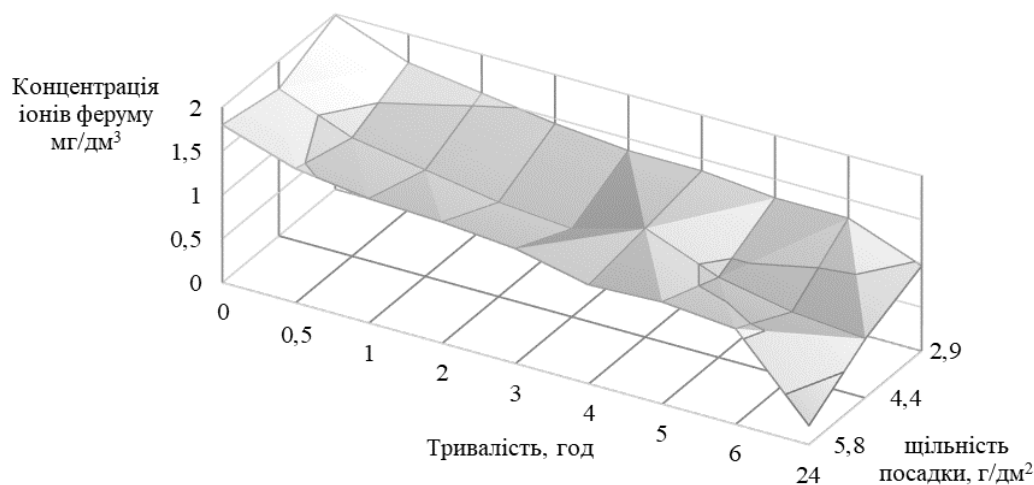


Рис. 3. Динаміка вилучення іонів феруму з модельних розчинів за різної щільності посадки ряски

За отриманими результатами встановлено, що збільшення щільності посадки ряски в певному діапазоні покращує ступінь вилучення феруму з води, так при збільшенні щільності посадки від 2,9 до 5,8 г/дм<sup>2</sup> вологої ряски спостерігається чітка закономірність у зростанні ефекту очищення. З результатів видно, що кінетика процесу очищення за 2,9 та 4,4 г/дм<sup>2</sup> ряски має нелінійний характер, а за 5,8 г/дм<sup>2</sup> ряски має більш лінійний характер, що можна пояснити збільшенням поверхні апопласту, доступної для адсорбції заліза, проте й одночасно сповільненням процесу його вилучення за рахунок зниження концентрації у розчині. Активний білковий транспорт малоімовірний, так як залізо знаходиться у формі  $Fe^{3+}$ , в той час як білковий транспорт характерний для двовалентних металів.

### Висновки

Отримані результати демонструють закономірне збільшення ступеня очищення від іонів феруму при збільшенні щільності посадки ряски. Встановлено, що найкращий ефект видалення іонів феруму становить 88,5% за 24 години очищення за 5,8 г/дм<sup>2</sup> вологої ряски, проте має, ймовірно, лінійний характер. При меншій її кількості відбувається зниження ефекту вилучення сполук заліза. При порівнянні очищення стічних вод і модельного розчину не помічено суттєвої різниці в ефекті очищення, отже присутність забруднень за показником ХСК в цій стічній воді не має явно вираженого впливу на процес вилучення іонів заліза. Збільшення щільності посадки ряскових суттєво впливає на швидкість процесу, та може бути застосоване для скорочення тривалості очищення стічної води.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Phytoremediation potential of lemna minor l. for heavy metals / S. H. Bokhari, I. Ahmad, M. Mahmood-Ul-Hassan [et al.] // International Journal of Phytoremediation. – 2016. – Vol. 18, № 1. – P. 25 – 32.
  2. Uptake of heavy metals, arsenic, and antimony by aquatic plants in the vicinity of ore mining and processing industries / E. Hozhina, A. Khramov, P. Gerasimov [et al.] // Journal of Geochemical Exploration. – 2001. – Vol. 74, №. 1. – P. 153 – 162.
  3. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted waterbody restoration by duckweed (lemna minor) / W. Hou, X. Chen, G. Song [et al.] // Plant Physiology and Biochemistry. – 2007. – Vol. 45, № 1. – P. 62 – 69.
- Наукові праці ВНТУ, 2018, № 2

4. Miretzky P. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (buenos aires, argentina) / P. Miretzky, A. Saralegui, A. F. Cirelli // Chemosphere. – 2004. – Vol. 57, № 8. – P. 997 – 1005.
5. Bioremediation of an iron-rich mine effluent by lemna minor / S. Teixeira, M. N. Vieira, J. E. Marques [et al.] // International Journal of Phytoremediation. – 2014. – Vol. 16, № 12. – P. 1228 – 1240.
6. Адаптація ряскових ряскових (lemnoideae) до умов органічного забруднення води / С. В. Кононцев, Ю. Р. Гроховська, Л. А. Саблій [та ін.] // Вісник Хмельницького національного університету. – 2018. – Vol. 259, № 2. – P. 141 – 145.
7. Саблій Л. А. Встановлення раціональних параметрів процесів біологічного очищення стічних вод картонно-паперової фабрики / Л. А. Саблій, М. С. Коренчук // Матер. XII Всеукр. наук.-практ. конф. «Біотехнологія XXI ст.», присвяч. 100-річчю з дня народж. Артура Корнберга (м. Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, 20 квіт., 2018 р.). – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – С. 111.

Стаття надійшла до редакції 06.04.2018 р.

Стаття пройшла рецензування 18.04.2018 р.

**Саблій Лариса Андріївна** – д. т. н., професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Кононцев Сергій Вікторович** – к. т. н., доцент кафедри водних біоресурсів.

Національний університет водного господарства та природокористування.

**Коренчук Микола Сергійович** – аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Колтишева Діна Сергіївна** – студентка кафедри екобіотехнології та біоенергетики.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».