

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОВАЛЬОВ ОЛЕКСІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 57.05; 577.32 :537.662; 616-004.6

ДИСЕРТАЦІЯ
БІОТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА
ІНШИХ ДОМІШОК СУХИМ МАГНІТОМІЧЕНИМ
БІОСОРБЕНТОМ НА ОСНОВІ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

03.00.20 – біотехнологія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ О.В. Ковальов

Науковий керівник: Горобець Світлана Василівна, д. т. н., проф.

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Ковальов О.В. Біотехнологія вилучення іонів важких металів та інших домішок сухим магнітоміченим біосорбентом на основі *Saccharomyces cerevisiae*. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія. – **Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, м. Київ, 2017.**

Дисертаційна робота присвячена актуальним питанням: встановленню оптимальних біотехнологічних параметрів очистки стічних вод сухим магнітоміченим біосорбентом (ММБС) на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* за рахунок розробки методу магнітомічення біосорбенту, який забезпечує гомогенність та стабільність магнітної сприйнятливості, відсутність кластеризації ММБС, скорочення тривалості сорбції за рахунок використання високоградієнтної магнітної сепарації, тобто вилучення ММБС у швидкісному режимі та підвищення ступеня вилучення іонів важких металів та забруднюючих речовин зі стічних вод.

Магнітомічені дріжджові клітини можуть бути використані в якості біосенсорів та біокатализаторів і застосовуються в мікрофільтрації токсичних речовин, а також в якості ефективних адсорбентів різних видів органічних і неорганічних ксенобіотиків.

В останні роки процес біосорбції став економічною та екологічною альтернативою технології очистки питної води і промислових стічних вод. У зв'язку з цим, було розроблено ряд біосорбентів, які успішно застосовуються для очистки від різних забруднюючих речовин, в тому числі іонів металів,

барвників, фенолів, фтору та лікарських засобів в розчинах (водних чи масляних). Ці матеріали можуть забезпечити основу для зовсім нової технології видалення та відновлення іонів важких металів.

Альтернативою використання сухому ММБС для очистки стічних вод є іонообмінні смоли, вартість яких у 10–15 разів вище, ніж вартість сухого ММБС. Традиційні методи використання біосорбентів в аеротенках, резервуарах та біофільтрах, де потрібна постійна підтримка їх життєдіяльності, – потребують додаткових витрат.

Тому постає перспективне питання дослідження властивостей сухого ММБС, виготовленого у схрещених електричному та магнітному полях, для покращення процесів біосорбції іонів важких металів та інших забруднень та вилученню модифікованих магнітних біосорбентів магнітними фільтрами.

Лабораторні дослідження сорбції іонів Cu^{2+} магнітоміченими дріжджами показали, що сорбційна ємність магнітоміченого біосорбенту, виготовленого за допомогою багатовихрового МГДП, не знижується порівняно з нативними дріжджами. ММБС отримують з застосуванням механічного та багатовихрового МГДП біомаси дріжджів *S. cerevisiae* з магнітними наночастинками (магнітною рідиною).

Було визначено ефективність вилучення іонів Cu^{2+} сухим магнітоміченим біосорбентом на основі дріжджів *S. cerevisiae*, отриманого магнітогідродинамічним перемішуванням у схрещених електричному та магнітному полях. Також був визначений вплив різних концентрацій магнітних наночастинок і дріжджових клітин на магнітну сприйнятливність. Оптимальний вміст магнетиту становить 0,2–0,6 %, біосорбент має максимальну магнітну сприйнятливність і кращу стабільність. Сорбційна здатність сухого ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, по відношенню до іонів міді складає 93–95 %, а для ММБС, виготовленого при механічному перемішуванні, – 60 %. Більша сорбційна ємність спостерігається для сухого магнітоміченого

біосорбенту, отриманого за допомогою магнітогідродинамічного перемішування у схрещених електричному та магнітному полях з концентрацією магнетиту 0,2–0,6 %.

Магнітна сприйнятливість сухого ММБС, отриманого за допомогою МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, у 1,3-1,7 рази вища магнітної сприйнятливості ММБС, виготовленого при механічному перемішуванні. Магнітомічений біосорбент, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, зберігає свою магнітну сприйнятливість у процесі перемішування у межах 2–5 %, тоді як виготовлений при механічному перемішуванні – в межах 29–35 %.

Процес активної і пасивної біосорбції показує, що частина наночастинок магнетиту була прикріплена до поверхні біосорбенту. Це вказує на те, що пасивна і активна сорбція відбувається в процесі взаємодії дріжджових клітин і наночастинок магнетиту. Сухий ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, за відповідних концентрацій магнітних наноміток формує кластери у 3–6 разів менші, ніж сухий ММБС, виготовлений при механічному перемішуванні.

Тому сухий ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, має більшу площу поверхні, а отже більше сайтів зв'язування для іонів важких металів та високу сорбційну ємність.

Сухий ММБС, отриманий за допомогою механічного перемішування, має більш високу ступінь кластеризації та меншу площу поверхні з вільними ділянками зв'язування іонів важких металів і, отже, низьку сорбційну здатність.

Дослідження структури та властивостей сухого ММБС, отриманого різними методами перемішування, дозволять вибрати кращий за властивостями біосорбент. А це, безумовно, ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях.

Ефективність сухого магнітоміченого біосорбенту полягає у тому, що він не кластеризується, має високу сорбційну ємність, ефективність сорбції іонів Cu^{2+} складає 93-95%. Доводить концентрації забруднювачів (ХСК, азот амонійний, нітрити, фосфати, залізо загальне) стічних вод до рівня ГДС.

Дослідження корисне тим, що сухий ММБС, отриманий за допомогою МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, можна вилучити у швидкісному режимі за допомогою магнітної сепарації. Також його можна використати для вилучення важких металів зі стічних вод гальванічних підприємств. Подальші дослідження можуть бути присвячені підвищенню ступеня вилучення іонів міді з розчину.

Він має ряд переваг, які описані вище, у порівнянні з ММБС, виготовленому при механічному перемішуванні. Також перевага сухого ММБС, отриманого за допомогою МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, полягає у зберіганні та транспортуванні. В подальшому рекомендується використовувати сухий ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, в експериментальних дослідженнях для очистки стічних вод гальванічних виробництв, так і господарсько-побутових стічних вод.

Результати даного дослідження можуть бути використані для підбору дози сухого біосорбенту для очистки стічних вод каналізаційно-очисних споруд, де є проблема з очисткою вище перерахованих показників.

Ключові слова: сухий магнітомічений біосорбент, біосорбція, наночастинки магнетиту, механічне перемішування, магнітогідродинамічне перемішування у схрещених електричному та магнітному полях, стічні води.

SUMMARY

Kovalyov, O.V. Biotechnological methods for heavy-metal ions and other contaminants removal using dry magnetic particles labeled biosorbent with *Saccharomyces cerevisiae*. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Technical Sciences by speciality 03.00.20 – biotechnology. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Ministry of Education and Science of Ukraine. Kyiv, 2017.

The thesis addresses the problems of current interest. In particular, it aims to determine the optimal biotechnological parameters of wastewater purification with the use of dry magnetic particles labeled biosorbent (MPLB) with *Saccharomyces cerevisiae* yeast using a newly developed method of biosorbent magnetic particles labeling, which ensures homogeneity and stability of magnetic susceptibility, MPLB non-clustering, and reduction of sorption duration through the use of the high-gradient magnetic separation, i.e. speed-range MPLB removal and maximizing the level of heavy-metal ions and other contaminants removal from wastewater.

Magnetically tagged yeast cells might be used as biosensors and biocatalysts and are used in the microfiltration of toxic substances, as well as effective adsorbents of different types of organic and inorganic xenobiotics.

In recent years, the process of biosorption has become economic and ecological alternative to the technology of purification of drinking water and industrial wastewater. In this regard, a number of biosorbents were developed, which are successfully applied for the cleaning from a variety of pollutants, including ions of metals, dyes, phenols, fluoride and medicines in solutions (aqueous or oil). These materials can provide the basis for an entirely new

technology of removing and restoring the ions of heavy metals.

An alternative to using dry MPLB for wastewater treatment is the ion exchange resin, the price of which is 10–15 times higher than the price of dry MPLB. Traditional methods of using biosorbents in aerotanks, tanks and biofilters, where constant support for their living activity is needed, require additional costs .

Hence a promising question of exploring the properties of dry MPLB manufactured in the crossed electric and magnetic fields to improve the processes of biosorption of heavy metals ions and other contaminants, and the extraction of modified magnetic biosorbents by magnetic filters.

Laboratory study of the sorption of ions Cu^{2+} by magnetically tagged yeast demonstrated that sorption capacity of magnetically tagged biosorbent, prepared with the help of multi-vortex MHDS, does not decrease compared to native yeast . MPLB is obtained with the use of mechanical and multi-vortex MHDS of *S. cerevisiae* yeast biomass with magnetic nanoparticles (magnetic fluid).

We determined the efficiency of extraction of the Cu^{2+} ions by a dry magnetically-controlled biosorbent based on *S. cerevisiae* yeast, obtained by magnetohydrodynamic stirring in the crossed electric and magnetic fields. The influence of different concentrations of magnetic nanoparticles and yeast cells on the magnetic favorability was also revealed. The optimum content of magnetite is 0,2–0,6 %, biosorbent possesses maximum magnetic favorability and better stability. Sorption capacity of dry MPLB, manufactured by the MHDS method in the crossed electric and magnetic fields, in relation to the ions of copper, is 93-95 %, and for the MPLB manufactured at mechanical agitation is 60 %. Larger sorption capacity is observed for dry magnetically-controlled biosorbent, obtained using magnetohydrodynamic stirring in the crossed electric and magnetic fields at magnetite concentration 0,2–0,6 %.

Magnetic favorability of dry MPLB obtained by MHDS in the combined electric and magnetic field is 1,3-1,7 times larger than the magnetic favorability of MPLB manufactured at mechanical agitation. With a regard to this, it was

concluded that MCBS, obtained by using MHDS in the combined electric and magnetic field, possesses more stable magnetic characteristics. Magnetically-controlled biosorbent, manufactured by the MHDS method in the crossed electric and magnetic fields, retains its magnetic favorability in the process of stirring within 2–5 %, while that manufactured at mechanical agitation – with in 29–35 %.

The process of active and passive biosorption demonstrates that a part of the magnetite nanoparticles was attached to the surface of biosorbent. This indicates that the passive and active sorption proceeds during the process of interaction between yeast cells and magnetite nanoparticles. Dry MPLB manufactured by the MHDS method in the crossed electric and magnetic fields, under according concentrations of magnetic nanotags, forms clusters that are 3–6 times smaller than the dry MPLB manufactured at mechanical agitation.

That is why dry MPLB manufactured by the MHDS method in the crossed electric and magnetic fields possesses a larger surface area, therefore, more binding sites for the ions of heavy metals and large sorption capacity.

Dry MPLB, obtained by using mechanical agitation, possesses a larger degree of clustering and a smaller surface area with free binding plots of the ions of heavy metals and, therefore, lower absorption capacity.

Studies of structure and properties of dry MPLB obtained by different methods of stirring will help select biosorbent with the best properties. And it is certainly the MPLB manufactured by the MHDS method in the crossed electric and magnetic fields.

Effectiveness of the dry magnetic particles labeled biosorbent is based on the fact that it does not cluster, has high sorption capacity, sorption effectiveness for Cu^{2+} ions is 93-95%. It also reduces the concentrations of wastewater pollutants (chemical oxygen demand, ammonium nitrogen, nitrites, phosphates, total iron) to the level of maximum permissible discharge.

The study is useful by the fact that the dry MPLB, obtained by using MHDS in the crossed electric and magnetic fields may be removed under rapid mode using

magnetic separation. It might also be applied to remove heavy metals from the wastewater of electroplating enterprises. Further research may be devoted to increasing the degree of extraction of copper ions from the solution.

It has a number of advantages, which are described above, in comparison with the MPLB, manufactured with mechanical agitation. An advantage of dry MPLB, obtained by using MHDS in the crossed electric and magnetic fields, is in the storage and transportation. In future it is recommended to use dry MPLB manufactured by the MHDS method in the crossed electric and magnetic fields in experimental studies for the treatment of wastewater from electroplating enterprises, as well as from household sewage.

The results of this research can be used for dry biosorbent dose-ranging necessary for purification of wastewater in sewage treatment plants with complicated regulation of above mentioned factors.

Keywords: dry magnetic particles labeled biosorbent, biosorption, magnetite nanoparticles, mechanical mixing, magnetohydrodynamic mixing in crossed electric and magnetic fields, wastewater.

Список опублікованих праць

1. Gorobets S.V. Fractal dimension and magnetic susceptibility of magnetically labeled biosorbent based on *Saccharomyces cerevisiae* yeast / [S.V. Gorobets, O.Yu. Gorobets, **O.V. Kovalyov**, A.V. Sopina, Yu.M. Chyzh, S.V. Cherepov] // Functional materials. – 2015. – № 2(22). – P. 193-198.
2. Горобець С.В. Ефективність магнітокерованого біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для очищення стічних вод / [С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, Ю.М. Чиж, **О.В. Ковальов**, В.І. Желєва, І.О. Шпетний] // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. –2015. – №3. – С. 1-9.
3. Горобець С.В. Застосування магнітомічених клітин *S.cerevisiae* як біосорбенту на очисних спорудах / [С.В. Горобець, Ю.В. Карпенко, **О.В. Ковальов**, В.В. Олішевський] // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 3. – С. 42-47.
4. Gorobets S. Analysis of effectiveness of magnetically labeled biosorbent obtained throught the mechanical and magnetohydrodynamic stirring / [S. Gorobets, O. Gorobets, Yu. Chyzh, **O. Kovalyov**, V. Perizhok, V. Golub] // EUREKA: Physics and Engineering. – 2016. – №5. – P. 37-43.
5. Gorobets S. Examining the properties of dry magnetically controlled biosorbent, obtained by the method of mechanical and magneto-hydrodynamic agitation / S. Gorobets, O. Gorobets, **O. Kovalyov**, K. Hetmanenko, S. Kovalyova // Eastern-European Jornal of Enterprise Technologies. – 2016. – №6/10 (84). – P. 57-63.
6. Горобець С.В. Практичне використання сухого магнітокерованого біосорбенту в системі очищення господарсько-побутових стічних вод / С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, **О.В. Ковальов**, Ю.В. Шатохіна, С.О. Ковальова // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – 6/3(32). – С.46-51.
7. Шатохіна Ю. В. Дослідження кореляції між показниками стічної води для

- оперативного контролю ХСК і завислих речовин / Ю.В. Шатохіна, **О.В. Ковальов** // Енергетика і автоматика. – 2014. – №2. – С. 50-60.
8. **Ковальов О.В.** Можливі підходи до вирішення проблеми ефективної очистки стічних вод з метою збереження довкілля / **О.В. Ковальов**, О.М. Семака, О.О. Шевченко, І.М. Іванова // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія: «Технічні науки». – 2011. – №2 (49). – С. 247-251.
9. Патент України на корисну модель № 101016, МПК (2006.01) C02F 1/48. Спосіб отримання магнітокерowanego біосорбенту / Горобець С.В., Горобець О.Ю., Чиж Ю.М., **Ковальов О.В.**; Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № u201500909; Заявл. 05.02.2015; Опубл. 25.08.2015, бюл. № 16.
10. Патент України на корисну модель № 114299, МПК (2006.01) C02F 1/48. Спосіб отримання магнітокерowanego біосорбенту / Горобець С.В., Горобець О.Ю., Киричок Л.В., **Ковальов О.В.**; Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № u201607800; Заявл. 15.07.2016; Опубл. 10.03.2017, бюл. № 5.
11. **Ковальов О.В.** Лабораторні дослідження озонування стічних вод / **О.В. Ковальов**, І.М. Іванова // Збірник наукових праць за матеріалами VI міжнародної науково-практичної конференції. – Ч.: ЧДЕГУ, 2010. – С. 158-161.
12. Горобець С.В. Практичне застосування магнітомічених клітин *S. cerevisiae* в якості біосорбенту для отримання сухого магнітокерowanego біосорбенту / С.В. Горобець, Ю.В. Карпенко, **О.В. Ковальов**, А.В. Сопіна // Тези доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції (5 квітня 2012 р., м. Київ) – К.:НТУУ «КПІ», 2012. – С.144.
13. Горобець С.В. Отримання сухого магнітокерowanego біосорбенту на основі хлібопекарських дріжджів для вилучення іонів важких металів з

- водних розчинів / С.В. Горобець, **О.В. Ковальов**, Л.В. Сорокіна, А.В. Сопіна // Збірник тез Міжнародної науково-практичної конференції «Технології очищення води. Технічні, біологічні та екологічні аспекти» (3-5 грудня 2013 р., м. Київ) – К.:НТУУ «КПІ», 2013. – С.70.
14. Горобець С.В. Властивості сухого магнітокерованого сорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для вилучення іонів металів з водних розчинів / С.В. Горобець, **О.В. Ковальов**, Л.В. Сорокіна, А.В. Сопіна // Тези доповідей VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції, присвяченої 200-й річниці з дня народження Т.Г. Шевченка (25 квітня 2014 р., м. Київ) – К.:НТУУ «КПІ», 2014. – С.93-94.
15. Шатохіна Ю.В. Математичне моделювання у процесах очищення стічних вод / Ю.В. Шатохіна, **О.В. Ковальов**, С.М. Лапач // Математичне та імітаційне моделювання систем МОДС 2014: IX міжнародна науково – практична конференція (23-27 червня 2014, м. Київ – с. Жукин). – с. 29-31.
16. Shatohina J. Features of control of wastewater Collection of international scientific papers / J. Shatohina, **O. Kovalyov** // “Ukraine – EU. Modern technology, business and law” Kosice, Slovakia 2015 – P.37-39.
17. Горобець С.В., Чиж Ю.М., **Ковальов О.В.**, Шпетний І.О. Ефективність магнітокерованого біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для очищення стічних вод // «Біотехнологія XXI століття»: тези доповідей IX Всеукраїнської науково-практичної конференції присвяченій 170 річниці від дня народження Іллі Мечникова (Київ, 24 квітня 2015р.). – С. 120-121.
18. Горобець С.В., **Ковальов О.В.**, Чиж Ю.М. Отримання сухого магнітокерованого біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для очищення стічних вод // «Біотехнологія XXI століття»: тези доповідей IX Всеукраїнської науково-практичної конференції присвяченій 170 річниці від дня народження Іллі Мечникова (Київ, 24 квітня 2015р.). – С. 116.

19. Горобець С.В. Стабільність магнітних властивостей магнітокерованого біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* / С.В. Горобець, **О.В.Ковальов**, В.І. Періжок // Біотехнологія XXI століття: Тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції присвяченій 135-й річниці від дня народження Олександра Флемінга (22 квітня 2016р., м. Київ). – К.:НТУУ «КПІ»,2016. – С. 118.
20. **Ковальов О.В.** Дослідження ізотерм сорбції катіонів міді сухим магнітоміченим біосорбентом на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* // Біотехнологія XXI століття: Тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції (Київ, 21 квітня 2017 р.). – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – С. 100.

ЗМІСТ

| | |
|--|-----------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... | 18 |
| ВСТУП..... | 19 |
| РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ЕФЕКТИВНІСТЬ МАГНІТОМІЧЕНОГО БІОСОРБЕНТУ (ММБС) ДЛЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ..... | 26 |
| 1.1 Методи магнітомічення біосорбентів..... | 26 |
| 1.1.1 Метод механічного перемішування клітин дріжджів з магнетитом різної форми (сферичної, голчастої) та отриманих різними методами..... | 28 |
| 1.1.2 Метод механічного перемішування сухих клітин дріжджів з магнетитом..... | 30 |
| 1.1.3 Метод магнітної модифікації клітин дріжджів з використанням магнетиту, який оброблений НВЧ хвилями..... | 31 |
| 1.1.4 Метод вирощування клітин дріжджів на середовищах з додаванням магнетиту..... | 32 |
| 1.1.5 Метод отримання ММБС при магнітогідродинамічному перемішуванні (МГДП) в схрещених електричному та магнітному полях..... | 33 |
| 1.2 Методи сушки біосорбентів | 33 |
| 1.2.1 Промислові методи сушки..... | 34 |
| 1.2.1.1 Сушка в стрічковій сушарці..... | 34 |
| 1.2.1.2 Сушка під вакуумом..... | 34 |
| 1.2.1.3 Сушка методом сублімації..... | 35 |
| 1.2.2 Лабораторні методи сушки..... | 35 |
| 1.2.2.1 Сушка при 45°C..... | 36 |
| 1.2.2.2 Сушка при 80°C..... | 36 |
| 1.2.2.3 Сушка при 100°C..... | 36 |

| | |
|--|-----------|
| | 15 |
| 1.3 Методи подрібнення біосорбентів | 37 |
| 1.4 Ефективність ММБС..... | 39 |
| Висновки до розділу 1..... | 40 |
| РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ | 41 |
| 2.1 Матеріали та засоби вимірювання..... | 41 |
| 2.2 Методи дослідження..... | 48 |
| 2.2.1 Методика отримання магнітної рідини | 48 |
| 2.2.2 Метод отримання сухого ММБС за допомогою механічного перемішування..... | 49 |
| 2.2.3 Метод отримання сухого ММБС при магнітогідродинамічному перемішуванні (МГ ДП) у схрещених електричних та магнітному полях..... | 50 |
| 2.2.4 Методика фотометричного визначення міді..... | 50 |
| 2.2.5 Методика визначення ефективності нативного та сухого ММБС..... | 54 |
| 2.2.6 Методика визначення залишкової кількості іонів міді після проведення біосорбції нативним та сухим біосорбентами..... | 55 |
| 2.2.7 Визначення похибки вимірювання..... | 55 |
| 2.2.8 Методика імітації біосорбції для дослідження стабільності магнітної сприятливості сухого ММБС..... | 58 |
| 2.2.9 Метод визначення магнітної сприятливості сухого магнітоміченого біосорбенту | 59 |
| 2.2.10 Методика вимірювання сорбційної здатності сухого ММБС.. | 59 |
| 2.2.11 Метод визначення швидкості МГ ДП у схрещених електричних та магнітному полях..... | 60 |
| 2.2.12 Методика вимірювання на загальний вміст заліза | 60 |
| 2.2.13 Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера..... | 61 |
| 2.2.14 Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з | |

| | |
|--|-----------|
| | 16 |
| реактивом Гріса..... | 62 |
| 2.2.15 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах..... | 62 |
| 2.2.16 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом..... | 62 |
| 2.2.17 Методика органолептичного визначення запаху води..... | 63 |
| 2.2.18 Метод оптичної мікроскопії..... | 64 |
| 2.2.19 Метод магнітно-силової мікроскопії..... | 65 |
| 2.2.20 Метод атомно-силової мікроскопії (АСМ)..... | 66 |
| Висновки до розділу 2..... | 67 |
| РОЗДІЛ 3 НОВІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СУХОГО ММБС У СХРЕЩЕНИХ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ТА МАГНІТНОМУ ПОЛЯХ... | 68 |
| 3.1 Принципова схема установки для виготовлення ММБС методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях..... | 68 |
| 3.2 Вплив рН, стану електродів та зміни напрямку струму на ефективність переміщування..... | 72 |
| 3.3 Вплив МГДП в схрещеному магнітному та електричному полях на кластеризацію сухого ММБС | 77 |
| Висновки до розділу 3..... | 80 |
| РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ ММБС..... | 81 |
| 4.1 Визначення магнітної сприйнятливості сухого ММБС на основі дріжджів <i>S. cerevisiae</i> , отриманого за різних методів переміщування.. | 81 |
| Висновки до розділу 4..... | 87 |
| РОЗДІЛ 5 СОРБЦІЙНА ЄМНІСТЬ СУХОГО ММБС..... | 88 |
| 5.1 Ефективність нативного магнітоміченого сорбенту при механічному та магнітогідродинамічному перемішуванні в схрещених електричному та магнітному полях..... | 88 |
| 5.2 Визначення сорбційної здатності сухого ММБС..... | 89 |

| | |
|--|------------|
| 5.3 Ефективність сухого ММБС отриманого за механічного перемішування та в схрещених електричному та магнітному полях.... | 93 |
| 5.3.1 Вплив величини електричного та магнітного поля на ефективність сухого ММБС..... | 99 |
| 5.3.2 Вплив рН на ефективність сухого ММБС..... | 100 |
| 5.4 Залежність ефективності сорбції нативного та сухого ММБС від концентрації магнітних наноміток та дисперсності..... | 101 |
| Висновки до розділу 5..... | 109 |
| РОЗДІЛ 6 БІОТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД м.СЛАВУТИЧА (КИЇВСЬКА ОБЛАСТЬ)..... | 110 |
| 6.1 Дослідження ефективності технології очистки стічних вод м. Славутича..... | 110 |
| 6.2 Біотехнологічна схема очистки стічних вод м. Славутича з використанням нового методу магнітомічення сухого ММБС..... | 116 |
| Висновки до розділу 6..... | 124 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ..... | 126 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 128 |
| ДОДАТОК. АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ..... | 142 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

D – дисперсність, m^{-1}

pH – водневий показник

d_v – норматив оперативного контролю відтворюваності

ρ – у пробі води, що аналізується, mg/dm^3

ρ^* – у пробі води, розведеної у r разів, mg/dm^3

ρ^{**} – у пробі води, що аналізується, із введеною добавкою вихідного розчину

V_q – об'єм добавки, cm^3

ρ_q – концентрація добавки, mg/dm^3

V_k – об'єм мірної колби, що використовується для приготування контрольного зразка з добавкою, cm^3

$\rho_{ст}$ – концентрація вихідного розчину міді, з якого відбирається добавка, mg/dm^3

K' – норматив оперативного контролю похибки, %

μ_0 – магнітна постійна, що дорівнює $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м

μ – магнітна проникність середовища в соленоїді

l – довжина соленоїда, м

k – коефіцієнт, який залежить від співвідношення довжини та діаметра витка соленоїда

S – площа перетину соленоїда, m^2

χ – магнітна сприйнятливність зразка біосорбенту

ω – циклічна частота

m_1 – маса одного кластера, кг

R – характерний радіус кластера

ρ – густина сорбенту, g/cm^3

m_0 – маса ММБС в одному об'ємі розчину, кг

Вступ

Актуальність теми. Актуальним напрямком, визначеними Водним кодексом України та Законом України “Про охорону навколишнього природного середовища”, є захист водних ресурсів. Важливими завданнями є зменшення як загального забруднення довкілля, так і забруднення водою недостатньо очищеними стічними водами, поліпшення контролю якості їх очищення [1,2].

Інтенсивний розвиток промисловості, енергетики і транспорту, хімізація сільського господарства призвели до забруднення довкілля великою кількістю хімічних та радіоактивних речовин, тому очищення стічних вод від забруднення іонами важких металів, біогенними елементами та є важливою проблемою сучасності. Значну загрозу становлять стічні води, що містять високотоксичні іони важких металів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), біогенні елементи та інші сполуки. В світовій практиці для доочищення стічних вод від широкого спектру забруднюючих речовин використовуються біосорбенти та іонообмінні смоли. Але, так як вартість іонообмінних смол на порядок перевищує вартість біосорбентів, то значна увага приділяється використанню біосорбентів [3]. При цьому мікробна біомаса може утримувати більш значні кількості іонів металів та інших домішок, ніж потрібно для їх метаболізму, що дає перспективу широкого застосування мікроорганізмів у біотехнологічних способах очистки стічних вод від іонів важких металів, біогенних елементів тощо[4].

Наявні нині біологічні способи, що базуються на здатності мікроорганізмів до акумуляції або сорбції іонів важких металів та інших забруднюючих речовин, набувають все більшого розповсюдження. Економічно вигідно використовувати в якості біосорбенту біомасу дріжджів, яка є вторинним продуктом харчових виробництв, що в свою чергу сприяє розв’язанню екологічної проблеми – утилізації відходів виробництва. Відомі біологічні способи потребують подальшого вдосконалення, оскільки мають такі недоліки: значну тривалість процесу, недостатній ступінь очищення,

складність в організації безперервної роботи очисних споруд, тощо. Впровадження магнітомічених біосорбентів для очищення стічних вод обмежується відсутністю методів магнітомічення біосорбенту, які забезпечують гомогенність та стабільність магнітної сприйнятливості, а також відсутність кластеризації магнітоміченого біосорбенту. У зв'язку з цим, дисертаційна робота присвячена актуальним питанням: встановленню оптимальних біотехнологічних параметрів очистки стічних вод сухим магнітоміченим біосорбентом (ММБС) на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* за рахунок розробки методу магнітомічення біосорбенту, який забезпечує гомогенність та стабільність магнітної сприйнятливості, відсутність кластеризації ММБС, скорочення тривалості сорбції за рахунок використання високоградієнтної магнітної сепарації, тобто вилучення ММБС у швидкісному режимі та підвищення ступеня вилучення забруднюючих речовин зі стічних вод [5].

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі біоінформатики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках наступних науково-дослідних робіт:

- «Механізми інтенсифікації процесу сорбції іонів важких металів модифікованим магнітокерованим біосорбентом для очищення стічних вод» НДР 2515-ф (номер державної реєстрації 0112U000957),
- «Механізми інтенсифікації процесу сорбції іонів важких металів сухим магнітокерованим біосорбентом для очищення стічних вод» 2866-ф (номер державної реєстрації 0115U000401).

Дисертант брав участь у виконанні наведених робіт як виконавець.

Мета і задачі роботи. Метою роботи є визначення оптимальних біотехнологічних параметрів очистки стічних вод сухим магнітоміченим

біосорбентом, отриманим способом магнітогідродинамічного перемішування (МГДП) суспензії дріжджів *S. cerevisiae* з магнітними наночастинками в схрещених електричному і магнітному полях.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **задачі**:

- Розробити новий метод отримання сухого ММБС з контрольованою магнітною сприйнятливістю на основі МГДП суспензії біосорбенту з магнітними наночастинками в схрещених електричному та магнітному полях.
- Визначити та порівняти магнітну сприйнятливість сухого ММБС, її стабільність та гомогенність за нового та традиційного методів виготовлення ММБС при різній концентрації магнітних наночастинок в його складі.
- Встановити раціональні параметри (рН робочого розчину, час перемішування, величину зовнішнього магнітного та електричного полів, дисперсність, магнітну сприйнятливість, сорбційну ємність сухим ММБС) за використання сухого ММБС, отриманого з застосуванням нового та традиційного методів виготовлення ММБС.
- Визначити та порівняти ефективність біосорбції сухим ММБС: іонів міді, заліза, ХСК, фосфатів, нітритів, азоту амонійного за нового та традиційного методів виготовлення ММБС.
- Розробити біотехнологічну схему очистки стічних вод з використанням сухого ММБС.

Об'єкт дослідження – біотехнологічні параметри вилучення іонів важких металів та інших домішок сухим магнітоміченим біосорбентом на основі дріжджів *S. cerevisiae*.

Предмет дослідження – закономірності процесу штучного магнітомічення дріжджів *S. cerevisiae* наночастинками магнетиту, процесів біосорбції іонів важких металів сухим магнітоміченим біосорбентом, фізико-

хімічні закономірності сорбції забруднюючих речовин з водних систем сухим магнітоміченим біосорбентом на основі дріжджів *S. cerevisiae*.

Методи дослідження. В експериментах використано фізичні, хімічні, фізико-хімічні та мікробіологічні методи. Фотоколориметрію та титрометрію використано для визначення основних показників забруднення стічних вод (ХСК, залізо загальне, нітрити, фосфати); рН-метрію – для визначення рН розчинів та параметрів процесу магнітомічення; методи мікроскопічного дослідження (оптична мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія (SEM), трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ), магнітосилова мікроскопія (МСМ) – для дослідження розмірів частинок ММБС; радіоспектроскопічний метод, магнітометричний метод – для аналізу отриманого ММБС; метод регресійного аналізу та математичної статистики здійснювали із застосуванням програмного забезпечення (Math lab, Math Cad v.14.0, IMAGEJ, Visual Studio 2015, Excel) та стандартних методик.

Наукова новизна одержаних результатів. В ході виконання дисертаційних досліджень *вперше* одержані наступні результати.

- Розроблено новий метод отримання сухого ММБС зі стабільною магнітною сприйнятливістю та високою сорбційною ємністю на основі дріжджів *S. cerevisiae*, що ґрунтуються на модифікації клітин з використанням МГДП наночастинок магнетиту та клітин дріжджів в схрещених електричному і магнітному полях.
- Встановлено раціональні параметри режиму виготовлення сухого ММБС зі стабільною та гомогенною в процесі біосорбції магнітною сприйнятливістю, а саме: рН робочого розчину, час перемішування, концентрацію магнітних наноміток в складі ММБС, напруженість магнітного поля, напругу між електродами в змішувачі, дисперсність ММБС.

- Показано, що сорбційна ємність сухого ММБС, отриманого за нового методу його виготовлення, в 2 рази вище сорбційної ємності сухого ММБС, отриманого за традиційними методами.
- Показано, що десорбція магнітних наночастинок практично не відбувається в процесі біосорбції іонів важких металів сухим ММБС, виготовленим на основі нового методу.
- Виявлено, що кластеризація ММБС практично відсутня за нового методу його виготовлення в порівнянні з традиційними методами, середній розмір кластеру ММБС містить 1-3 дріжджові клітини (на відміну від декількох десятків – декількох сотен клітин за традиційних методів), тобто збільшення ефективності біосорбції сухим ММБС, виготовленим на основі нового методу, відбувається внаслідок зменшення дисперсності ММБС та відповідно збільшення площі його поверхні.

Практичне значення одержаних результатів Запропоновано раціональні умови отримання сухого магнітоміченого біосорбенту на основі дріжджів *S. cerevisiae* методом магнітогідродинамічного перемішування в схрещених електричному та магнітному полях та використання його в промислових умовах.

Отримано два патенти України на корисну модель.

- Патент України на корисну модель № 101016, МПК (2006.01) C02F 1/48 «Спосіб отримання магнітокерованого біосорбенту» (Опубл. 25.08.2015, бюл. № 16.).
- Патент України на корисну модель № 114299, МПК (2006.01) C02F 1/48 «Спосіб отримання магнітокерованого біосорбенту» (Опубл. 10.03.2017, бюл. № 5.).

Акти впровадження результатів дисертаційної роботи Ковальова Олексія Вікторовича:

- на прикладі стоків КП «УЖКГ» м. Славутич Київська область (акт № 41 від 22.03.2017 р. – Додаток 1);
- зі Славутицьким відділом лабораторних досліджень об'єкту з особливим режимом роботи ДУ «Київський обласний лабораторний Центр МОЗ України» (акт № 36 від 24.03.2017 р. – Додаток 2);
- з Державною екологічною інспекцією в Чернігівській області (акт № 07-04/564 від 31.03.2017 р. – Додаток 3).

В роботі показана доцільність використання сухого ММБС на очисних спорудах м. Славутича, Київська область (Україна) для очистки стічних вод від іонів: заліза, азоту амонійного, нітритів, фосфатів та ХСК.

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі в дисциплінах «Програмні засоби промислової біотехнології» для студентів напряму підготовки 6.051401 – біотехнологія та «Основи використання високоградієнтної магнітної сепарації в біології та медицині» для студентів напряму підготовки 8.05140102 – молекулярна біотехнологія.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом виконано критичний аналіз стану проблеми, визначено завдання роботи, що дозволило обґрунтувати параметри та методи дослідження, узагальнити напрацьовані дані. Особисто здобувачем узагальнено літературні та напрацьовано експериментальні дані, оформлено результати роботи у вигляді статей, патентів на корисну модель, тез доповідей. Планування основних напрямів роботи, аналіз результатів та підготовка публікацій за результатами досліджень виконано за участі наукового керівника д.т.н., проф. Горобець С.В., спільно проведено обговорення результатів дослідження та сформовано висновки.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи оприлюднені на таких наукових конференціях: VI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Біотехнологія XXI століття» (м. Київ, 2012 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Технології

очищення води. Технічні, біологічні та екологічні аспекти» (м. Київ, 2013 р.); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції, присвяченої 200-й річниці з дня народження Т.Г.Шевченка (м. Київ, 2014 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції (м. Київ – с. Жукін, 2014 р.); IX Всеукраїнській науково-практичній конференції присвяченій 170 річниці від дня народження Іллі Мечникова (м. Київ, 2015 р.); Collection of international scientific papers “Ukraine – EU. Modern technology, business and law” (Kosice, Slovakia 2015 р.); X Всеукраїнській науково-практичній конференції присвяченій 135-й річниці від дня народження Олександра Флемінга (м. Київ, 2016 р.); XI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Біотехнологія XXI століття» (м. Київ, 2017 р.).

Публікації. Основні положення дисертації опубліковано у 20 наукових працях: 6 статей у наукових фахових виданнях (у т.ч. 1 стаття у виданнях іноземних країн, 5 статей у вітчизняних журналах, які представлено у міжнародних наукометричних базах даних), 2 статті у інших наукових виданнях, 2 патенти України на корисну модель, 10 тез доповідей на конференціях.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, додатків. Робота викладена на 144 сторінках тексту, містить 39 рисунків та 29 таблиць, додаток на 3 сторінках, список використаних літературних джерел із 130 найменувань.

РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ЕФЕКТИВНІСТЬ МАГНІТОМІЧЕНОГО БІОСОРБЕНТУ (ММБС) ДЛЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Розробка і використання сучасних технологій для очищення промислових і побутових стічних вод для захисту водних ресурсів та зменшення як загального забруднення довкілля, так і забруднення водою недостатньо очищеними стічними водами [1,2]. Як відомо, широко використовуються два основні напрямки очищення: реагентне і біологічне [6-8]. Реагентне очищення передбачає використання коагулянтів, окислювачів, що має певні екологічні недоліки (негативно впливає на активний мул аеротенків, постійне коректування рН процесу та доз реагентів, потрапляння продуктів гідролізу коагулянтів в очищену воду), зокрема, описані в роботі [9-11].

Біологічне очищення широко використовується за допомогою аеротенків, біофільтрів, в яких існують різноманітні види гідробіонтів – ці методи є дешевші і більш екологічними, але викликають складності в контролі процесу (кисневий режим в аеротенку, муловий індекс, доза мулу по масі, доза мулу по об'єму), який містить багато різних видів мікроорганізмів [6, 11, 12].

Останні роки особлива увага приділяється використанню магнітомічених біосорбентів, особливо клітин дріжджів для біосорбції іонів важких металів та інших домішок [3,13,14].

1.1 Методи магнітомічення біосорбентів

Дріжджові клітини не мають достатньої магнітної сприйнятливості [13] для того, щоб ефективно вилучатися з розчину магнітними сепараторами навіть з великою напруженістю зовнішнього магнітного поля сепаратора.

Завдяки тому, що поверхня дріжджових клітин має від'ємний заряд [14-16], який дозволяє їй, завдяки електростатичній взаємодії, захоплювати катіони металів або взагалі дипольні молекули, існує можливість прикріпляти до дріжджових клітин магнітні нанорозмірні частинки-наномагнетит. Такий комплекс отримує нову властивість – магнітокерованість, що дозволяє видаляти такий сорбент з розчину за допомогою технології магнітної сепарації [17-21, 22, 23].

Використання магнітомічених клітин дріжджів для біосорбції іонів важких металів, зокрема міді [24], на модельних розчинах досліджується більше двадцяти років [14, 16, 25, 26, 27, 28].

Магнітні властивості надаються дріжджовим клітинам шляхом прикріплення магнітних нано- або мікрочастинок. [20, 25, 29]. Загальною характеристикою всіх магнітно-модифікованих клітин є їх специфічні взаємодії із зовнішнім магнітним полем [16, 30-32].

Існує низка методів модифікації біосорбентів (бактерій, дріжджів, мікроводоростей, мікрогрибів) для надання їм магнітних властивостей:

1. Метод механічного перемішування нативних клітин дріжджів з магнетитом різної форми (сферичної, голчастої) та отриманих різними методами [33];
2. Метод механічного перемішування сухих клітин дріжджів з магнетитом [25];
3. Метод магнітної модифікації клітин дріжджів з використанням НВЧ для обробки суспензії дріжджів і магнетиту [34];
4. Метод вирощування клітин дріжджів на середовищах з додаванням магнетиту [35];
5. Метод отримання ММБС при магнітогідродинамічному перемішуванні (МГДП) в схрещених електричному та магнітному полях [24, 36] тощо.

1.1.1 Метод механічного перемішування клітин дріжджів з магнетитом різної форми (сферичної, голчастої) та отриманих різними методами

В роботах [33, 37] запропоновано метод механічного перемішування клітин дріжджів з магнетитом в співвідношенні 3:1. Магнітна модифікація клітин дріжджів здійснена за допомогою магнітної рідини. Магнетит, стабілізований хлорною кислотою, змішували з суспензією метанолу та клітинами дріжджів впродовж 1 години. Під час змішування наночастинки магнетиту осідали на поверхнях клітин дріжджів (рис.1.1). Для стабілізації отриманих магнітомічених клітин проводили кип'ятіння упродовж 2 хвилин.

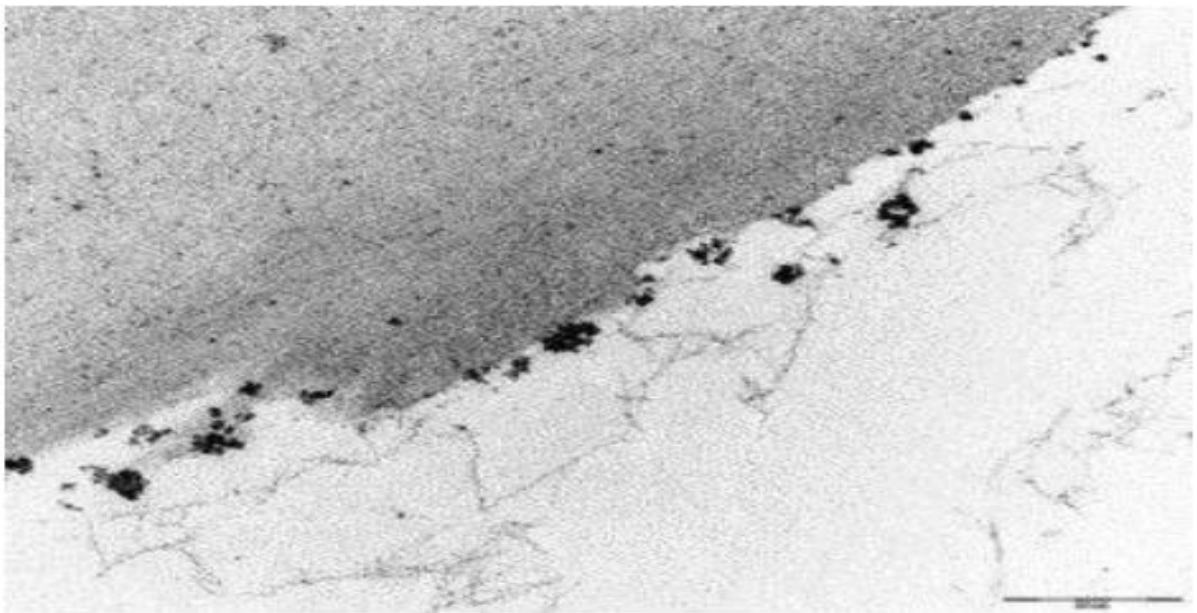


Рис. 1.1 Трансмісійна електронна мікроскопія зображення [33]

Даний сорбент використовувався для сорбції іонів важких металів з водних розчинів. Недолік цього методу – значний час перемішування та висока вартість.

В роботах [29, 36, 38-41] магнітна рідина, стабілізована гідроксидом тетраметиламонія використовувалась для магнітомічення дріжджових клітин

в 0,1М гліцин – NaOH буферному розчині, рН=10,6. Магнітні частинки швидко осідали на поверхні клітини (рис.1.2,1.3). Утворюються агрегати клітин середній розмір яких 20-28 мкм. [29, 38, 42]. Після промивання магнітно-модифіковані клітини використовувались в якості сорбенту іонів важких металів Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} та Al^{3+} . Основний недолік – магнітомічення нерівномірне[43, 44, 45].

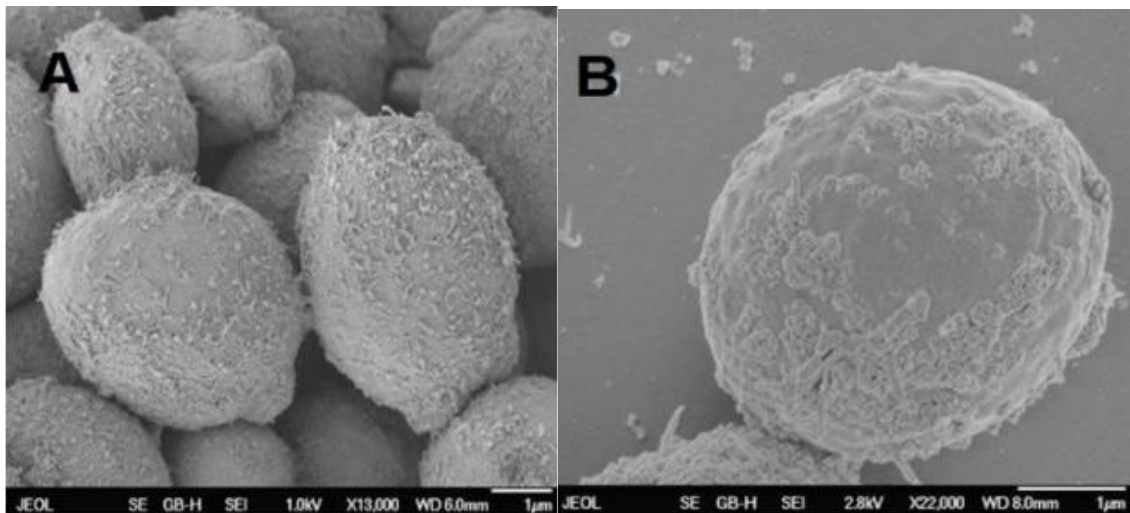
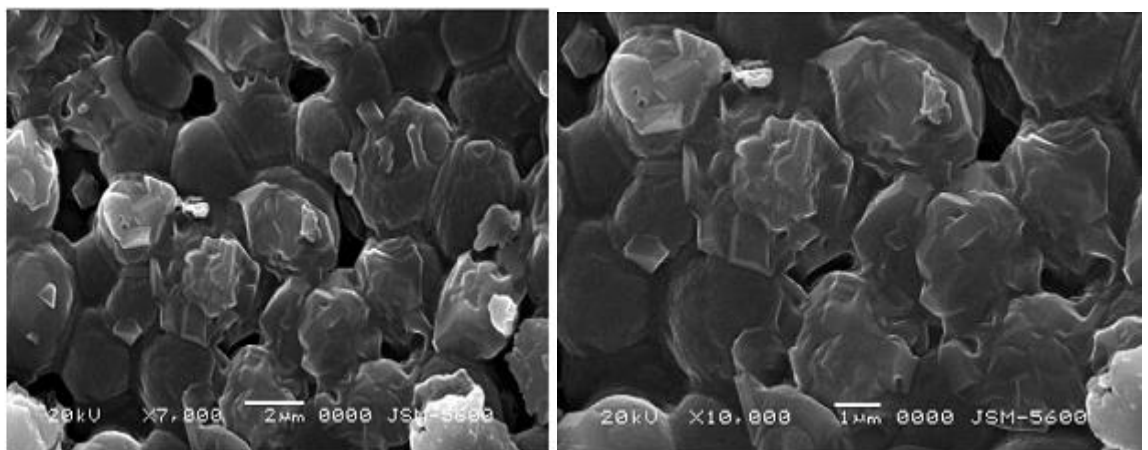


Рис. 1.2 А, В – Скануюча електронна мікроскопія зображення приєднання магнітних наночастинок та їх агрегатів на поверхні клітин *Saccharomyces cerevisiae* (1бар=1мкм) [29]



А

В

Рис. 1.3 А, В – Скануюча електронна мікроскопія зображення магнітно-модифікованих клітин *Saccharomyces cerevisiae* [38]

1.1.2 Метод механічного перемішування сухих клітин дріжджів з магнетитом

Сухі клітини *Kluyveromyces marxianus* (кормові дріжджі) промивали 0,1М оцтової кислоти, для видалення розчинних макромолекул, які можуть спричиняти спонтанне осадження магнітних наночастинок. Після цього додавали магнітну рідину, стабілізовану перхлорною кислотою і механічно перемішували упродовж 1 години. Отримані магнітомічені клітини містили на поверхні як ізольовані магнітні частинки, так і конгломерати частинок близько 5-50 мкм в діаметрі (рис.1.4) [25, 46-48]. Даний сорбент використовувався для сорбції водорозчинних барвників з водних розчинів.

Основний недолік – магнітомічення нерівномірне, тому утворюються як ізольовані частинки так і конгломерати частинок.

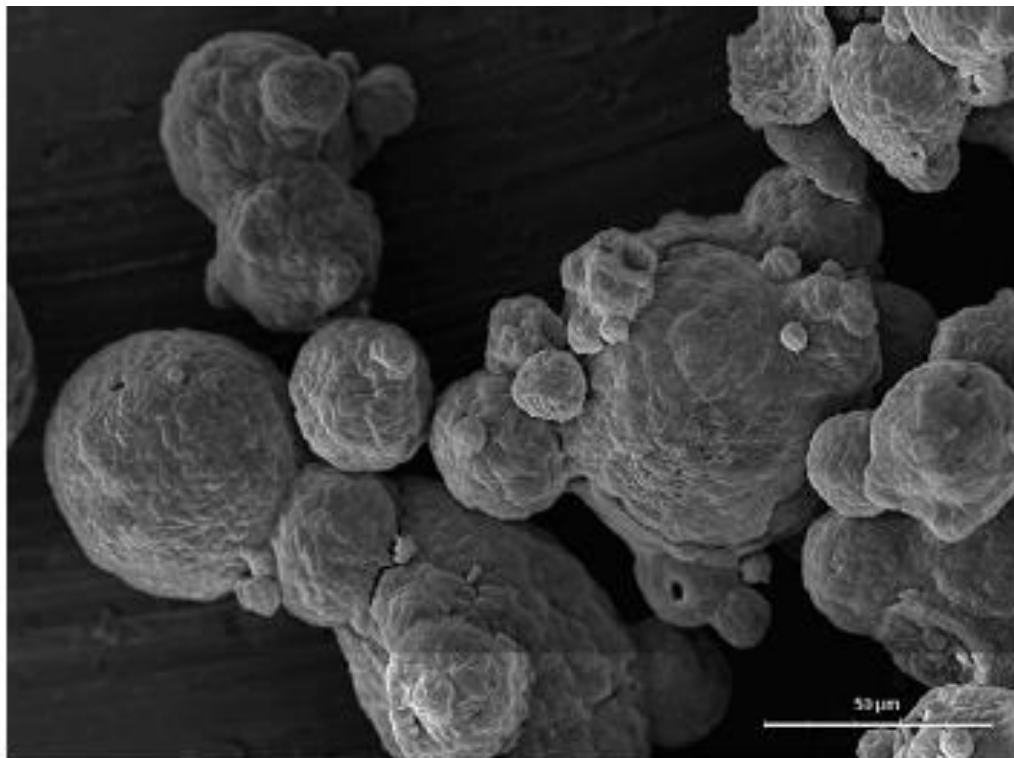
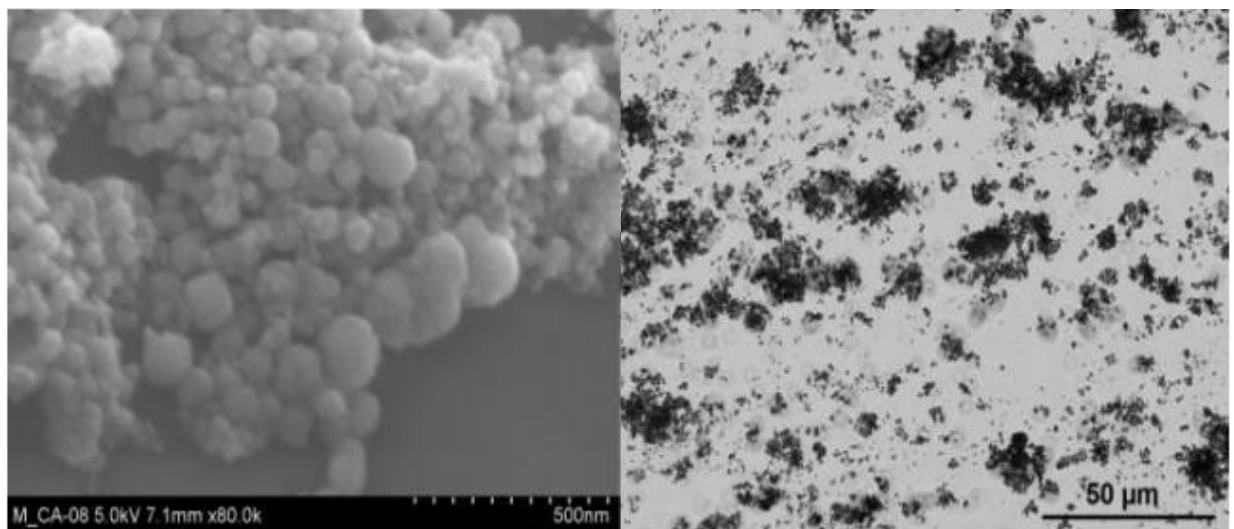


Рис. 1.4 Електронна мікроскопія магнітно-модифікованих клітин [25]

1.1.3 Метод магнітної модифікації клітин дріжджів з використанням магнетиту, який оброблений НВЧ хвилями

В роботах [17, 34] запропонована магнітна модифікація клітин дріжджів з використанням НВЧ синтезованих магнітних нано- і мікрочастинок. Для утворення магнітних мікрочастинок використовувалися вихідні хімічні речовини: гептагідрат сульфату заліза і гідроксид натрію. Після перемішування цих речовин утворювалися гідроксиди заліза. Потім гідроксиди заліза піддавали обробці НВЧ хвилями. В результаті чого утворювався магнетит. Суспензію дріжджів і магнетит змішували, що викликало флокуляцію [17, 34, 49, 50]. При змішуванні магнітних частинок з дріжджовими клітинами *S. cerevisiae* були сформовані агрегати магнітних клітин (рис 1.5, 1.6), близько 5-25 мкм в діаметрі [34]. Частинки магнетиту зв'язувалися з поверхнею *S. cerevisiae* при значення рН, який дорівнює 8,0 [34, 51-54].



А

Б

Рис. 1.5 А – СЕМ зображення магнетиту, що готується за допомогою НВЧ хвиль, Б- оптична мікроскопія цих агрегатів [55]

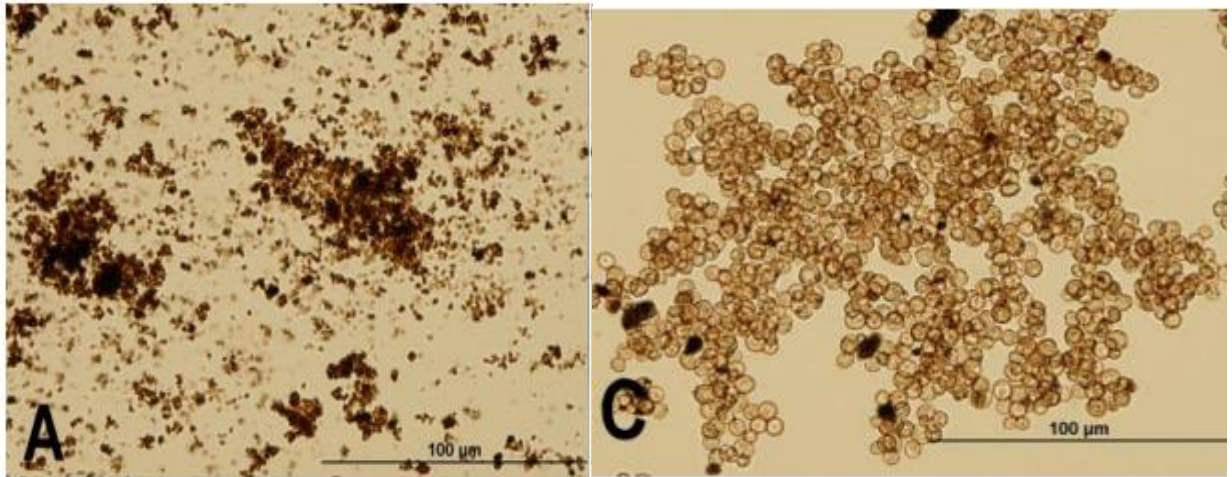


Рис. 1.6 А – оптична мікроскопія магнітних частинок, отриманих за допомогою мікрохвильового синтезу; С (темні точки – сформовані агрегати магнетиту) – оптична мікроскопія магнітно модифікованих клітин дріжджів *S. cerevisiae* [34]

З рис.1.6 видно, що значна кластеризація, максимальний розмір близько 20 мкм. Цей сорбент [34] використовувався для сорбції барвників та іонів важких металів (мідь, кадмій).

Для магнітомічення клітин *S. cerevisiae*, метою їх подальшого використання для сорбції іонів важких металів, переважно, використовувались методи з'єднання клітин або ізольованих клітинних стінок та неспецифічного приєднання магнітних частинок при перемішуванні з магнітною рідиною [21, 26, 56-60].

1.1.4 Метод вирощування клітин дріжджів на середовищах з додаванням магнетиту

Вирощування дріжджів на середовищах з додаванням магнітної рідини, цитрату заліза [35, 61-63] дозволяє накопичувати магнітні наночастки в периплазматичному просторі. Намагнічуваність клітин дріжджів при вирощуванні з тривалентним цитратом заліза. Магнітомічені клітини використовуються для сорбції іонів важких металів: мідь, хром, нікель[64].

1.1.5 Метод отримання ММБС при магнітогідродинамічному перемішуванні (МГДП) в схрещених електричному та магнітному полях

Суть методу полягає в гомогенному магнітоміченні клітин дріжджів *S. cerevisiae* наночастинками магнетиту за допомогою МГДП в схрещених електричному та магнітному полях.

Недоліком цього методу є те, що перемішувачий пристрій для модифікації клітин дріжджів має складну конструкцію та потребує частої заміни феромагнітних насадок [65-67].

Нестабільність роботи перемішувачого пристрою внаслідок відсутності постійного контролю рН та швидкості перемішування, що пов'язано з процесами окислення катоду і аноду в ході роботи перемішувачого пристрою. Необхідність регулярної заміни електродів, яка спричинена електрохімічною взаємодією електродів з робочим розчином [24, 68-71]. Сорбент використовується для видалення іонів важких металів (залізо, мідь) Ефективність очистки від іонів міді складає 82%, сорбційна ємність сорбенту – 25,5 мг/г.

1.2 Методи сушки біосорбентів

Дріжджові клітини відносять до класу мезофілів, тобто для них оптимальними температурами для проходження усіх процесів життєдіяльності є 35-45°C. Температура, при якій починається інактивація дріжджових клітин складає 60-65°C [72, 73, 74].

Для ефективного проведення сушки слід дотримуватися основної умови. Температуру дріжджів слід підтримувати на рівні 30°C. При цьому весь процес відділення та виведення вологи протікає в три стадії:

- I. видалення позаклітинної рідини: на цьому етапі загальна вологість знижується з вихідних 70 до 52%;

- II. видалення вільної внутрішньоклітинної вологи, яка на виході дозволяє отримати дріжджі із залишковим вмістом води 16-18%;
- III. часткове видалення пов'язаної внутрішньоклітинної вологи, що характеризується зниженням вологості до 7-8%. Решта 7-8% хімічно зв'язаної вологи видаленню не підлягають. Потім відбудеться денатурація білків (руйнування структури зі зміною будови і природних властивостей), яка призведе до загибелі клітини [75, 76].

Отримання сухого біосорбенту із заданими характеристиками вимагає відпрацювання оптимального режиму висушування дріжджових клітин, величини кінцевої залишкової вологості висушеної біомаси, а також забезпечення відповідних умов зберігання отриманого сухого біосорбенту.

Для висушування дріжджової біомаси використовуються: I – промислові методи сушки; II – лабораторні методи сушки.

Промислові методи сушки в свою чергу поділяються на: 1.Сушку в стрічковій сушарці; 2.Сушку під вакуумом; 3.Сушку методом сублімації.

1.2.1 Промислові методи сушки

1.2.1.1 Сушка в стрічковій сушарці

Оптимальний режим передбачає наступні характеристики: теплоносії – повітря; температура – 36°C; первісна і кінцева вологість – 41 і 90% відповідно. Рекомендоване навантаження становить приблизно 3,4 кг дріжджів на кожен квадратний метр стрічки [77-80].

1.2.1.2 Сушка під вакуумом

У сушарках від шведської фірми СІА процес зневоднення ведеться в два етапи. Зменшення вологи до 15-22% спочатку проводиться при

атмосферному тиску. Температура повітря тут витримується на рівні 50°C, а тривалість становить 6-7 годин. Подальше досушування матеріалу здійснюється під вакуумом. Готова продукція, минаючи сепаратор, надходить в конвеєр. Дріжджі, висушені таким способом, відрізняються високою стійкістю при зберіганні [81].

1.2.1.3 Сушка методом сублімації

Суть процесу полягає у видаленні вологи за рахунок сублімації льоду із замороженої сировини. Таким чином, метод полягає в послідовних фазових переходах води за схемою: рідина – тверде (лід) – пар. При протіканні зазначених фізичних перетворень структура вихідного матеріалу практично не змінюється. Висушені за даною технологією дріжджі відрізняються високою дисперсністю і пористістю. Сушка дріжджів сублімацією, в порівнянні з тепловими процесами зневоднення, забезпечує цілий набір переваг: пористість; колір; стійкість при зберіганні [76, 81].

Промислові методи сушки є високовартісними та потребують наявності спеціального обладнання.

1.2.2 Лабораторні методи сушки

В лабораторних умовах застосовують висушування до сталої маси. Суть методу полягає в тому, що висушування матеріалу відбувається до тих пір, поки його маса після декількох послідовних її вимірювань не буде залишатись постійною. Досягнення сталої маси свідчить про закінчення процесу сушіння, і за допомогою спеціальних розрахунків можна визначити кількість залишкової вологи у матеріалі, що висушується [72, 82, 83]. Процес проводиться у лабораторних електричних сушильних шафах типу СНОЛ.

За температурними режимами методи сушки поділяються на: сушку при 45°C; сушку при 80°C; сушку при 105°C.

1.2.2.1 Сушка при 45 °C

В роботі [84] вказують, що біосорбент був отриманий з клітин дріжджів *S.cerevisiae* та висушений при 45°C до постійної маси протягом 48 годин (рис. 1.7).

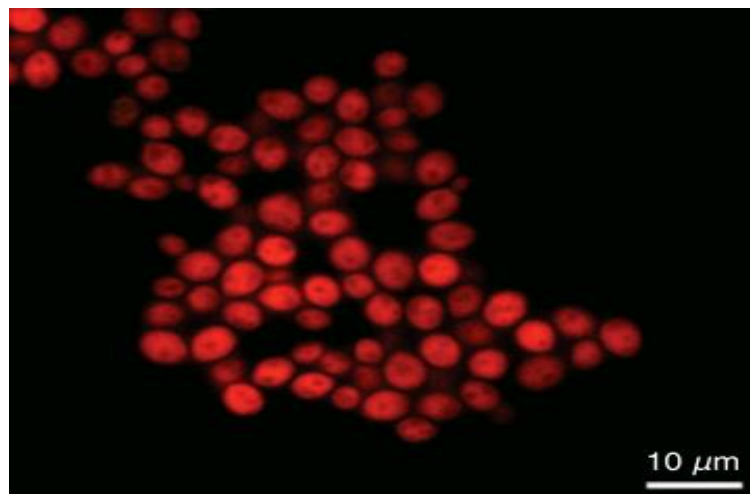


Рис. 1.7. Флуоресцентна мікроскопія клітин дріжджів *S.cerevisiae*, висушених при 45°C (інактивована біомаса) [84]

1.2.2.2 Сушка при 80 °C

У роботі [85] описано процес біосорбції іонів важких металів, зокрема іонів Cd^{2+} , інактивованою біомасою сухих дріжджів *S.cerevisiae*; інактивація біомаси відбувалась шляхом її висушування при 80°C протягом 24 годин.

1.2.2.3 Сушка при 100 °C

У статті [86] наводиться спосіб використання висушеної біомаси дріжджів для біосорбції іонів важких металів зі стічних вод промислових

об'єктів. Режим висушування у даному випадку був обраний такий: 100 °С протягом 24 годин до постійної маси.

Температура, при якій починається інактивація дріжджових клітин складає 60-65 °С. Така температура вважається оптимальною для висушування багатьох мікроорганізмів, але при цьому у сухій біомасі залишається близько 8% вологи. Для висушування до постійної маси використовується температурний режим від 100 °С до 105 °С (для більшості мікроорганізмів), при цьому залишкова волога у сухому матеріалі складає 7-8%, а також відбувається практично повна інактивація мікроорганізмів [87].

В даній роботі проводився лабораторний метод сушіння біосорбенту при температурі 105 °С протягом 3-4 годин до постійної маси в електричній сушильній шафі типу СНОЛ. Цей метод є економічно вигідним (в 6 разів дешевший), оскільки процес скорочується до 3-4 годин, тоді як при висушуванні клітин за температури 100 °С процес проходить упродовж 24 годин [86]. Сушильна шафа в середньому споживає 2 кВт/годину електроенергії [88].

1.3 Методи подрібнення біосорбентів

Після висушування біосорбент потребує подрібнення, оскільки після висушування він має вигляд плівки, яка огинає стінки буюксу для висушування. Подрібнення – процес зменшення розмірів частинок матеріалу шляхом їх руйнування під дією зовнішніх сил, які долають внутрішні сили зчеплення, що пов'язують між собою частинки твердої речовини.

В залежності від розмірів частинок вихідного та подрібненого матеріалу розрізняють класи подрібнення (табл. 1.1) [89].

Відношення розмірів частинок вихідного та подрібненого матеріалу називають ступенем подрібнення.

Таблиця 1.1

Класи подрібнення

| Клас подрібнення | Розмір частинок вихідного матеріалу d_p , мм | Розмір частинок подрібненого матеріалу d_p , мм |
|------------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Здрібнення: | | |
| крупне | 1500-300 | 300-100 |
| середнє | 300-100 | 50-10 |
| мілке | 50-10 | 10-2 |
| Помел: | | |
| тонкий | 10-2 | 2-0,0075 |
| надтонкий | 10-0,0075 | >0,0075 |

Відношення розмірів частинок вихідного та подрібненого матеріалу називають ступенем подрібнення.

Розрізняють лінійну:

$$i_d = \frac{d_n}{d_k} \quad (1.1)$$

та об'ємний ступінь подрібнення:

$$i_v = \frac{V_n}{V_k} \quad (1.2)$$

де d_p , d_k – розміри частинок до та після подрібнення;

V_p , V_k – об'єм частинок до та після подрібнення.

Однією з характеристик матеріалу є питома поверхня, тобто поверхня частинок, яка відноситься до одиниці маси або об'єму матеріалу. В якості умовних показників використовують середній діаметр частинок[90-92].

При подрібненні невеликих кількостей сухого біосорбенту в лабораторних умовах можна застосовувати механічне подрібнення у керамічній ступці з керамічним пестиком для розтирання. В промислових умовах для цього застосовуються млини та інші подрібнювачі сухих

речовин [72]. Клітини біосорбенту гомогенізують в блендері на більш дрібні фрагменти та просіюють через сита певного діаметру[93].

Ситовий аналіз подрібнених матеріалів базується на механічному розділенні частинок за крупністю (розмірами). Матеріал завантажується на сито з вічками відомого розміру і шляхом струшування, постукування, вібрації або іншими способами розділяється на дві частини – залишок і прохід. Якщо просіювати матеріал через кілька різних сит, можна розділити пробу на кілька фракцій. Розміри часток цих фракцій обмежені розмірами отворів в ситах, що використовувалися при виконанні аналізу [89].

Аналізуючи літературні джерела, отримання сухого біосорбенту із заданими характеристиками вимагає відпрацювання оптимального режиму висушування дріжджових клітин, величини кінцевої залишкової вологості висушеної біомаси, а також забезпечення відповідних умов зберігання отриманого сухого біосорбенту.

1.4 Ефективність ММБС

Для успішного вилучення іонів металів із розчинів за допомогою біосорбентів необхідно, щоб останній задовольняв наступним вимогам [94]:

- мікробна біомаса повинна мати високу біосорбційну здатність, біосорбція повинна відбуватися швидко та ефективно;
- рН біосорбційного середовища повинно бути стабільним і не змінюватися під впливом інших компонентів, що входять до складу розчину;
- технологічний процес одержання біосорбенту повинен бути дешевим.

Saccharomyces cerevisiae як біосорбент має ряд переваг [13, 95, 96]:

- їх легко культивувати, вони непримхливі і не потребують дорогих середовищ;

- біомаса *S. cerevisiae*, може бути отримана в якості побічного продукту харчової промисловості;
- *S.cerevisiae* є безпечним біоматеріалом для використання, а значить сорбенти виготовлені з *S.cerevisiae* не будуть викликати занепокоєння для широкого застосування на практиці;
- *S.cerevisiae*, є ідеальним модельним організмом для вивчення механізму біосорбції іонів металів та дослідження взаємодій метал – клітина на молекулярному рівні. Застосування дріжджів як модельних систем є привабливим через наявність повністю розшифрованого геному та легкості здійснення різних генетичних маніпуляцій.

Висновки до розділу 1

На основі аналізу існуючих методів магнітомічення біосорбентів з'ясовано, що при використанні цих методів, відбувається кластеризація, а також спостерігається нерівномірність магнітомічення. Виявлено, що вищеперераховані недоліки характерні при магнітоміченні мікроорганізмів, які використовуються в якості біосорбентів від іонів важких металів, барвників, біогенних елементів, ХСК тощо.

Аналізуючи літературні джерела, актуальними задачами подальших досліджень є отримання сухого ММБС на основі хлібопекарських дріжджів *S. cerevisiae*, який має високу сорбційну ємність та ефективність. З подальшим висушуванням в лабораторних умовах при температурі 105°C протягом 3-4 годин до постійної маси, подрібненням за допомогою електричного млина, просіюванням частинок біосорбенту через стандартні сита, які мають діаметр ячейки, який відповідає 0,1 мм та 1,0 мм, перенесенням в скляні тиглі та зберіганням в ексікаторі.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали та засоби вимірювання

Досліди по отриманню та вивченню властивостей сухого магнітоміченого біосорбенту (ММБС) проводилися в лабораторії кафедри біоінформатики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та в лабораторії хіміко-аналітичного контролю поверхневих та стічних вод м. Славутича (Свідоцтво про атестацію №4 від 12.02.2014 року, термін дії до 12.02.2019 року).

Репрезентативність результатів досліджень забезпечується використанням нормативних методик [97, 98] і атестованих засобів вимірювання [99-101].

Для проведення дослідів по отриманню сухого ММБС, нами використовувалось наступне обладнання та матеріали, які наведені в таблицях: 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5.

Таблиця 2.1

Основне та допоміжне обладнання для досліджень

| Назва та умовне позначення обладнання | Основні характеристики | Номер атестата і дата його видачі | Дата наступної атестації |
|---|--|-------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Електрична шафа сушильна лабораторна SNOL –58/350 | Діапазон робочих температур 50-350 °С | №24 28.02. 2017 р. | 28.02. 2018 р. |
| Холодильник побутовий Дніпро - 2М | Робочий об'єм 160 дм ³ , 4 °С | Проведення атестації не передбачено | |
| Електроплитка „Термія” ЕПЧ 1-1,5/220 | Потужність 1,5 кВт, U =220 В | | |
| Дистилятор електричний ДЭ-4 | Продуктивність 4,0 дм ³ /год | | |
| Дистилятор електричний ДЭ-25 | Продуктивність 25,0 дм ³ /год | | |

Продовження табл. 2.1

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--|-------------------------------------|---|
| Прилад для фракціонування магнітомічених дріжджів | | Проведення атестації не передбачено | |
| Подовжувач електричний | Довжина 20 м, $U = 230 \text{ В}$ | | |
| Дослідний прилад, який створював схрещені магнітне та електричне поля в околі ємності із дослідною рідиною | Напруга електричного поля 0.5 В. Магнітне поле становило 300 мТл | | |
| Баня пісчана | Температура нагрівання до 200 °С | | |
| Шпателі | Скляні, пластмасові та металеві | | |
| Секундомір | Згідно зі стандартами та у відповідності до вимог МВВ | | |
| Мікроскоп біологічний робочий "БИОЛАМ Р-11" | - збільшення від 56 до 1350 -діапазон температур від +10 до +35 °С | | |
| Скануючий зондовий мікроскоп SOLVER PRO ^М | Діапазон вимірювань лінійних параметрів в плоскості XY не менше, 0-90 мкм Діапазон вимірювань лінійних розмірів по осі Z не менше, 0-10 мкм | | |
| Папір фільтрувальний листовий | За ГОСТ 12026-76 | | |
| Ексикатор | За ГОСТ 25336 | | |
| Стакани для зважування | За ГОСТ 25336 | | |

Продовження табл. 2.1

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|-------------------------------------|---|
| Чашки порцелянові | За ГОСТ 9147 | Проведення атестації не передбачено | |
| Ступки та пестики порцелянові | За ГОСТ 9147 | | |
| Комп'ютер | Windows XP 2003 | | |
| Тиглі порцелянові високі | За ГОСТ 29225 | | |
| Лакмусовий папір | Згідно зі стандартами та у відповідності до вимог МВВ | | |
| Лабораторний скляний посуд (колби конічні, стакани, семплер, пластикові носици, скляні палочки, предметні скельця тощо) | Згідно зі стандартами та у відповідності до вимог МВВ | | |

Таблиця 2.2

Наявність та стан робочих місць

| Номер робочого місця | Назва робочого місця (узагальнене призначення) | Вид вимірювань (назва величин, що вимірюються та об'єктів вимірювань) | Номер атестата і дата його видачі | Дата наступної атестації |
|----------------------|--|---|-----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Виконання фотоколориметричних вимірювань | Визначення показників складу і властивостей стічної, зворотної, поверхневої води: залізо, мідь, нітроти, фосфати, азот амонійний. | №1 від 14.06.2016р. | 14.06.2019р. |

Продовження табл. 2.2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--|---|---------------------|--------------|
| 2 | Виконання титрометричних вимірювань | Визначення показників складу і властивостей стічної, зворотної, поверхневої води: ХСК. | №2 від 14.06.2016р. | 14.06.2019р. |
| 3 | Виконання потенціометричних вимірювань | Визначення показників складу і властивостей стічної, зворотної, поверхневої води: рН. | №3 від 14.06.2016р. | 14.06.2019р. |
| 4 | Виконання гравіметричних вимірювань | Визначення показників складу і властивостей стічної, зворотної, поверхневої води: завислі речовини. | №4 від 14.06.2016р. | 14.06.2019р. |
| 6 | Обробка результатів вимірювань | Визначення показників складу і властивостей стічної, зворотної, поверхневої води: залізо, рН, завислі речовини, нітрити мідь, ХСК, фосфати, азот амонійний. | №6 від 14.06.2016р. | 14.06.2019р. |

Таблиця 2.3

Наявність та стан засобів вимірювальної техніки (ЗВТ)

| Назва та умовне позначення ЗВТ | Заводський номер ЗВТ | Основні метрологічні характеристики ЗВТ | Дата наступної повірки ЗВТ |
|---------------------------------|----------------------|--|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ваги аналітичні 2 класу ВЛР-200 | № 819 | Діапазон зважування 0,001-200 г. Похибка зважування мг: до 50 г, $\Delta \pm 0,5$, від 50 до 200 г, $\Delta \pm 0,75$ | 23.12. 2018 р. |

Продовження табл. 2.3

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|------------|---|----------------|
| Набір різновагів 2 класу точності Г – 2-210 | № 6294 | Діапазон зважування 1-100 г | 23.12. 2018 р. |
| Ваги електронні лабораторні АД-600 | № 420 | Діапазон зважування 0,02-600 г Похибка зважування, мг $\Delta \pm 10$. | 23.12. 2018 р. |
| Ваги електронні Radwag AS-60/220/C | № 342325 | Діапазон зважування 0,001-220 г. Похибка зважування мг: до 60 г, $\Delta \pm 0,01$, від 60 до 220 г, $\Delta \pm 0,1$ | 23.12. 2018 р. |
| Спектрофотометр ULAB 102 | HD 1304012 | Діапазон довжини хвилі 325-1000 нм Ширина спектра 4 нм Точність довжини хвилі ± 1 нм Фотометрична точність $\pm 0,5\%T$ Фотометрична повторюваність $\pm 0,3\% T$ Фотометричний діапазон – 0,097-2,5 А, 0-125 %T | 18.03. 2018 р. |
| Іономір I -160MI | № 1110 | Діапазон вимірювань: - в режимі рН від 0 до 14,0 - електродів, які входять в комплект поставки від 0 до 12,0 Основна абсолютна похибка прилада: в режимі вимірювання активності іонів (рН) не перевищує $\pm 0,03$ | 21.03. 2018 р. |
| Іономір I-130 | № 0426 | Діапазон вимірювань перетворювача: - в режимі вимірювання активності іонів одиниць рН (рХ) ± 20 - в режимі відтворювання ЕДС, мВ ± 2000 Межі допустимих значень основної абсолютної похибки перетворювача: - в режимі вимірювання активності іонів одиниць рН (рХ) $\pm 0,01$ - в режимі відтворювання ЕДС, мВ ± 2 | 21.03. 2018 р. |
| Термометр тех.-нічний ТТЖ -М | № 046 | Діапазон вимірювання 0-200 °С Ціна поділки 2 °С | 1 кв. 2020 р. |

Продовження табл. 2.3

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-------|--|-----------------------------------|
| Термометр лабораторний ТЛ-2 | № 373 | Діапазон вимірювання 0-100 °С Ціна поділки 1 °С | 1 кв. 2020 р. |
| Термометр ртутний скляний лабораторний ТЛ-4 | № 388 | Діапазон вимірювання 0-55 °С Ціна поділки 0,1°С | 1 кв. 2020 р. |
| Термометр технічний ТТ | № 017 | Діапазон вимірювання 0-350 °С Ціна поділки 5 °С | 1 кв. 2020 р. |
| - колби ГОСТ 1770-74 | б/н | 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 см ³ | Повірка при випуску з виробництва |
| -циліндри ГОСТ 1770-74 | | 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 см ³ | |
| - піпетки ГОСТ 1770-74 | | 1-2-1, 1-2-2, 2-2-10, 2-2-25, 2-2-50, 2-2-100 | |
| - піпетки ГОСТ 29169-91 | | 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10, 2-1-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-10 | |
| - піпетки ГОСТ 29228-91 | | | |
| - бюретки ГОСТ 29251-91 | | | |

Таблиця 2.4

Наявність та стан стандартних зразків (СЗ), що застосовуються під час проведення вимірювань

| Назва величин або показників, що вимірюються та об'єктів вимірювань | Назва і умовне позначення СЗ | Назва атестованої характеристики | Номінальне значення і похибка атестованої характеристики | Термін придатності СЗ |
|---|---------------------------------|----------------------------------|--|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Градуювання ЗВТ та контроль правильності результатів вимірювань | | | | |
| Концентрація міді у поверхневих, стічних та зворотних водах | СЗ СР іонів міді ДСЗУ 022.47-96 | Масова концентрація іонів міді | 1,00 мг/см ³ , не перевищує 1 % | 02.2018 р. |

Продовження табл. 2.4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---------------------------------------|--|--|--------------|
| Концентрація заліза у поверхневих, стічних та зворотних водах | СЗ СР іонів заліза ДСЗУ 022.38-96 | Масова концентрація іонів заліза | 1,00 мг/см ³ , не перевищує 1 % | 03.2018 р. |
| Градування ЗВТ, контроль правильності результатів вимірювань | Контрольні світофільтри К-1, К-2, К-3 | Оптична густина (на спектрофотометрі ULAB 102) | 0,5-100% не перевищує 0,15% | Без обмежень |
| Градування ЗВТ, контроль правильності результатів вимірювань | Стандарт-титри ГОСТ 8.135-74 | pH-метрія зразкові буферні розчини | 0-12 од. pH | 09.2018 р. |

Таблиця 2.5

Наявність хімічних реактивів, які застосовуються під час проведення дослідів

| № п/п | Назва речовини | Хімічна формула | Класифікація за ГОСТом, ТУ | Термін придатності |
|-------|--|--------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. | Дріжджі пресовані натуральної вологості <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , ПрАТ "Компанія Ензим", (виробник Україна). | - | | до 30 діб |
| 2. | Ортофосфатна кислота | H ₃ PO ₄ | Класифікація Ч, ГОСТ 6552-80 | 14.06.2018 |
| 3. | Нітратна кислота | HNO ₃ | Класифікація ХЧ, ГОСТ 4461-77 | 13.05.2018 |
| 4. | Перхлорна кислота, 60 % розчин | HClO ₄ | Класифікація ХЧ, ТУ 6-09-2878-84 | 12.03.2018 |
| 5. | Хлоридна кислота | HCl | Класифікація Ч, ГОСТ 3118-77 | 11.04.2018 |
| 6. | Гідроксид натрію | NaOH | Класифікація ч.д.а. ГОСТ 2263-79 | 15.05.2018 |

Продовження табл. 2.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----|--------------------------------------|--|-------------------------------------|------------|
| 7. | Кристалогідрат міді (Мідний купорос) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Класифікація Ч, ГОСТ 19347-99 | 13.02.2018 |
| 8. | Сульфат заліза (II), кристалогідрат | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Класифікація Ч, ГОСТ 2463-94 | 11.03.2018 |
| 9. | Хлорид заліза (III) | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Класифікація Ч ГОСТ 11159-86 | 18.04.2018 |
| 10. | Гідроксиламін солянокислий | $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ | Класифікація ЧДА, ГОСТ 5456-79 | 24.02.2018 |
| 11. | Амоніак (аміак), 25% розчин | NH_4OH | Класифікація Ч, ГОСТ 6221-90 | 22.02.2018 |
| 12. | О- Фенантролін | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Класифікація ЧДА Ту 6-09-40-2472-87 | 17.05.2018 |
| 13. | Дистильована вода | H_2O | | - |
| 14. | Графітна стружка | C | | - |

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Методика отримання магнітної рідини

1. Підготувати наважки 2,19 г $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 3,99г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на аналітичних вагах.

2. Підготувати розчини солей, а саме розчинити наважку 3,99г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 25 см³ води, а потім 2,19 г $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 25 см³ води, при цьому FeSO_4 підігріти при постійному перемішуванні при цьому розчин міняє колір.

3. В скляний стаканчик місткістю 100 см³ додати 15 мл (25%) розчину аміаку NH_4OH та помістити в зазор між полюсними наконечниками електромагніту. В розчин аміаку тонкою цівкою при постійному перемішуванні додати суміш солей заліза об'ємом 50 см³. Всю суміш перемішати в електромагнітному полі напруженістю 2000Е впродовж 15 хв. В результаті даної реакції утворюється осад чорного кольору (Fe_3O_4).

4. Вимкнути електромагніт, за відсутності прикладеного магнітного поля помістити на дно стакану постійний магніт у формі паралелепіпеду. Після відстоювання, злити розчин солей з аміаком.

5. 10 см^3 отриманого порошку залити дистильованою водою та перемішати на магнітній мішалці. Через 10 хв. злити воду і повторити процес 12 разів, поки $\text{pH} \approx 7$. Визначити pH за допомогою іономіру.

6. Після промивання до осаду додати 25 мл 2 М розчину перхлорної кислоти, при цьому здійснити перемішування протягом 30 хв. Розчин відстояти та злити перхлорну кислоту, після додати 50 мл дистильованої води та перемішувати протягом 30 хв.

7. Розчин розлити в 4 колби та помістити їх в центрифугу для процесу центрифугування на 5 хв. при 2000 об/хв. Отриманий розчин злити в контейнери [102].

2.2.2 Метод отримання сухого ММБС за допомогою механічного перемішування

При проведенні експериментів використовували дріжджі хлібопекарські пресовані *S. cerevisiae* виробництва ПрАТ «Компанія Ензим», (виробник Україна).

Для приготування магнітоміченого біосорбенту на основі дріжджів *S. cerevisiae* в скляний стаканчик місткістю 200 см^3 додавали 4 г дріжджів, які розчиняли у $99,33 \text{ мл}$ дистильованої води, потім вносили $0,67 \text{ мл}$ магнітної рідини та перемішували за допомогою мішалки з частотою обертів 180 хв^{-1} , при цьому pH розчину становить 5,5, упродовж 10 хвилин. Отримали суспензію дріжджів з концентрацією 100 мг/дм^3 . Цю суспензію відфільтровували через фільтр «біла стрічка» та переносили осад у керамічні термостійкі ступки та висушували в сушильній шафі за температури $105 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3-4 годин до постійної ваги. Отриманий сухий ММБС переносимо

в скляні тиглі та зберігаємо в ексікаторі [103].

2.2.3 Метод отримання сухого ММБС при магнітогідродинамічному перемішуванні (МГДП) у схрещених електричному та магнітному полях

Магнітомічений біосорбент отримували змішуванням дріжджової біомаси *S. cerevisiae* з розчином магнетиту так, щоб відношення маси біосорбенту до маси магнетиту становило 100:1, при цьому концентрація дріжджових клітин дорівнювала 8×10^9 кл/дм³ (100 мг сухих дріжджів на 1 дм³), а концентрація частинок магнетиту у вихідному розчині – 1 мг/дм³. Доводили рН розчину нітратною кислотою до 2,5 та готували модифікований біосорбент у зовнішніх електричному і магнітному полях упродовж 6 хвилин при напруженості магнітного поля 240 кА/м та в інтервалі напруг електричного струму.

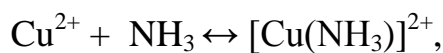
Далі суміш магнітоміченого біосорбенту на основі дріжджів *S. cerevisiae* фракціонували через високоградієнтні феромагнітні насадки в магнітному полі при 3500 Е порціями по 100 мл. Те, що затрималось на насадках у фільтрі, вимивали невеликим об'ємом дистильованої води. Потім отриману суспензію відфільтровували через фільтр «біла стрічка» та переносили осад у керамічні термостійкі чашки та висушували в сушильній шафі за температури 105 °С протягом 3-4 годин до постійної ваги для отримання абсолютно сухої речовини (АСР). Отриманий сухий ММБС переносили в скляні тиглі та зберігали в ексікаторі [103].

2.2.4 Методика фотометричного визначення міді

У водних розчинах іони міді Cu^{2+} утворюють з аміаком комплексні сполуки – аміакати синього кольору, які характеризуються наявністю

максимуму поглинання світла при 590 нм та 670 нм. Тобто, таким чином попередньо перед замірами на спектрофотометрі проводять фотометричну хімічну реакцію утворення комплексних сполук міді з аміаком.

Процес взаємодії іонів міді з аміаком має ступінчастий характер [104]:



Оскільки стійкість комплексів, що утворюються, не відрізняється, то в розчині буде знаходитись суміш декількох аміакатів міді Cu^{2+} , кількісне співвідношення яких залежить від концентрації аміаку, що знаходиться у розчині.

Для визначення концентрації міді Cu^{2+} використовували метод калібрувального графіку [105]. Побудова калібрувального графіку дає можливість з'ясувати зв'язок між змінними X і відгуком Y та визначити одну з величин через іншу без необхідності проведення додаткового експерименту. Суть методу калібрувального графіку: нехай є деяка змінна (властивість) Y , величину якої необхідно встановити. Однак, з ряду обставин (недоступність, тривалість), пряме вимірювання величини $Y(X)$ неможливе або небажане. У той же час можна легко (швидко, дешево) виміряти інші величини: $X = (X_1, X_2, X_3, \dots)$, які пов'язані з шуканою величиною $Y = (Y_1, Y_2, Y_3, \dots)$. Тому знаходять значення залежності $Y(X)$ в усіх можливих точках і будують калібрувальний графік, на якому графічно зображують залежність даних величин [106-108].

Таким чином, калібрувальний графік – графік залежності однієї величини від іншої $Y(X)$, побудований по точках, визначених експериментально, з метою визначення значень величин Y або X у необхідних точках без проведення додаткових експериментів.

Перед його побудовою визначають спектральну характеристику розчину аміакату міді – знімають спектр цієї речовини у видимій області електромагнітних хвиль. Спираючись на отриманий спектр обирають довжину хвилі λ_{\max} (для іонів Cu^{2+} довжина хвилі складає 590 нм і 670 нм), яка відповідає максимальному поглинанню електромагнітних хвиль розчином аміакатів міді Cu^{2+} . Далі будують калібрувальний графік при довжині хвилі λ_{\max} та з його допомогою визначають вміст міді у розчині з невідомою концентрацією міді [106].

Хід роботи:

Приготували по 100 мл розчинів з різною концентрацією іонів міді для побудови калібрувального графіку:

Таблиця 2.6

Залежність концентрації міді від співвідношення об'ємів маточного розчину та дистильованої води

| Концентрація Cu^{2+} , мг/дм ³ | Об'єм маточного розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мл | Об'єм юдистильованої води, мл |
|--|--|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 1000 | 100 | 0 |
| 500 | 50 | 50 |
| 250 | 25 | 75 |
| 200 | 20 | 80 |
| 100 | 10 | 90 |
| 75 | 7,5 | 92,5 |
| 50 | 5 | 95 |
| 40 | 4 | 96 |
| 25 | 2,5 | 97,5 |
| 20 | 2 | 98 |
| 10 | 1 | 99 |
| 5 | 0,5 | 99,5 |
| 0 | 0 | 100 |

До 25 мл кожного з розчинів (або досліджуваної проби) додавали 10 мл розчину аміаку та 15 мл дистильованої води.

Визначали оптичну густину за допомогою спектрофотометру ULAB 102 при довжині хвилі поглинання 590 нм та 670 нм в порівнянні з дистильованою водою. За отриманими даними будували калібрувальний графік, який в подальшому буде використовуватись для визначення концентрації іонів міді Cu^{2+} в пробах. Для кожної проби проводимо вимірювання оптичної густини розчину, що містить іони міді Cu^{2+} при 590 нм та 670 нм.

Градувальний графік має лінійну залежність:

$$Y = A + BX \quad (2.1)$$

де Y – оптична густина,

X – кількість іонів міді Cu^{2+} , мг/дм³,

а коефіцієнти A та B визначені шляхом розрахунків та дорівнюють: $A = 0,030$ та $B = 0,002$.

Для побудови калібрувальної кривої проведено дослідження залежності оптичної густини від концентрації іонів міді в розчині. Результати представлені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7

Залежність оптичної густини від концентрації іонів міді Cu^{2+}

| № п/п | Оптична густина, D | Концентрація іонів міді Cu^{2+} , мг/дм ³ |
|-------|--------------------|---|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0,012 | 5 |
| 3 | 0,032 | 10 |
| 4 | 0,062 | 20 |
| 5 | 0,105 | 40 |
| 6 | 0,139 | 50 |
| 7 | 0,245 | 100 |
| 8 | 0,397 | 200 |

За даними табл. 2.7 побудовано градувальний графік (рис.2.1):

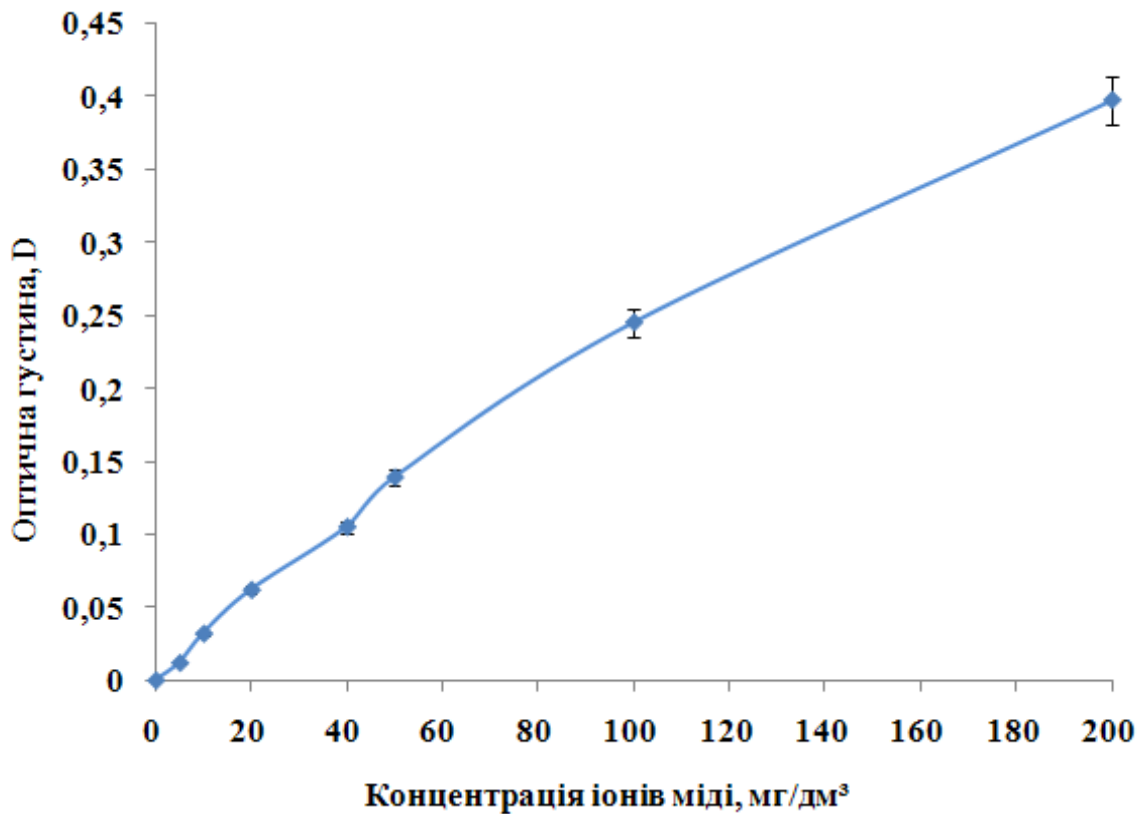


Рис. 2.1 Кінетична залежність оптичної густини від концентрації іонів Cu^{2+}

Отримано градуувальник графік для аналізу сорбційної залежності біосорбенту від концентрації іонів міді.

Далі за допомогою калібрувального графіку проводиться визначення концентрації іонів (мг/дм^3) та розраховується вміст міді (мг) в пробі [106].

2.2.5 Методика визначення ефективності нативного та сухого ММБС

Біосорбцію нативного ММБС проводили при механічному перемішуванні [24] протягом 60 хв. Вихідна концентрація іонів Cu^{2+} складала 50 мг/дм^3 . Концентрація нативного ММБС складала 4 г/дм^3 . Проби відбирали

та пропускали через фільтр (діаметр пор – 10 нм) для видалення магнітомічених дріжджових клітин через кожні 10 хв.

Сухий ММБС подрібнювали за допомогою електричного млина. Потім сухий магнітомічений біосорбент фракціонували за допомогою сит різного діаметра (0,1 мм та 1,0 мм) та перевіряли сорбційну ємність кожної фракції ММБС по відношенню до іонів Cu^{2+} .

Біосорбцію сухого ММБС проводили при механічному перемішуванні [103] розчину протягом 60 хв. Концентрації сухого ММБС складали 0,2; 0,6; 1,0 г/дм³. Початкова концентрація іонів Cu^{2+} – 50 мг/дм³. Кожні 10 хв. відбирали пробу та пропускали через фільтрувальний папір (діаметр пор – 10 нм) для видалення магнітомічених дріжджових клітин.

Потім розраховували ефект очистки від іонів міді. По ефекту очистки розчину від іонів міді робили висновок про ефективність ММБС.

2.2.6 Методика визначення залишкової кількості іонів міді після проведення біосорбції нативним та сухим біосорбентами

Залишкову концентрацію іонів міді Cu^{2+} у розчині після проведення процесу сорбції нативним та сухим магнітоміченими біосорбентами на основі хлібопекарських дріжджів *S. cerevisiae* визначали шляхом оцінки кількості аміачних комплексів у робочому розчині (спектрофотометричний метод визначення). Визначали концентрацію іонів міді по методиці, яка описана в підрозділі 2.2.4.

2.2.7 Визначення похибки вимірювання

При визначенні масової концентрації міді контроль відтворюваності вимірювань проводять за розходженням результатів двох повторних одиничних вимірювань масової концентрації міді у робочій пробі,

ρ_1 і ρ_2 , виконаних різними виконавцями.

Рішення про задовільність відтворюваності приймають, якщо виконується вимога:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_v, \quad (2.2)$$

де d_v – норматив оперативного контролю відтворюваності для двох паралельних одиничних вимірювань та $P = 0,95$, значення якого для діапазону вимірювань від $0,01$ мг/дм³ до $20,0$ мг/дм³ включно становить 41 %.

У разі незадовільних результатів контролю збіжності чи відтворюваності вимірювань вимірювання припиняють, з'ясовують та усувають причини, що призвели до цього.

Контроль похибки вимірювань проводять за результатами вимірювання масової концентрації міді у трьох контрольних зразках, отриманих з однієї проби води, а саме:

ρ – у пробі води, що аналізується, мг/дм³;

ρ^* – у пробі води, розведеної у r разів (r повинно становити не менше, ніж 1,5), мг/дм³;

ρ^{**} – у пробі води, що аналізується, із введеною добавкою вихідного розчину виготовленого з МСО 0523:2003 (ДСЗУ 022.47-96), ρ_q , мг/дм³, що має складати від 50 % до 150 % від масової концентрації міді у пробі води, що аналізується, мг/дм³.

Об'єм добавки розраховують за формулою:

$$V_q = \frac{\rho_q \cdot V_k}{\rho_{ст}}, \quad (2.3)$$

де V_q – об'єм добавки, см³;

ρ_q – концентрація добавки, мг/дм³;

V_k – об'єм мірної колби, що використовується для приготування контрольного зразка з добавкою, см³;

$\rho_{ст}$ – концентрація вихідного розчину міді, з якого відбирається добавка об'ємом V_q , мг/дм³.

Рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$\sqrt{(\rho^{**} - \rho - \rho_q)^2 + (r \cdot \rho^* - \rho)^2} \leq 0,01 \cdot K \cdot \rho, \quad (2.4)$$

де K – норматив оперативного контролю похибки, %.

Значення нормативу оперативного контролю похибки вимірювань, K , за довірчої ймовірності $P = 0,95$ для діапазону масових концентрацій міді від 0,01 мг/дм³ до 50,0 мг/дм³ становить 41 %.

Якщо масова концентрація міді у пробі, що аналізується, не дозволяє виконати розведення або внесення добавки для отримання контрольного зразка, що відповідає встановленому діапазону вимірювань, контроль похибки вимірювань проводять за результатами вимірювання масової концентрації міді у двох відповідних контрольних зразках [109].

Якщо контроль похибки вимірювань проводять лише за добавками, рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$|\rho^{**} - \rho - \rho_q| \leq 0,01 \cdot K' \cdot \rho, \quad (2.5)$$

де K' – норматив оперативного контролю похибки, %.

Якщо контроль похибки вимірювань проводять лише за розведеннями, рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови:

$$|r \cdot \rho^* - \rho| \leq 0,01 \cdot K' \cdot \rho. \quad (2.6)$$

Значення нормативу оперативного контролю похибки вимірювань, K' , за довірчої ймовірності $P = 0,95$ для діапазону масових концентрацій міді від 0,010 мг/дм³ до 50,0 мг/дм³ включно становить 37 %.

У разі незадовільних результатів контролю похибки вимірювань вимірювання припиняють, з'ясовують та усувають причини, що призвели до цього.

Контроль стабільності градуовальної характеристики проводили кожний раз перед початком вимірювань. Під час аналізу великих серій проб контроль стабільності градуовальної характеристики здійснювали після вимірювання кожної десятої проби.

Контроль стабільності градуовальної характеристики здійснюють шляхом вимірювання абсорбції щойно приготовлених градуовальних розчинів з масовою концентрацією міді 0,20 мг/дм³ та 1,0 мг/дм³. Відносне відхилення отриманих масових концентрацій міді від приписаних значень не повинно перевищувати відповідно 4 % та 1 %, у іншому разі градуовальну характеристику встановлюють знову.

Якщо умова стабільності градуовальної характеристики не виконується тільки для одного градуовального розчину, виконують повторне вимірювання цього розчину з метою виключення результату вимірювання, що містить надмірну похибку. Якщо результати повторного вимірювання підтверджують результати першого вимірювання, градуовальну характеристику будують заново.

2.2.8 Методика імітації біосорбції для дослідження стабільності магнітної сприйнятливості сухого ММБС

Після отримання сухого ММБС методом МГДП у схрещених електричному і магнітному полях перевіряли стабільність магнітної сприйнятливості для встановлення оптимального часу перемішування при отриманні сухого ММБС. Для цього здійснювали процес механічного перемішування отриманого сухого ММБС при параметрах системи, які відтворюють (імітують) процес біосорбції іонів важких металів без

додавання іонів міді: рН = 5,5; концентрація біомаси дріжджів – 4 г/дм³; швидкість перемішування – 180 хв⁻¹, максимальний час перемішування 50 хвилин. Кожні 10 хв відбирали пробу та центрифугували (центрифуга ЦЛМН-Р10-01 “Елекон”, частота обертання ротора – 1500 хв⁻¹). Магнетит, який був десорбований з поверхні сухого ММБС у процесі перемішування (тобто в процесі імітації сорбції іонів міді), залишався у надосадовій рідині, яку досліджували на магнітну сприйнятливості [24].

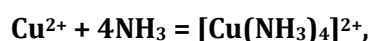
2.2.9 Метод визначення магнітної сприйнятливості сухого магнітоміченого біосорбенту

Магнітну сприйнятливості виміряно на експериментальній установці [103] для радіотехнічного резонансного методу дослідження магнітної сприйнятливості зразків.

Установка містить осцилограф, електронний частотомір обчислювальний, вимірювач добротності та LC-контур. LC-контур складається з конденсатора і соленоїда, виготовленого з мідного проводу. Всередину соленоїду вноситься циліндричний контейнер для зразку. Сигнал від генератора вимірювача добротності подають на LC-контур. За допомогою осцилографа здійснюють візуальне спостереження за сигналом. Частотоміром визначають величину резонансної частоти контуру. Визначення магнітної сприйнятливості проводять на частотах 12-20 МГц з похибкою, що не перевищує 0,2 %.

2.2.10 Методика вимірювання сорбційної здатності сухого ММБС

Визначення концентрації іонів міді проведено за допомогою спектрофотометра ULAB 102. Розчин міді концентрацією до 50 мг/дм³ являє собою безбарвну рідину. Методика визначення наявності іонів Cu²⁺ у розчині основана на реакції цього металу з водним розчином аміаку:



у результаті якої розчин набуває синього відтінку.

До 25 мл кожного з розчинів (або досліджуваної проби) додавали 10 мл розчину аміаку та 15 мл дистильованої води. Проводили визначення оптичної густини за допомогою спектрофотометру ULAB 102 при довжині хвилі поглинання 590 нм. [103].

2.2.11 Метод визначення швидкості МГДП у схрещених електричному та магнітному полях

Визначення швидкості магнітогідродинамічного перемішування у схрещених електричних та магнітному полях складалося з наступних операцій:

1. Для визначення швидкості перемішування робочого розчину використовували частинки графіту розміром не більше 1 мм, що забезпечує утримання частинок графіту на поверхні робочого розчину.
2. Готувався робочий розчин нітратної кислоти об'ємом 100 мл з рН = 2.5.
3. Розчин вносився у робочу ємність приладу для магнітомічення та до нього додавалася графітова стружка.
4. Вмикалось живлення приладу, та визначався час у секундах проходження частинками графіту одного кола (частинка при перемішуванні рухається по колу) [24].

2.2.12 Методика вимірювання на загальний вміст заліза

Для вимірювання вмісту заліза використовували методику [110]. Вона базується на утворенні червоного комплексу при взаємодії іонів Fe (II) з 1,10-фенантроліном ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), який характеризується максимумом світлопоглинання на довжині хвилі $\lambda = 510$ нм. Лінійна залежність світлопоглинання комплексу від концентрації Fe (II) зберігається у широкому діапазоні від 0,05 до 2,0 мг/дм³ для кювет з довжиною світлового шляху

10 або 50 мм. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу становить $11 \cdot 10^3$. Якщо проба перед додаванням буфера була дуже кисла, то після його додавання перевіряли рН і доводили рН розчину концентрованим аміаком водним до рН = 4,0.

Оскільки реальні стічні води містять як Fe (II), так і Fe (III), перед внесенням у розчин стічних вод фенантроліну проводили відновлення Fe (III) до Fe (II) додаванням гідроксиламіну (NH₂OH):



Дослідження світлопоглинання розчину здійснювали при 510 нм у кюветі товщиною 50 мм порівняно з дистильованою водою.

2.2.13 Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера

Метод ґрунтується на взаємодії іонів амонію з тетраїодомеркуроатом калію у лужному середовищі (реактивом Неслера K₂HgI₄ + KOH) з утворенням коричневої, нерозчинної у воді йодистої основи Міллона [Hg₂N]I*H₂O, яка переходить у колоїдний стан при малому вмісті іонів амонію, та вимірюванні світлопоглинання при $\lambda=425$ нм у кюветах з товщиною шару 20 мм порівняно з дистильованою водою [111].

2.2.14 Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Гріса

Метод базується на діазотуванні сульфанілової кислоти нітритами та взаємодії одержаної солі з α - нафтіламіном з утворенням червоно-

фіолетового азобарвника. Протікання реакції у значній мірі залежить від рН середовища, оптимальне значення рН=2,5-3,0. Поглинання вимірюють зі світوفільтрами близькими до $\lambda_{\max} = 520$ нм. Коефіцієнт молярного поглинання становить $3,3 \cdot 10^3$ [112].

2.2.15 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах

Метод вимірювання ХСК ґрунтується на окисленні органічних і неорганічних речовин, що містяться у воді, калієм двохромовокислим у кислому середовищі при кип'ятінні. Для підвищення повноти окислення органічних речовин до проби додають як каталізатор сірчаноокисле срібло. Частина калію двохромовокислого відновлюється присутньою речовиною, що здатна до окислення, а залишок відтитровується амоній-залізо (II) сірчановокислим. Величину ХСК розраховують по кількості відновлюваного калію двохромовокислого. 1 моль калію двохромовокислого відповідає 6 моль еквіваленту кисню ($1/2 O$), тобто 1 ммоль калію двохромовокислого відповідає $0,75 \text{ мгО/дм}^3$ [113].

2.2.16 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом

Метод вимірювання масової концентрації розчинених ортофосфатів базується на реакції взаємодії ортофосфат-іонів з амонієм молібденовокислим у кислому середовищі у присутності калію сурм'яновиннокислого з утворенням фосфорномолібденової гетерополікислоти, яка при додаванні відновника перетворюється в інтенсивно забарвлену синю сполуку – “молібденову синь”. Забарвлення за кімнатної температури розвивається протягом 10-15 хвилин і є стабільним

протягом 24 годин при використанні в якості відновника кислоти аскорбінової.

Фотометричним методом вимірюють оптичну густину забарвленого розчину. Оптимальним для вимірювання оптичної густини є використання $\lambda_{\max 1} \approx 710$ нм та $\lambda_{\max 2} \approx 880$ нм або найближчих до них світлофільтрів.

За градуовальною характеристикою визначають масову концентрацію розчинених ортофосфатів в аліквоті проби. Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію розчинених ортофосфатів у вихідній пробі [114].

2.2.17 Методика органолептичного визначення запаху води

Якісне визначення запаху проводять як при кімнатній температурі, так і при нагріванні до 50-65 °С в колбі, яка покрита часовим склом.

Визначення треба проводити в кімнаті, в яку не повинні потрапляти інші запахи. Неможна працювати дуже довго (не більше 1 години), тому що відчуття запаху швидко притупляється. Аналітик не повинен палити перед проведенням цих випробувань чи вживати їжу.

Вид, інтенсивність та стійкість запаху можуть бути різними та залежать від ряду факторів, таких як: склад обумовлюючих його речовин, гідрологічні умови, температура, рН, ступінь забруднення водойми, біологічний стан та ін.

Для визначення інтенсивності запаху користуються системою балів, які представлені в таблиці 2.8. Мінімальне визначення відчуття запаху називається пороговою концентрацією [115].

Таблиця 2.8

Визначення інтенсивності запаху води

| Інтенсивність запаху, бал | Характеристика | Поява запаху |
|---------------------------|----------------|--------------|
| 1 | 2 | 3 |

| | | |
|-----|----------------|---|
| 0 | Ніякого запаху | Відсутність відчуття запаху |
| I | Дуже слабкий | Запах, який не помічає користувач, але визначений спеціалістом |
| II | Слабкий | Запах, визначений користувачем, якщо звернути на це увагу |
| III | Помітний | Запах, легко помітний; може бути причиною того, що вода неприємна для пиття |
| IV | Відчутний | Запах, який звертає на себе увагу; може заставити утриматися від пиття |
| V | Дуже сильний | Запах, настільки сильний, що робить воду не придатною для пиття |

2.2.18 Метод оптичної мікроскопії

1. При перемішуванні дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* при МГДП за стандартною методикою скляною паличкою на 2, 4 та 6 хвилині перемішування відбиралися піпеткою невеликі проби та наносились на предметне скло і на склі розбавляли вдвічі.
2. До зразку на предметне скло додавали краплю дистильованої води та залишали до повного висихання.
3. Зразок спостерігали у оптичний мікроскоп зі збільшенням у 10 разів та фотографували за допомогою окуляра-камери манкіровка камери.
4. Дослід повторювали зі зміненим напрямком струму.

2.2.19 Метод магнітно-силової мікроскопії

Процес сканування проводиться за допомогою СЗМ Solver PRO-M (НТ-МДТ, Росія) в магнітно-силовому напівконтактному режимі сканування [116]. Скануюча зондова мікроскопія, скорочено СЗМ (англ. *scanning probe*

microscopy сокр., SPM) зображення отримуємо шляхом переміщення зонду по траєкторії у вигляді растру (рядок за рядком) та реєстрації взаємодії між зондом та поверхнею як функцію його розташування (координат).

Магнітна силова мікроскопія (МСМ) дозволяє отримати зображення просторового розподілу магнітних сил на поверхні зразка. Це дозволяє вивчити характеристики магнітних носіїв, магнітну структуру магнетиків і т.п. Головна складність при проведенні вимірювань методами МСМ полягає у впливі рельєфу поверхні зразка на зображення розподілу магнітних сил. Для вирішення цієї проблеми використовується двохпрохідна методика.

Спочатку за допомогою напівконтактного методу визначається рельєф зразка (перший прохід). При другому проході зонд рухається над поверхнею зразку по траєкторії, яка повторює її рельєф. Таким чином, під час другого проходу відстань між поверхнею, яка сканується, та зондовим датчиком підтримується постійною. Ця відстань повинна бути досить значною для того, щоб уникнути впливу рельєфу поверхні. В цьому випадку на зонд будуть діяти лише сили магнітної взаємодії між зразком та зондом. В той же час відстань між зондом та зразком не повинна бути занадто великою, оскільки в цьому випадку суттєво погіршується роздільна здатність.

Під час другого проходу зонд за допомогою п'єзосканера приводиться у коливальний стан на резонансній частоті. Шляхом реєстрації зміни фази коливань зонда формується зображення розподілу магнітних сил по поверхні зразка.

2.2.20 Метод атомно-силової мікроскопії (АСМ)

Атомно-силова мікроскопія є потужним засобом вивчення властивостей біологічних об'єктів, оскільки дає змогу дослідити морфологію поверхні клітин з високою роздільною здатністю. Використання АСМ не потребує введення додаткових маркерів та фарбування клітин або інших

підготовчих кроків, що призводить до виникнення артефактів у структурі. При наявності додаткового обладнання є можливість вивчення біологічного зразка безпосередньо у фізіологічних умовах. Це є важливою перевагою методів, оскільки дозволяє проводити дослідження живих клітин у культуральному середовищі протягом тривалого періоду часу.

Дослідження клітин методами АСМ потребує їх міцної фіксації на поверхні для уникнення зміщення об'єкта при скануванні. Клітини з високою адгезивною здатністю, такі як фібробласти або епітеліальні клітини, можуть бути безпосередньо досліджені на скляних предметних поверхнях. Клітини з слабкою адгезивною здатністю, такі як бактеріальні клітини та клітини дріжджів можуть бути імобілізовані на мембранах з пористою структурою.

Метод АСМ може бути використаний для вивчення адгезивної здатності клітин, механічних властивостей клітинних структур, а також динамічних параметрів утворення бімолекулярних комплексів. Такий підхід може бути використаний для вивчення механізмів взаємодії магнітних наночастинок з біологічними об'єктами.

Принцип дії АСМ базується на визначенні міжатомних взаємодій між зондом та поверхнею. При наближенні зонда до зразка він спочатку притягується до поверхні завдяки наявності найбільш діючих сил Вандер-Ваальса. При подальшому зменшенні відстані виникають сили відштовхування.

В залежності від знака сили, що діє між зондом та зразком розрізняють контактний, безконтактний та напівконтактний способи проведення силової мікроскопії. При контактному способі зонд перебуває у безпосередньому контакті з поверхнею і механічно взаємодіє з нею, при цьому силова взаємодія між ними знаходиться в області сил відштовхування. При такому підході детектування сил взаємодії є найбільш зручним, проте існує велика вірогідність деформації поверхні або зонда. Цей метод є неприйнятним для візуалізації біологічних об'єктів, оскільки завдає значних пошкоджень. При

безконтактному способі вимірювань руйнування зразка відсутнє, однак вимірювані сигнали малі. Найбільш часто для візуалізації поверхонь, у тому числі і біологічних, використовують напівконтактний спосіб детектування взаємодії. Під час проходження у цьому режимі зонд, що коливається, перебуває у контакті з поверхнею протягом малого часу, знаходячись по черзі як в області притягання, так і в області відштовхування. Внаслідок короткотривалого контакту дія зонда на поверхню є мінімальною, а вимірювані сили достатні для надійного детектування [117,118].

Висновки до розділу 2

Таким чином, запропоновані методики, методи та реактиви забезпечують вирішення поставлених в дисертаційній роботі задач.

РОЗДІЛ 3 НОВІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ СУХОГО ММБС У СХРЕЩЕНИХ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ТА МАГНІТНОМУ ПОЛЯХ

3.1 Принципова схема установки для виготовлення ММБС методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях

Розроблена експериментальна установка №1 для виготовлення магнітоміченого [119] біосорбенту у зовнішніх електричному і магнітному полях (рис.3.1), яка складається з комірки (1) з електродами (2, 3), магнітної

системи (4), перемикача полярності електродів (5) джерела живлення постійного струму (6) і універсального вимірювального приладу Ц 434 (7).

Комірка 1 являє собою циліндр з немагнітного матеріалу, діаметром 65 мм. В якості матеріалів для електродів була обрана низьковуглецева феромагнітна сталь (сталь 65 Г, ГОСТ 14959-79). Один з електродів має вигляд полого циліндру зі сталевій пластини товщиною $h = 0,3$ мм, другий виготовлено зі сталевого стрижня діаметром 3 мм. Довжина циліндру і стрижня становить 36 мм.

Електроди (2, 3) закріплені в комірці (1) таким чином, що стрижень знаходиться всередині полого циліндру. Обрана форма електродів і спосіб кріплення при прикладенні зовнішніх електричного поля напруженості E і магнітного поля напруженістю H_0 у взаємно перпендикулярних напрямках забезпечує обертальний рух електроліту у комірці (рис.3.1).

Електрохімічна комірка (1) з встановленими електродами (2,3) вноситься у повітряний простір електромагніту ЕМ-3, який створює постійне магнітне поле H_0 в діапазоні 0-320 кА/м. Струм між електродами (2,3) подається за допомогою джерела живлення постійного струму Б 5-47 (6). Вимірювання величини струму проводиться універсальним вимірювальним приладом Ц 434 (7). Перемикачем (5) здійснюється зміна полярності електродів (2, 3).

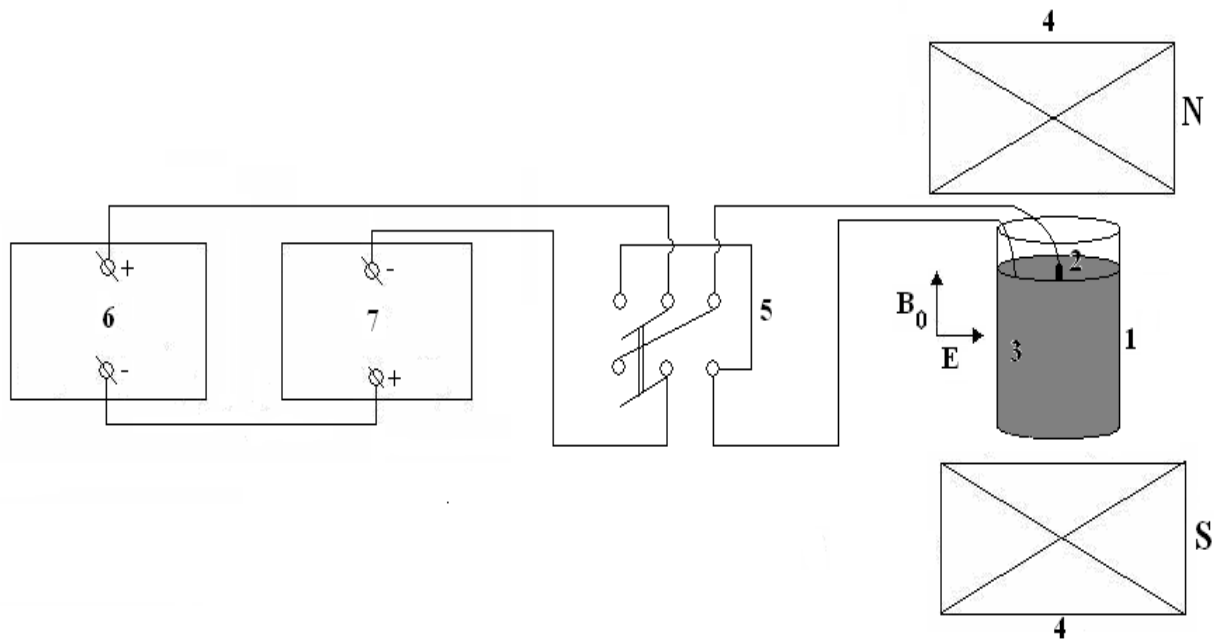


Рис. 3.1 Схема експериментальної установки №1 для отримання ММБС при МГДП у схрещених електричному та магнітному полях: 1 – комірка; 2, 3 – електроди; 4 – магнітна система; 5 – перемикач полярності електродів; 6 – джерело живлення постійного струму Б 5-47; 7 – універсальний вимірювальний прилад Ц 434

Швидкість потоку рідини змінюється залежно від величини електричної напруги (інтервал зміни електричної напруги E від 0 до 29,9 В) та величини зовнішнього магнітного поля (інтервал зміни напруженості зовнішнього магнітного поля від 0 до 320 кА/м).

Електромагнітна система установки (рис.3.2) призначена для створення однорідного магнітного поля в зазорі між його полюсними наконечниками (1). У цій установці застосовується малогабаритний електромагніт, що має литий магнітопровід (2). Полюсні наконечники (1) електромагніту в перерізі квадратної форми зі стороною 120 мм.

Дві електромагнітні котушки (3) з'єднані паралельно таким чином, щоб магнітне поле, що створюється кожною з них, було спрямоване в один бік.

Основа установки (4) має спеціальні пази для переміщення двох електромагнітних котушок (3) для встановлення потрібної ширини зазору між полюсними наконечниками (1) для зміни величини зовнішнього магнітного поля.

Конструкція електромагніту дає можливість регулювати робочий зазор у діапазоні 10-150 мм. Для процесу спостереження створена система освітлення, що складається з електролампи (5) на 15 Вт і дзеркала (6).

До установки на двох немагнітних металевих стрижнях кріпиться відеокамера (7), яка підключена до персонального комп'ютера для візуалізації процесу перемішування.

Спосіб магнітомічення біосорбентів в експериментальній установці №1 реалізується наступним чином. Циліндричний резервуар з рідиною, що містить суміш досліджуваного біосорбента та наночастинок магнетиту, вносять у схрещене магнітне та електричне поле, лінії прикладеного зовнішнього однорідного магнітного поля паралельні осі циліндру і перпендикулярні до вектора густини струму в розчині, сила Лоренца діє на струм і рідина в резервуарі починає обертатися з кутовою швидкістю ω , і таким чином відбувається МГДП [24].

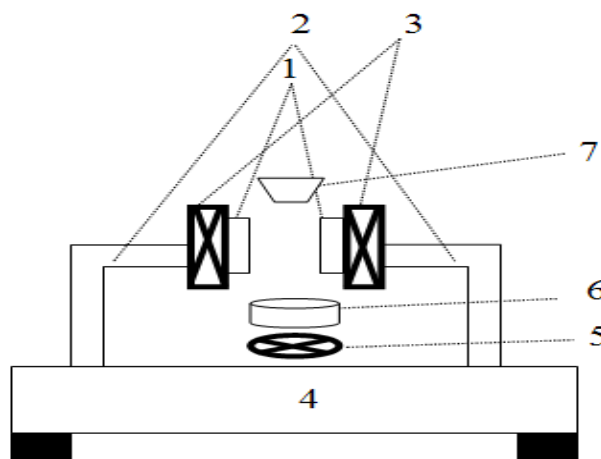


Рис. 3.2 Схема електромагнітної системи: 1 – полюсні наконечники; 2 – литий магнітопровід; 3 – електромагнітні котушки; 4 – основа установки; 5 – електролампа; 6 – дзеркало; 7 – відеокамера.

Оптимальний для час отримання ММБС на основі дріжджів *S. cerevisiae* методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях становить 6 хв. [24].

Незважаючи на високу ефективність цього методу (установка №1), він має недоліки:

1. Нестабільність роботи перемішуючого пристрою внаслідок відсутності постійного контролю рН та швидкості перемішування, що пов'язано з процесами окислення катоду і аноду в ході роботи перемішуючого пристрою.
2. Необхідність регулярної заміни електродів, яка спричинена електрохімічною взаємодією електродів з робочим розчином, рН якого становить 2,5.

Тому в дисертаційній роботі була поставлена задача покращення якості отримання ММБС на основі дріжджів *S. cerevisiae*, шляхом вдосконалення установки №1 (рис.3.1). Розроблено установку №2 [120], яка позбавлена вищеперерахованих недоліків за рахунок того, що перемішування біомаси дріжджів *S. cerevisiae* та наночастинок магнетиту в схрещених електричному та магнітному полях проводяться на установці №2 (рис.3.3) при [120]:

- 1) постійному контролю рН середовища, що забезпечує сталу швидкість перемішування;
- 2) періодичній зміні напрямку електричного струму у пристрої для того, щоб на електродах процес розчинення змінювати на процес осадження, що дозволяє подовжити строк служби апарату;
- 3) періодичному видаленні продуктів корозії з катоду та аноду апарату шляхом обробки катоду та аноду 50% розчином ортофосфатної кислоти, що дозволяє на 1-2 хвилини вийти на швидкість перемішування 6,4 об./хв., яка на установці №1 досягається на 6 хвилини.

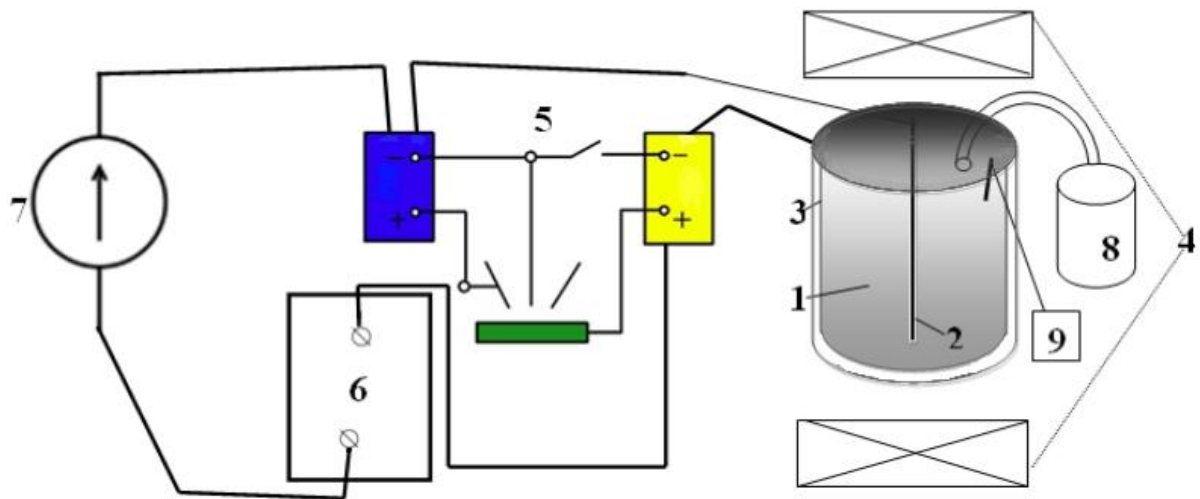


Рис. 3.3 Схема експериментальної установки №2 для магнітомічення нативного біосорбента в схрещених електричному та магнітному полях: 1 – робочий об'єм апарату; 2 – електрод, вбудований у кришку апарату; 3 – електрод циліндричної форми, що вбудований в корпус апарату; 4 – магнітна система; 5 – перемикач полярності; 6 – джерело живлення; 7 – вольтметр-амперметр; 8 – ємність нітратної кислоти з дозатором; 9 – іонімір для контролю рН

Експериментальна установка №2 [120] призначена для виготовлення ММБС у схрещених електричному та магнітному полях (рис.3.3). Вона складається: з робочого об'єму апарату (1) з електродами (2,3), ємності нітратної кислоти з дозатором (8), іоніміру для контролю рН (9), вольтметр-амперметру (7), джерела живлення (6) та магнітної системи (4).

3.2 Вплив рН та стану електродів та зміни напрямку струму на ефективність переміщення

Спосіб магнітомічення біосорбентів в експериментальній установці №2 (рис.3.3) здійснюється наступним чином. Рідину, що містить суміш дріжджів *S. cerevisiae* та наночастинки магнетиту у співвідношенні 100:1,

поміщали у робочий об'єм апарату (1) в схрещеному електричному та магнітному полях. Кислотність робочого розчину підтримували додаванням за допомогою дозатора нітратної кислоти з ємності, для підтримання рН на рівні 2,5, рН контролювали за допомогою іоніметра (9), швидкість перемішування контролювали зміною напруги. Періодично, через кожні 15 хв., змінювали напрямок електричного струму. Продукти корозії з катоду та аноду апарату видаляли при кожному включенні установки шляхом обробки 50% розчином ортофосфатної кислоти. Оптимальний час для отримання ММБС методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях на установці №2 складає 2 хв.

Для дослідження впливу рН на швидкість перемішування було проведено дослід, в якому проводився замір швидкості МГДП за методикою, що описана в розділі 2 дисертаційної роботи.

Швидкість перемішування робочого розчину при МГДП перемішуванні в схрещених електричному та магнітному полях, при яких стрижень виступав в ролі аноду, а пластина – катоду, вимірювали без очистки електродів. З рисунку 3.4 видно, що максимальна швидкість перемішування в схрещених електричному та магнітному полях на 2 хвилині складає 6,4 об./хв. та поступово зменшується із плином часу. Перемішування відбувалось протягом 151 хв. до зупинки руху графітної стружки (рис.3.4). Після зупинки перемішування в схрещених магнітному та електричному полях (на 151 хв.), проводився вимір кислотності робочого розчину, яка склала рН = 3,2, що пов'язано з витратою нітратної кислоти у процесі електролізу та забрудненням електродів продуктами корозії.

Для забезпечення стабільної роботи апарату проведено очистку електродів від продуктів корозії та залишків магнетиту 50% ортофосфатною кислотою. Потім до робочого розчину додавалась концентрована нітратна кислота, щоб довести рН до початкового значення 2,5, після чого одразу ж проводився подальший замір швидкості перемішування на 153 хвилині, яка

відновлювалась з додаванням нітратної кислоти ($\text{pH}=2,5$) та очисткою електродів до максимальної постійної швидкості – 6,4 об./хв., за досить короткий час – 2 хв. Потім кислотність (pH) робочого розчину підтримували на рівні 2,5 додаванням нітратної кислот з ємності, за допомогою дозатора. pH постійно контролювали іономіром. Після 153 хв. pH розчину складав 2,5, а швидкість перемішування була стабільною – близько 6,4 об./хв., протягом 36 хвилин. Загальний час перемішування робочого розчину склав 189 хв.(рис. 3.4).

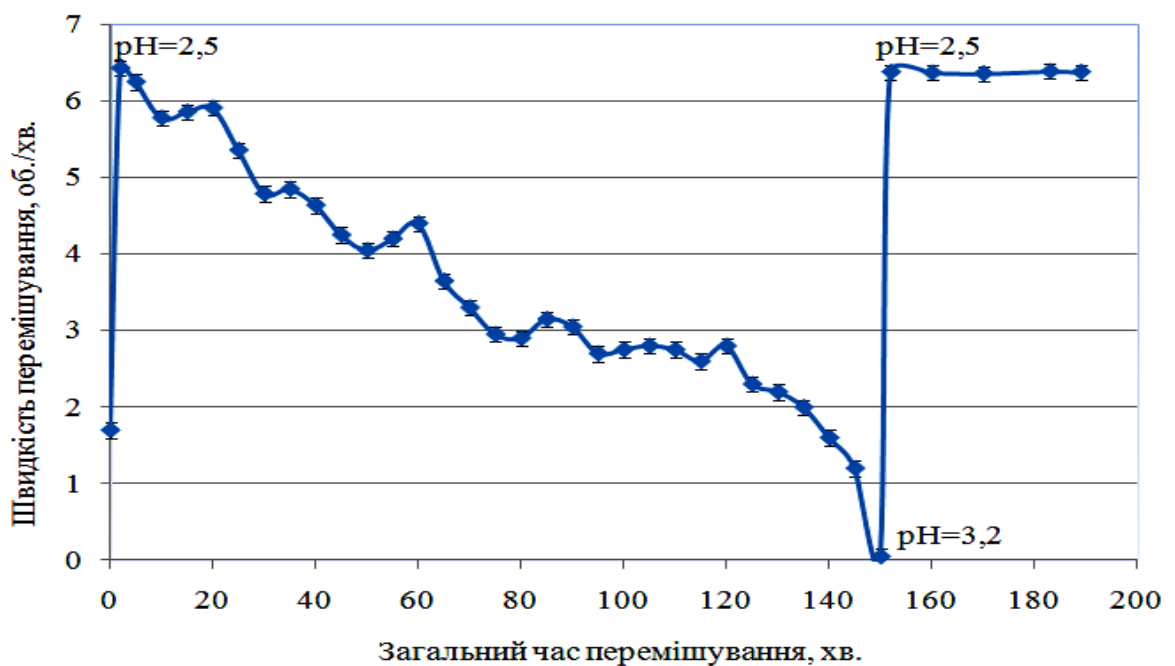


Рис. 3.4 Графік залежності швидкості перемішування від загального часу перемішування та значенням pH робочого розчину

Отже, контроль та підтримка сталого pH робочого розчину, очистка електродів є необхідною умовою для проведення якісного та довготривалого процесу МГДП в схрещених електричному та магнітному полях, завдяки чому час досягнення максимальної швидкості значно скорочується.

Для порівняння ефективності роботи установок №1 та №2 було проведено дослід, в якому проводилося визначення ефективності вилучення

іонів міді від часу перемішування за описаною методикою. Результати експериментів представлені у таблиці 3.1.

В даному експерименті використовувалися:

1. В якості контрольного зразка – дріжджі *S.cerevisiae* без частинок магнетиту;
2. ММБС, отриманий на експериментальній установці №1;
3. ММБС, отриманий на експериментальній установці №2.

На 2 хвилині сорбції максимальна ефективність вилучення іонів Cu^{2+} складала 93% ММБС, виготовленим з використанням експериментальної установки №2, а ефективність вилучення іонів Cu^{2+} ММБС, виготовленим з використанням експериментальної установки №1 – 70 % (табл. 3.1). Тільки на 6 хвилині збільшується ефективність вилучення іонів Cu^{2+} ММБС (установка №1) до 85% і залишається стабільною, а максимальна ефективність вилучення іонів Cu^{2+} ММБС (установка №2) – 93% і залишається стабільною до закінчення процесу сорбції (40 хв.).

Таблиця 3.1

Ефективність вилучених іонів міді ММБС, отриманим на установці 1 та установці 2

| Час сорбції, хв. | Ефективність вилучених іонів Cu^{2+} , % | | |
|------------------|--|--|--|
| | Дріжджі <i>S.cerevisiae</i> без частинок магнетиту | ММБС, отриманий методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях (експериментальна установка № 1) | ММБС, отриманий методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях (експериментальна установка № 2) |
| 2 | 36±1 | 70±1 | 93±1 |
| 6 | 58±1 | 85±1 | 93±1 |
| 10 | 60±1 | 85±1 | 93±1 |
| 20 | 66±1 | 85±1 | 93±1 |
| 30 | 76±1 | 85±1 | 93±1 |
| 40 | 80±1 | 85±1 | 93±1 |

При застосуванні експериментальної установки №1 виходимо на постійну швидкість на 6 хв., а на експериментальній установці №2 – на 2 хв.

Отже, ефективність вилучених іонів міді ММБС, отриманим на установці №2 в поєднанні з контролем швидкості перемішування, рН розчину та обробки поверхні електродів ортофосфатною кислотою, робить процес сорбції ефективнішим вже на 2 хв. і складає 93%.

На рис. 3.5 показано ефективність сорбції іонів Cu^{2+} ММБС, виготовленим з використанням установок №1 та №2.

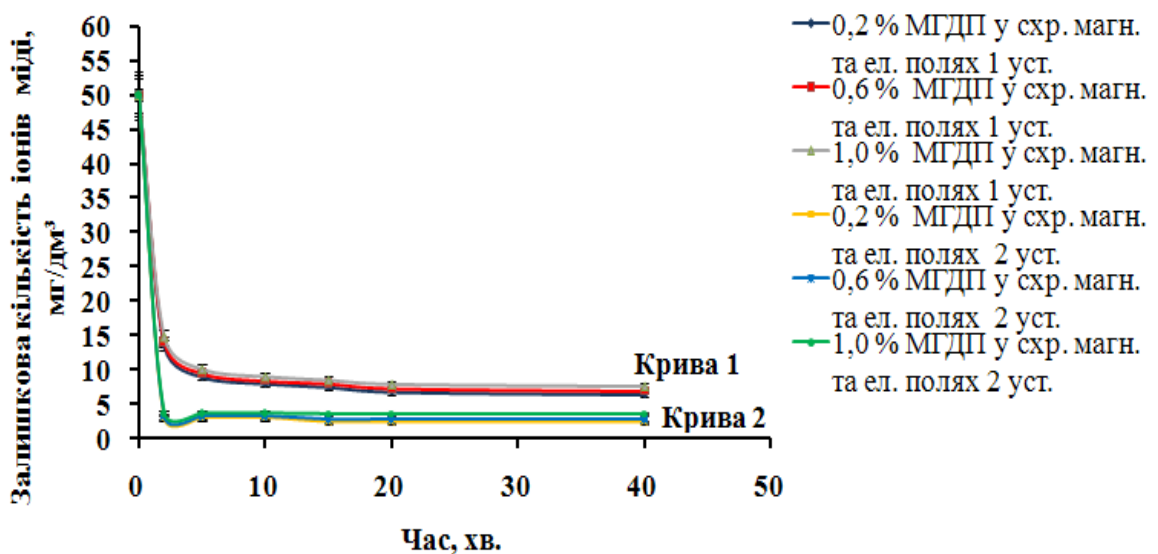


Рис.3.5 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим на експериментальній установці №1 (крива 1) та експериментальній установці №2 (крива 2), методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, концентрація магнітних наноміток – 1%; 0,6%; 0,2%

З рис. 3.5 видно, що використання експериментальної установки №1 дозволяє забезпечити сорбцію іонів Cu^{2+} при тривалості сорбції 6 хв. до 85% (рис.3.5, крива 1). Отриманий магнітомічений біосорбент шляхом МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях з контролем швидкості перемішування, рН розчину, обробки поверхні електродів ортофосфатною кислотою (установка № 2) сорбційна здатність досягає 93% на 2 хв. (рис. 3.5, крива 2).

Отже, ММБС, отриманий шляхом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях на установці №2 з контролем швидкості перемішування, рН розчину та обробки поверхні електродів ортофосфатною кислотою має високу сорбційну здатність тривалості сорбції 2 хв.

3.3 Вплив МГДП в схрещених електричному та магнітному полях на кластеризацію сухого ММБС

Літературний аналіз методів отримання ММБС показав, що практично не існує методів гомогенного магнітомічення, окрім методу магнітомічення в схрещених електричному та магнітному полях [119,120]. Так як ми підвищили на 8% (табл.3.1) ефективність вилучення іонів міді на установці №2, то зробили припущення - кластеризація сорбенту зменшується в порівнянні з сорбентом, отриманим на установці №1. Тому для методів МГДП в схрещених електричному та магнітному полях важливо з'ясувати чи зберігаються властивості гомогенності магнітомічення при отриманні сухого ММБС.

Для цього зроблено оптичну мікроскопію зразків для виявлення кластеризації нативного ММБС на другій, четвертій та шостій хвилині механічного та МГДП перемішування відповідно (рис3.6-3.8).

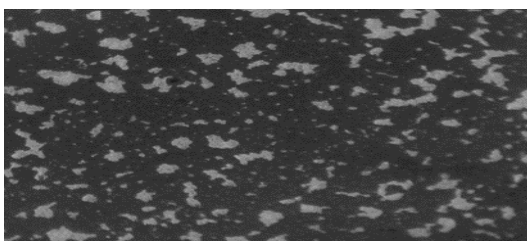
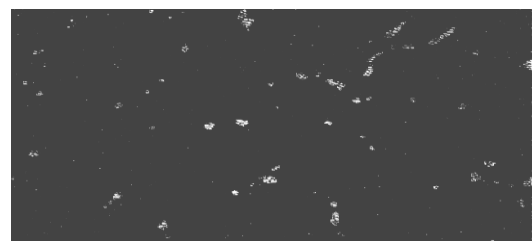
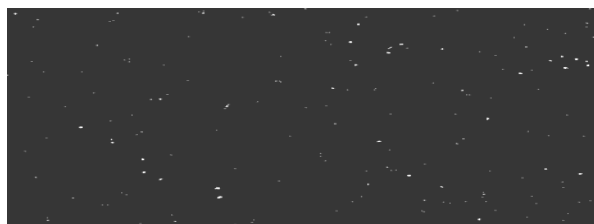
*a**б**в*

Рис. 3.6 ММБС при механічному та МГДП в схрещених електричному та магнітному полях *a* – 2 хвилини ММБС отриманий методом механічного перемішування *б* – 2 хвилини МГДП (установка 1); *в* – 2 хвилини МГДП (установка 2)

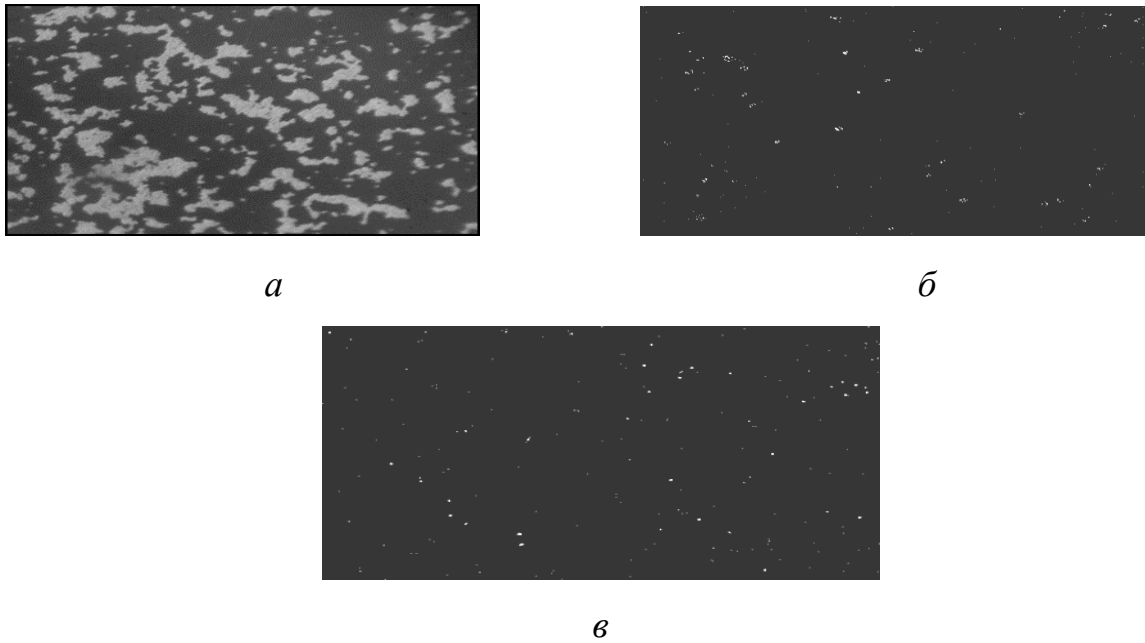


Рис. 3.7 ММБС при механічному та МГДП в схрещених електричному та магнітному полях *a* – 4 хвилини ММБС отриманий методом механічного перемішування *б* – 4 хвилини МГДП (установка 1); *в* – 4 хвилини МГДП (установка 2)

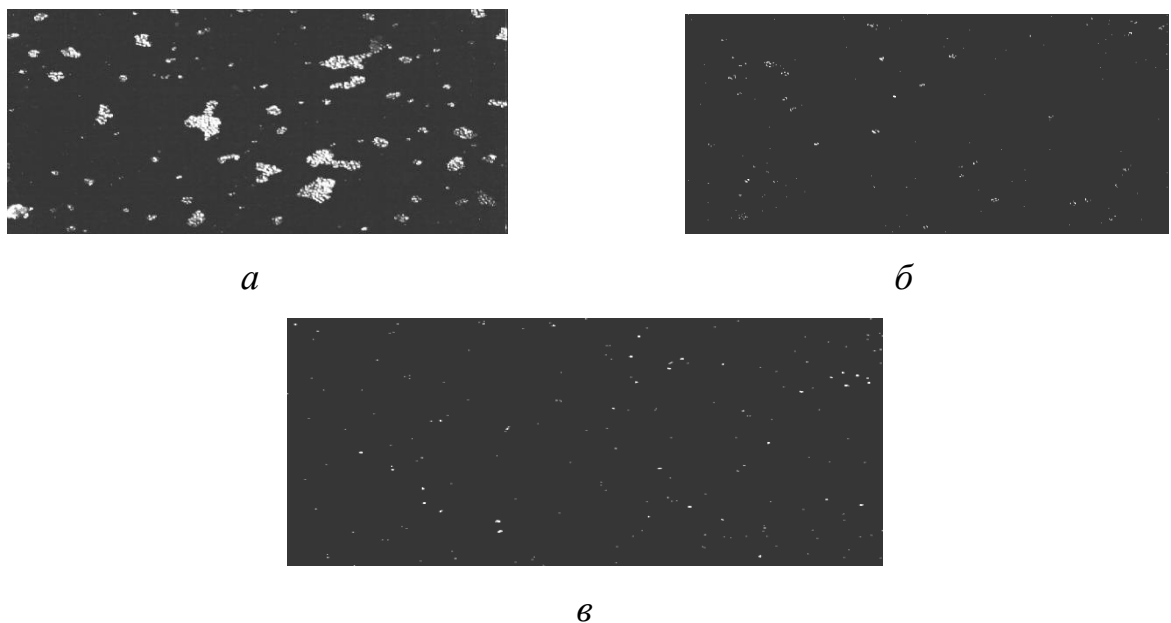


Рис. 3.8 ММБС при механічному та МГДП в схрещених електричному та магнітному полях *a* – 6 хвилин ММБС отриманий методом механічного перемішування *b* – 6 хвилин МГДП (установка 1); *в* – 6 хвилин МГДП (установка 2)

Таблиця 3.2

Залежність кількості кластерів від часу перемішування, які формуються під час виготовлення сухого магнітоміченого біосорбенту за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях

| Час перемішування, хв. | Тип перемішування | Кількість кластерів частинок | Середній розмір кластеру, мм |
|------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 2 | Механічне перемішування | 186 | 0,016±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях (установка 1) | 1898 | 0,004±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях (установка 2) | 2162 | 0,002±0,001 |
| 4 | Механічне перемішування | 239 | 0,014±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях (установка 1) | 2038 | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях (установка 2) | 2213 | 0,002±0,001 |
| 6 | Механічне перемішування | 271 | 0,012±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях (установка 1) | 2056 | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях (установка 2) | 2254 | 0,002±0,001 |

Оскільки вихід на максимальну швидкість відбувається вже на 2 хвилині, кластеризація сорбенту також досягає мінімуму на 2 хвилині

(табл. 3.2). Після 2 хвилини кластеризація сорбенту, який отримано на установці №2, практично не змінюється, що підтверджується ефективністю вилучення іонів міді сухим ММБС (табл. 3.1).

Висновки до розділу 3

Установка №1 була покращена завдяки: постійному контролю рН середовища, періодичній зміні напрямку електричного струму у пристрої та видаленні продуктів корозії з катоду та аноду апарату 50% розчином ортофосфатної кислоти, що дозволило скоротити час перемішування та підвищити ефект сорбційну здатність.

Встановлено, що оптимальний час для отримання нативного магнітоміченого біосорбенту методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях становить 6 хв., але при удосконаленому методі (експериментальна установка № 2) при 2 хв.

Отриманий магнітомічений біосорбент шляхом МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях з контролем швидкості перемішування, рН розчину, обробки поверхні електродів ортофосфатною кислотою (експериментальна установка № 2) має високу сорбційну здатність, ефект сорбції іонів Cu^{2+} досягає 93% на 2 хв., в той час як на експериментальній установці №1 ефект сорбції іонів Cu^{2+} – 85% на 6 хвилині.

При отриманні магнітоміченого біосорбенту, шляхом МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях (експериментальна установка № 2) вихід на максимальну швидкість відбувається вже на 2 хвилині, кластеризація сорбенту також досягає мінімуму на 2 хвилині.

РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ СУХОГО ММБС

4.1 Визначення магнітної сприйнятливості сухого біосорбенту на основі дріжджів *S. cerevisiae*, отриманого різними методами перемішування

Магнітна сприйнятливості - фізична величина, що характеризує зв'язок між магнітним моментом (намагніченістю) речовини і магнітним полем в цій речовині.

Магнітна сприйнятливості є відношенням намагніченості одиниці об'єму речовини до напруженості намагнічуючого зовнішнього магнітного поля. Магнітна сприйнятливості є величиною безрозмірною [121].

В даній роботі приводяться величини магнітної сприйнятливості модифікованого магнітоміченого біосорбенту, отримані радіотехнічним резонансним методом, що відноситься до індукційних методів вимірювання.

Сутність запропонованого нами радіотехнічного резонансного методу полягає у знаходженні зсуву резонансної частоти LC -контур, що забезпечується зміною індуктивності при внесенні порошкового зразку в соленоїд. Індуктивність соленоїда визначається співвідношенням:

$$L = k\mu\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (4.1)$$

де μ_0 – магнітна постійна, що дорівнює $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, μ – магнітна проникність середовища в соленоїді, N – число витків соленоїда, l – довжина соленоїда, k – коефіцієнт, який залежить від співвідношення довжини та діаметра витка соленоїда, S – площа перетину соленоїда.

Для випадку соленоїда з повітряним простором всередині $\mu = 1$. Його індуктивність складає:

$$L_0 = k\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (4.2)$$

При внесенні в соленоїд зразку біосорбенту, його індуктивність зміниться і дорівнюватиме:

$$L = k\mu\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (4.3)$$

Зміна індуктивності складе:

$$\Delta L = L - L_0 = k(\mu - 1)\mu_0 N^2 \frac{S}{l} = \chi\mu_0 N^2 \frac{S}{l} k \quad (4.4)$$

де χ - магнітна сприйнятливність зразка біосорбенту.

Резонансна частота LC-контурі пов'язана з індуктивністю соленоїда та ємністю конденсатора співвідношенням:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{або} \quad f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (4.5)$$

де ω - циклічна частота. Резонансна частота LC-контурі:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \quad (4.6)$$

Резонансна частота LC-контурі зі зразком біосорбенту:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (4.7)$$

Зсув резонансної частоти при зміні індуктивності соленоїда при внесенні зразку біосорбенту складає:

$$|\Delta\omega| = |\omega - \omega_0| = \frac{1}{\sqrt{C}} \left(\frac{1}{\sqrt{L_0 + \Delta L}} - \frac{1}{\sqrt{L_0}} \right) = \left| \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right| \quad (4.8)$$

При $\frac{\Delta L}{L_0} \ll 1$

$$|\Delta\omega| \approx \left| \omega_0 \left(1 - \frac{\Delta L}{2L_0} - 1 \right) \right| = \omega_0 \left| \frac{\Delta L}{2L_0} \right| = \omega_0 \frac{\chi\mu_0 N^2 \frac{S}{l} k}{2\mu_0 N^2 \frac{S}{l} k} = \frac{\omega_0 \chi}{2} \quad (4.9)$$

З цього співвідношення магнітна сприйнятливість зразку біосорбенту:

$$\chi = \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \rightarrow \chi = \frac{2\Delta f}{f_0} \quad (4.10)$$

Таким чином, формула (4.10) визначає ефективну магнітну сприйнятливість зразку біосорбенту.

На рис. 4.1 приводиться блок-схема експериментальної установки для радіотехнічного резонансного методу дослідження магнітної сприйнятливості зразків біосорбенту (а) та конструкція спеціально виготовленого безкаркасного соленоїда з контейнером для зразку біосорбенту (б).

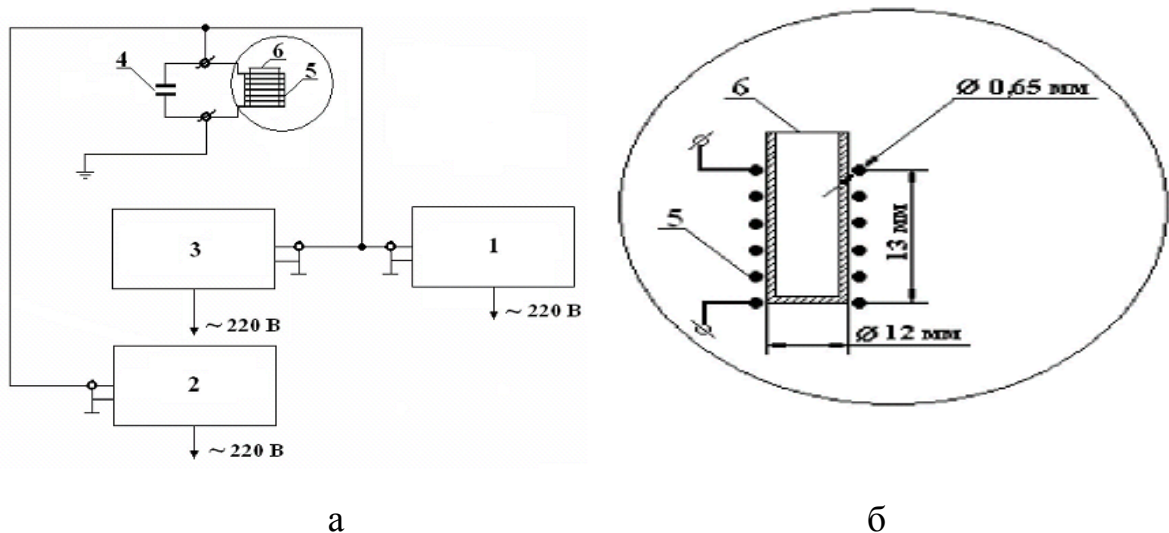


Рис. 4.1 Блок-схема установки (а) і конструкція соленоїду з контейнером для зразку біосорбенту (б)

Установка містить осцилограф С1-93 (1), електронний частотомір обчислювальний ЧЗ-64/1 (2), вимірювач добротності ВМ 560 Tesla (3) та *LC*-контур. *LC*-контур складається з конденсатора *C* (4) і соленоїда *L* (5), виготовленого з мідного проводу. Всередину соленоїду співвісно вносився циліндричний контейнер (б) для зразку.

Сигнал від генератора вимірювача добротності (3) подавали на *LC*-контур. За допомогою осцилографа (1) здійснювали візуальне

спостереження за сигналом. Частотоміром (2) визначали величину резонансної частоти контуру.

Визначення магнітної сприйнятливості проводили на частотах 12-20 МГц з похибкою, що не перевищує 0,2 %.

Дослідження 80 зразків біосорбенту, який було отримано за різних шляхів перемішування (механічне і МГДП) та з різним відсотковим вмістом магнітних наночастинок показали, що магнітна сприйнятливість біосорбенту, отриманого шляхом МГДП вища, ніж у зразків сорбенту, які отримано методом механічного перемішування.

Для розрахунку магнітної сприйнятливості за вищенаведеною формулою (4.10) за допомогою засобів прикладного програмного пакету MathCAD біосорбентів, що отримані різними шляхами та з різним відсотковим вмістом магнітних наночастинок.

Для дослідження магнітної сприйнятливості готували сухий ММБС при таких параметрах:

- механічне перемішування 2 хв., 6 хв., 15 хв., концентрація магнітних наночастинок магнетиту – 0,2%; 0,6%; 1,0%, температура сушіння 105 °С.
- магнітогідродинамічне перемішування в схрещених магнітному та електричних полях 2 хв., 6 хв., 15 хв., концентрація наночастинок магнетиту – 0,2%; 0,6%; 1,0%, температура сушіння 105 °С.

Після висушування до постійної маси ММБС подрібнювали, проводили сорбцію та здійснювали визначення магнітної сприйнятливості розчину після перемішування.

Таблиця 4.1

Залежність магнітної сприйнятливості сухого ММБС, виготовленого за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях, концентрація наночастинок магнетиту – 0,2%; 0,6%; 1,0%

| Концентрація наночастинок магнетиту | Тип перемішування | Магнітна сприйнятливість |
|-------------------------------------|---|--------------------------|
| 1,0% | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0052±0,0001 |
| 0,6% | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0042±0,0001 |
| 0,2% | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0041±0,0001 |

Встановлено (табл.4.1), що магнітна сприйнятливість ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях, у 1,3-1,7 рази вища магнітної сприйнятливості сухого ММБС, виготовленого за механічного перемішування.

Середнє відхилення магнітної сприйнятливості в процесі імітованої біосорбції для сухого ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях, складає 2,5-5 %. Середнє відхилення магнітної сприйнятливості для сухого ММБС виготовленим за механічного перемішування складає 29-35 %. Це говорить про те, що сухий ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях, є значно більш стабільним у порівнянні з сухим ММБС, виготовленим за механічного перемішування.

Таблиця 4.2

Залежність магнітної сприйнятливості сухого ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях, концентрація наночастинок магнетиту – 0,2%; 0,6%; 1,0%

| Концентрація наночастинок магнетиту | Тип перемішування | Магнітна сприйнятливість |
|-------------------------------------|---|--------------------------|
| 1,0% | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0055±0,0001 |
| 0,6% | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0052±0,0001 |
| 0,2% | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0050±0,0001 |

Таблиця 4.3

Залежність магнітної сприйнятливості сухого ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП в схрещених магнітному та електричному полях, час перемішування 2хв.; 6 хв.; 15 хв

| Час перемішування, хв. | Тип перемішування | Магнітна сприйнятливість |
|------------------------|---|--------------------------|
| 2 | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0052±0,0001 |
| 6 | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0052±0,0001 |
| 15 | Механічне перемішування | 0,003±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 0,0047±0,0001 |

Середня похибка магнітної сприйнятливості (табл.4.2,4.3) для ММБС, виготовленого методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях, з концентрацією наночастинок магнетиту 1 % складає 2,5 %, для

сорбенту з концентрацією наночастинок магнетиту 0,6 %-3,5 %, для сорбенту з концентрацією наночастинок магнетиту 0,2 % -5 %.

Середньоквадратичне відхилення магнітної сприйнятливості від її середнього значення для ММБС, виготовленого за механічного перемішування, яке характеризує стабільність магнітних властивостей ММБС, для сорбенту з концентрацією наночастинок магнетиту 1 % складає 29 %, для сорбенту з концентрацією наночастинок магнетиту 0,6 % -31 %, для сорбенту з концентрацією наночастинок магнетиту 0,2 % -35 %.

Ці результати свідчать про вищу стабільність ММБС, виготовленого методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях, в порівнянні з ММБС, виготовленого традиційними методами за різної тривалості перемішування та ефективності сорбції.

Висновки до розділу 4

1. Визначено магнітну сприйнятливість сухого ММБС, отриманого за різних методів перемішування, та показано, що при збільшенні вмісту наноманетиту в складі ММБС, збільшується його магнітна сприйнятливість.
2. Магнітна сприйнятливість сухого ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, є постійною в процесі перемішування з відхиленням від середнього значення у межах 2,5-5%, а ММБС, виготовленого при механічному перемішуванні, – в межах 29-35%.
3. Магнітна сприйнятливість сухого ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, у 1,3-1,7 рази вища магнітної сприйнятливості ММБС, виготовленого при механічному перемішуванні.

РОЗДІЛ 5 СОРБЦІЙНА ЄМНІСТЬ СУХОГО ММБС

5.1 Ефективність нативного магнітоміченого сорбенту при механічному та магнітогідродинамічному перемішуванні в схрещених електричному та магнітному полях

Для дослідження сорбційної здатності готували ММБС при таких параметрах:

- механічне перемішування, $pH=2,5$, концентрація по вазі наночастинок магнетиту – 1 %, 0,6%, 0,2%;
- МГДП у схрещених магнітному та електричних полях, $pH=2,5$, $U=0,5$ В, концентрація по вазі магнітних наноміток – 1 %, 0,6%, 0,2%.

Отриманий сорбент використовували для вилучення іонів міді, результати представлені на рис. 5.1. З графіка видно, що залишкова кількість іонів міді залежить від часу.

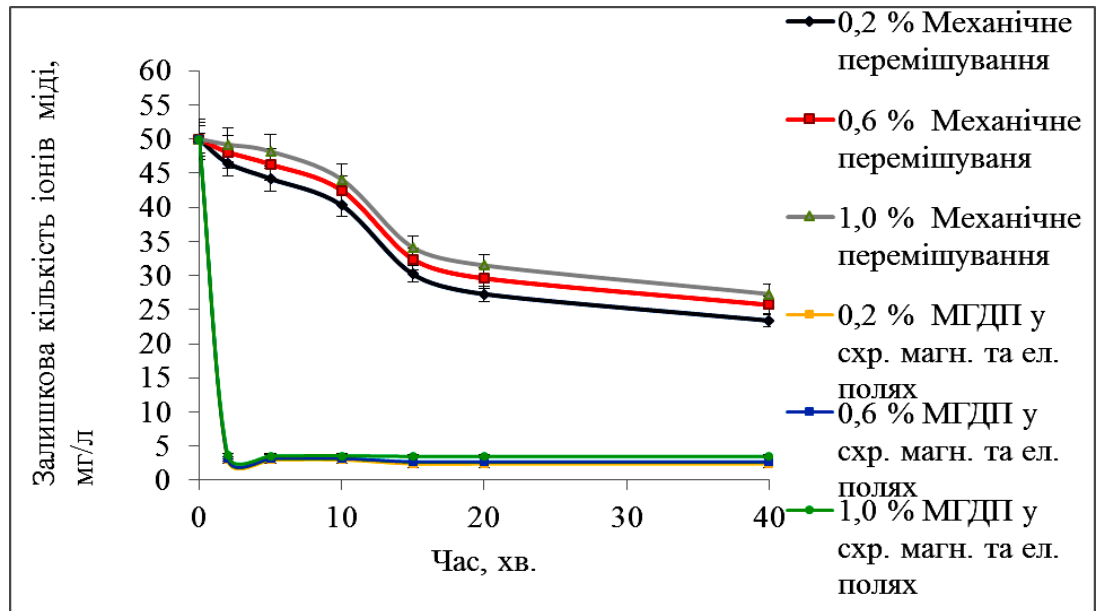


Рис. 5.1 Кінетика сорбції іонів міді нативним ММБС, виготовленого за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях концентрація магнітних наноміток – 1%; 0,6%; 0,2%

Ефективність вилучення іонів міді для нативного ММБС залежить від типу перемішування, як це показано в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Залежність сорбції іонів міді нативним ММБС, виготовленим методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях та за механічного перемішування

| Концентрація магнітних наноміток | Тип перемішування | Ефективність вилучення іонів міді, % |
|----------------------------------|---|--------------------------------------|
| 1 % | Механічне перемішування | 61±1 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 93±1 |
| 0,6 % | Механічне перемішування | 63±1 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 93±1 |
| 0,2% | Механічне перемішування | 63±1 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 93±1 |

Ефективність ММБС, виготовлених методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях на 30 % вища, ніж ефективність ММБС, виготовлених за механічного перемішування.

5.2 Визначення сорбційної здатності сухого ММБС

Дослідження сорбційної здатності отриманого за допомогою нового методу модифікованого магнітоміченого біосорбенту проводили на лабораторному спектрофотометрі ULAB 102.

Експеримент по визначенню сорбційної здатності сухого біосорбенту:

1. Готували стандартний розчин мідного купоросу (масова частка міді складала 1 г/дм³).
2. Із стандартного розчину сульфату міді приготували робочий розчин, концентрація якого складала 50 мг/дм³.
3. Сухий магнітомічений біосорбент готували згідно методики, що описана в розділі 2 дисертаційної роботи.

4. Підготували наважки сухого сорбенту, отриманого за різних типів перемішування. Концентрація сорбенту у сорбційній суміші складає 4 г/дм³.
5. Максимальний час сорбції для ММБС, отриманого методом механічного перемішування та ММБС методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях - 60 хв. Відбирались проби об'ємом 25 мл через 2 хв. та потім кожні 5 хв. проведення процесу біосорбції та фільтрувались через фільтри «біла стрічка».
6. До кожної з проб об'ємом 25 мл додавали 10 мл 10%-го лужного розчину аміаку та 15 мл дистильованої води. Оптична густина проб визначалась на довжині хвилі 590 нм у кюветі з товщиною стінки 50 мм. Концентрація контрольної проби складала 50 мг/дм³. Після вимірювання оптичної густини усіх проб на спектрофотометрі ULAB 102. За градуовальною залежністю визначали залишкову концентрацію іонів міді Cu²⁺ в розчині.

Результати аналізу представлені у таблицях 5.2 та 5.3.

Таблиця 5.2

Залежність сорбційної здатності сухого ММБС, отриманого методом механічного перемішування

| №п/п | Час проведення процесу сорбції, хв | Оптична густина проби, D | Залишкова концентрація іонів міді Cu ²⁺ , мг/дм ³ |
|------|------------------------------------|--------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 0 | 0,139 | 50,0±0,2 |
| 2 | 2 | 0,061 | 19,8±0,2 |
| 3 | 5 | 0,063 | 20,4±0,2 |
| 4 | 10 | 0,060 | 19,4±0,2 |
| 5 | 15 | 0,063 | 20,5±0,2 |
| 6 | 20 | 0,056 | 18,3±0,2 |
| 7 | 25 | 0,062 | 20,0±0,2 |
| 8 | 30 | 0,051 | 16,7±0,2 |
| 9 | 35 | 0,056 | 18,3±0,2 |
| 10 | 40 | 0,048 | 15,8±0,2 |

Продовження табл. 5.2

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|----|-------|----------|
| 11 | 45 | 0,051 | 16,7±0,2 |
| 12 | 50 | 0,048 | 15,8±0,2 |
| 13 | 55 | 0,050 | 16,3±0,2 |
| 14 | 60 | 0,048 | 15,8±0,2 |

Таблиця 5.3

Залежність сорбційної здатності сухого ММБС, отриманого методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях.

| №п/п | Час проведення процесу сорбції, хв | Оптична густина проби, D | Залишкова концентрація іонів міді Cu^{2+} , мг/дм ³ |
|------|------------------------------------|--------------------------|--|
| 1 | 0 | 0,139 | 50,0±0,2 |
| 2 | 2 | 0,009 | 3,5±0,1 |
| 3 | 5 | 0,008 | 3,0±0,1 |
| 4 | 10 | 0,008 | 3,0±0,1 |
| 5 | 15 | 0,007 | 2,8±0,1 |
| 6 | 20 | 0,006 | 2,5±0,1 |
| 7 | 25 | 0,006 | 2,5±0,1 |
| 8 | 30 | 0,006 | 2,5±0,1 |
| 9 | 35 | 0,005 | 2,1±0,1 |
| 10 | 40 | 0,006 | 2,5±0,1 |
| 11 | 45 | 0,005 | 2,1±0,1 |
| 12 | 50 | 0,006 | 2,5±0,1 |
| 13 | 55 | 0,005 | 2,1±0,1 |
| 14 | 60 | 0,005 | 2,1±0,1 |

Виявлено (рис. 5.2), що швидкість процесу біосорбції сухим ММБС максимальна у перші 2 хвилини, при цьому вилучається 93% іонів міді у порівнянні з їх початковою концентрацією у розчині. Також встановлено, що у разі проведення процесу біосорбції при використанні сорбенту, отриманого за рахунок механічного перемішування періодично спостерігається процес десорбції і внаслідок цього – збільшення концентрації іонів міді Cu^{2+} у розчині.

Як бачимо з наведеного графіку (рис. 5.2), максимально ефективний час сорбції в разі використання біосорбенту, що отриманий методом МГДП, складає 2 хвилини. За цей проміжок часу вилучається 93 % іонів міді у порівнянні з початковою їх концентрацією у розчині. Це говорить про те, що такий сорбент є ефективним, а також слід зазначити, що в разі його використання практично відсутній процес десорбції, чого не можна сказати про біосорбент, отриманий методом механічного перемішування (рис. 5.2).

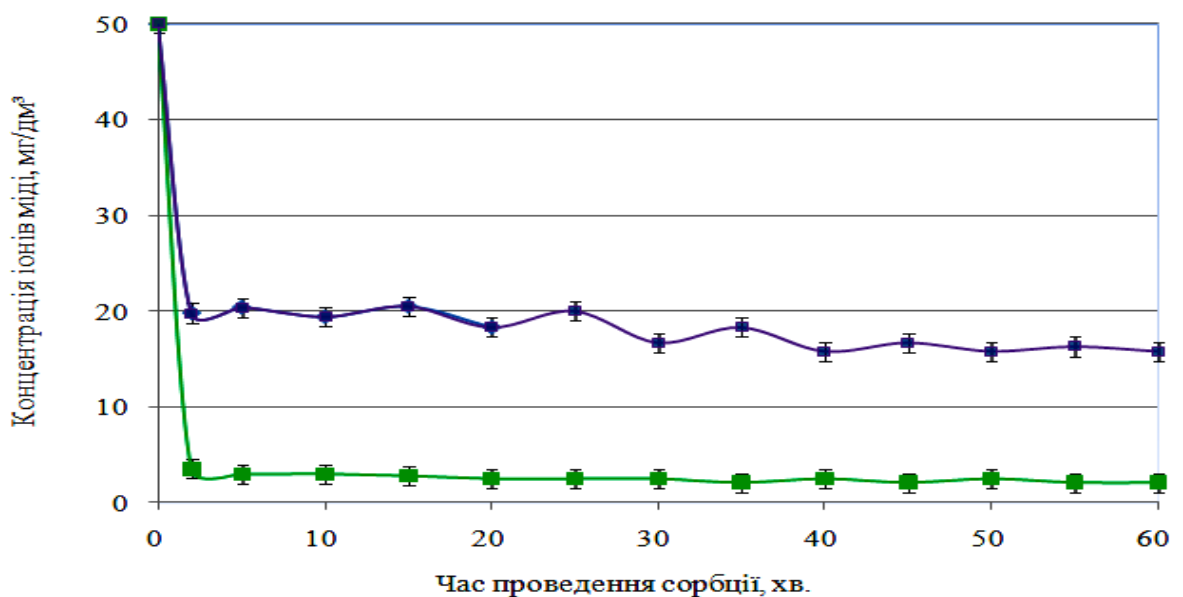




Рис. 5.2 Кінетика сорбції іонів міді сухим ММБС, виготовленим  – за механічного перемішування та  – методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях

Тому можна зробити висновок, що при використанні МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях біосорбент є ефективним, на відміну від біосорбенту, отриманого за рахунок механічного перемішування.

Ефективність вилучення іонів міді сухим ММБС отриманим методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях на 33 % вища, ніж сухого ММБС, виготовленого методом механічного перемішування та практично відсутній процес десорбції.

5.3 Ефективність сухого ММБС отриманого за механічного перемішування та в схрещених електричному та магнітному полях

Для дослідження сорбційної здатності готували сухий ММБС при таких параметрах:

- механічне перемішування, рН=2,5, концентрація по вазі магнітних наноміток – 1,0 %, 0,6 %, 0,2 %, температура сушіння 105 °С.
- МГДП у схрещених магнітному та електричних полях, рН=2,5, U=0,5 В, концентрація по вазі магнітних наноміток – 1,0 %, 0,6 %, 0,2 %, температура сушіння 105 °С.

Після висушування до постійної маси ММБС подрібнювали за допомогою лабораторного млина, а після визначали ефективність сорбції при різних дозах витрати магнетиту (1 г на 100 мл розчину, 0,6 г на 100 мл розчину, 0,2 г на 100 мл розчину) та визначали залишкову кількість іонів Cu^{2+} в розчині після перемішування.

Проводили сорбцію при механічному перемішуванні, при рН =5,5, час сорбції 40 хвилин.

На рис. 5.3 кінетика сорбції іонів міді сухим ММБС за різних методів перемішування.

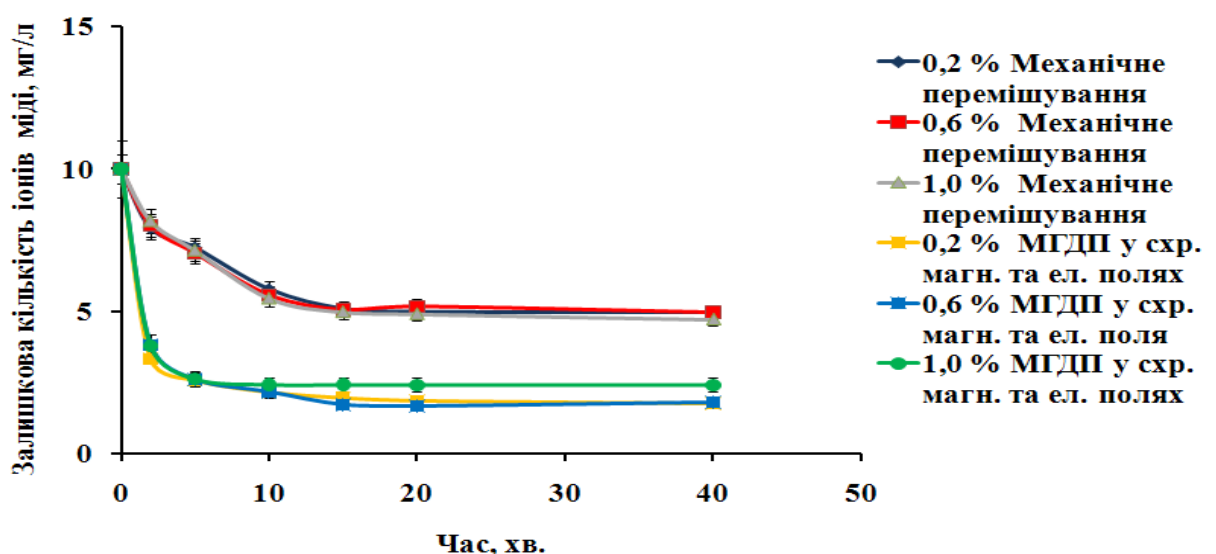


Рис. 5.3 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим за

механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 10 мг/л)

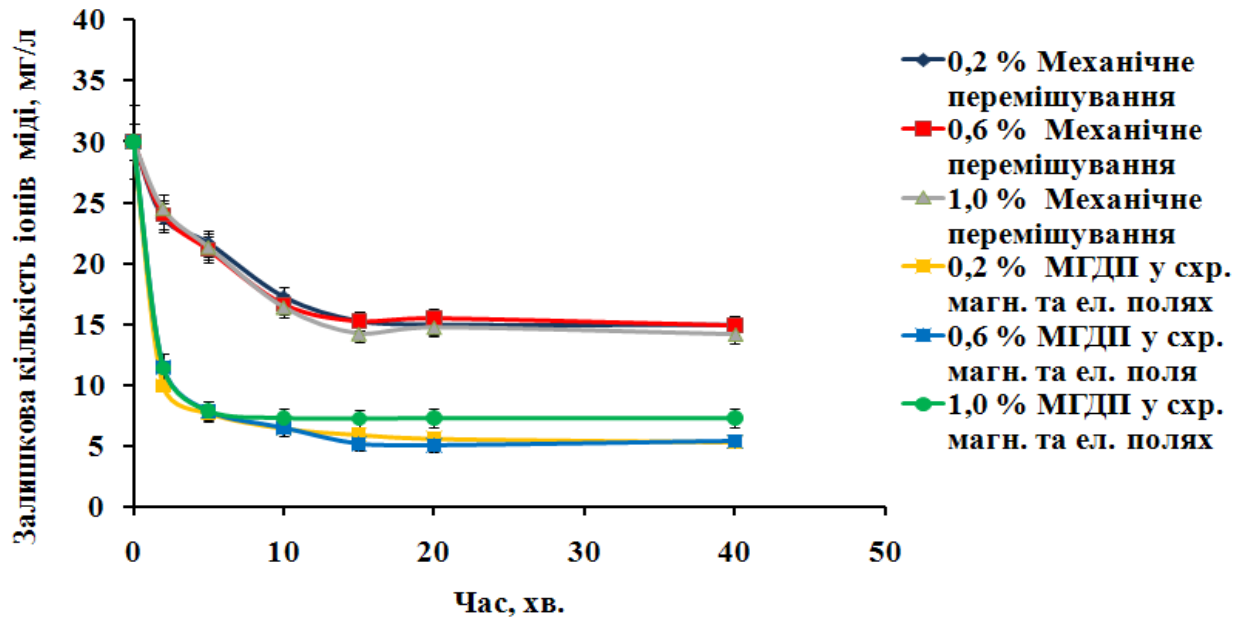


Рис. 5.4 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 30 мг/л)

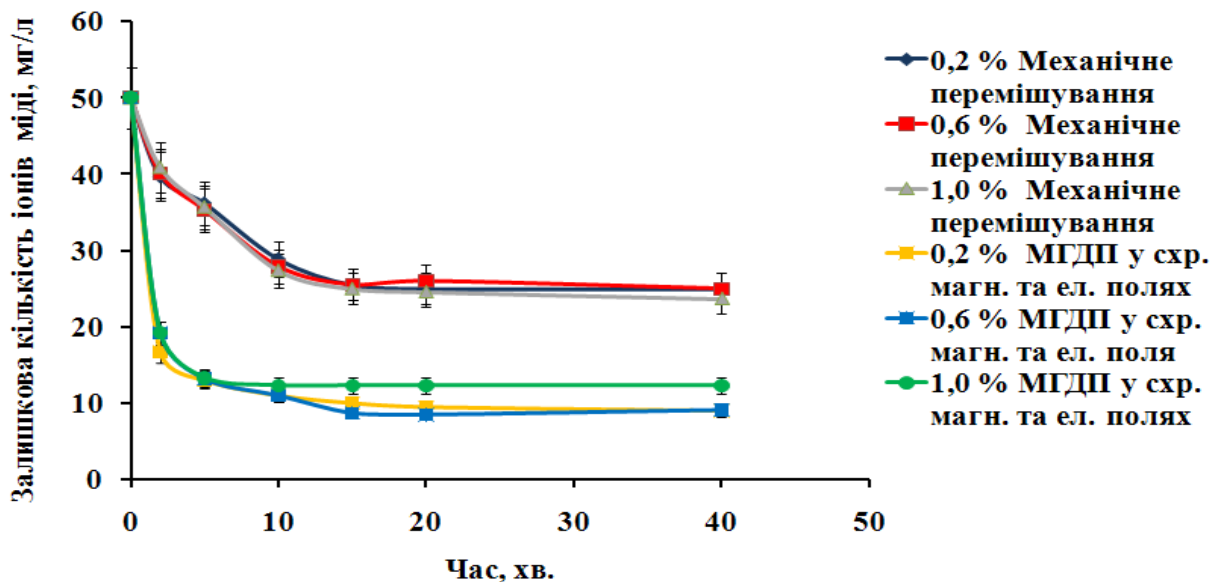


Рис. 5.5 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 50 мг/л)

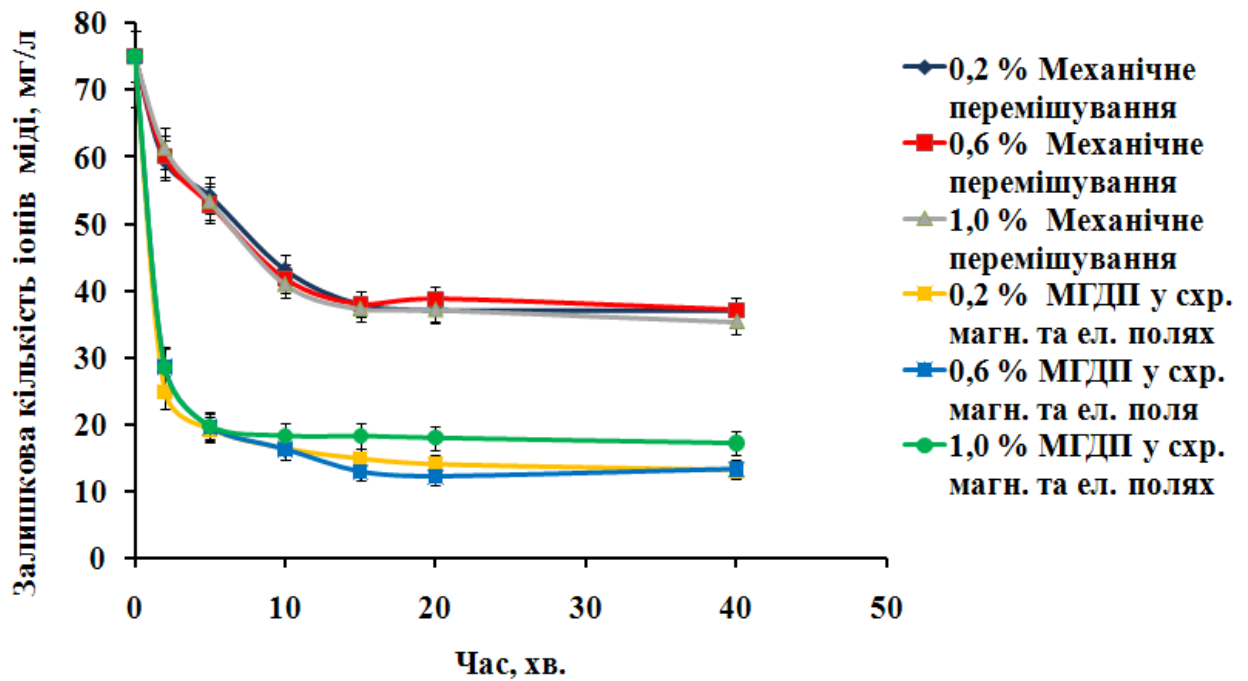


Рис. 5.6 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 75 мг/л)

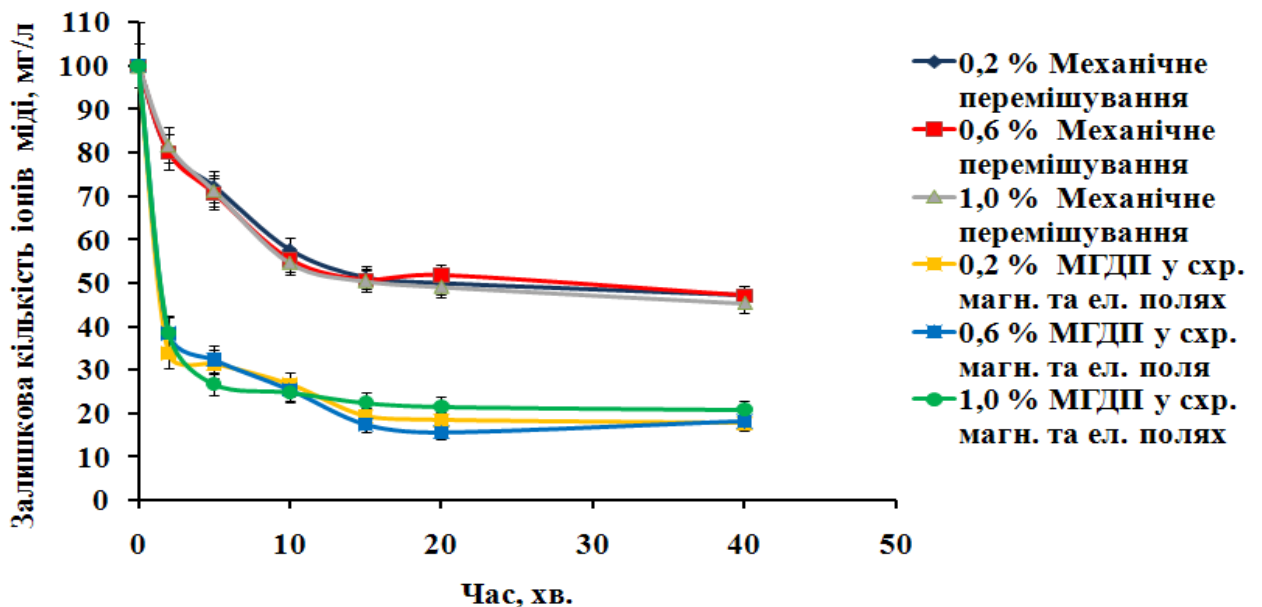


Рис. 5.7 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 100 мг/л)

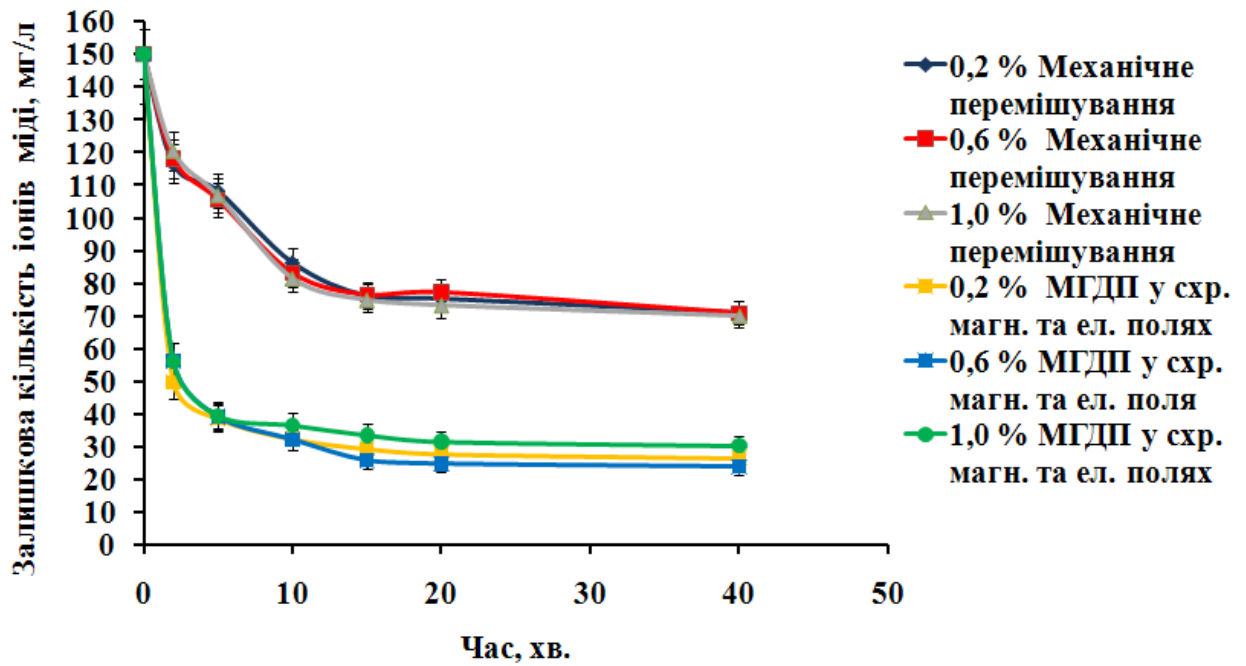


Рис. 5.8 Кінетика сорбції іонів міді ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 150 мг/л)

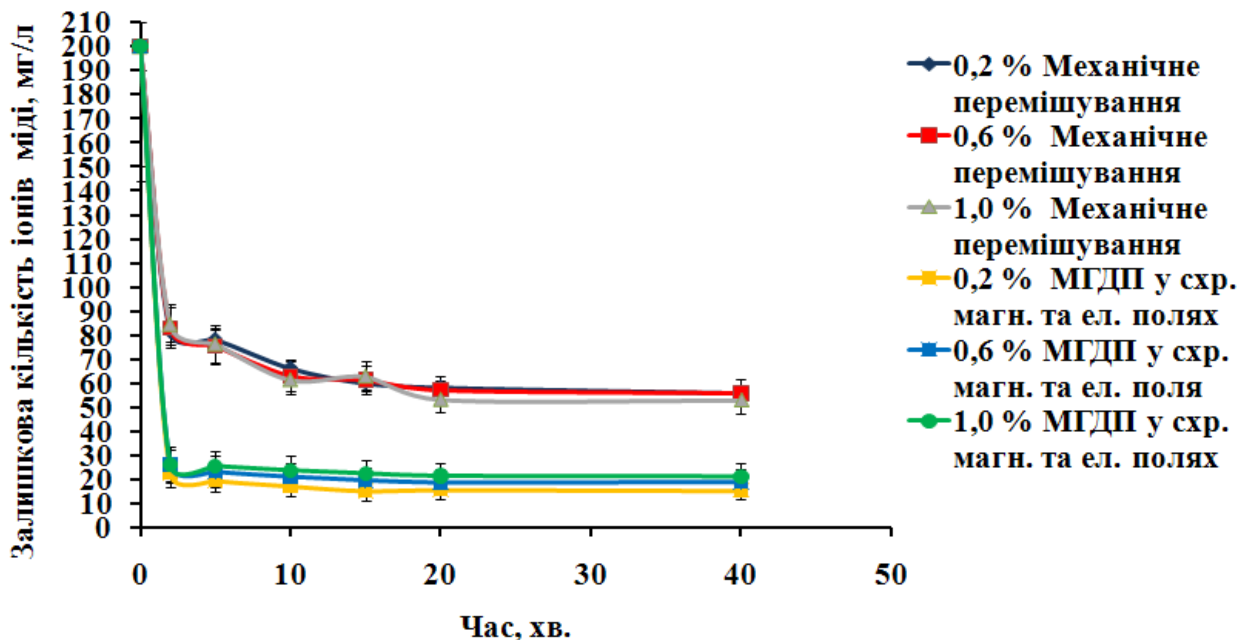


Рис. 5.9 Кінетика сорбції іонів міді сухим ММБС, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях (початкова концентрація міді 200 мг/л)

Аналізуючи сорбційну здатність сухого магнітоміченого біосорбенту, виготовленого за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях (рис.5.3-5.9), за різних початкових концентрацій міді (від 10 до 200 мг/л) побудовано ізотерми Ленгмюра (рис.5.10).

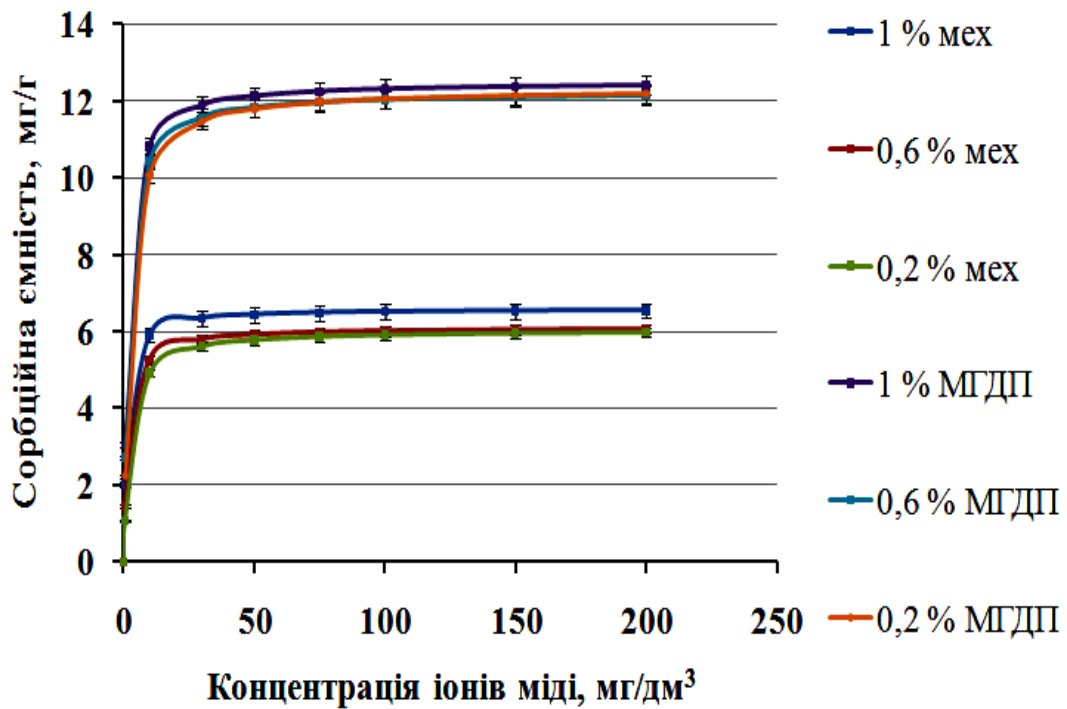


Рис. 5.10 Ізотерми Ленгмюра для сорбції іонів міді MMBC, виготовленим за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях

З рис. 5.10 видно, що сорбційна ємність сухого MMBC, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, у 2 рази вища, ніж сухого MMBC, виготовленого методом механічного перемішування.

Ефективність вилучення іонів міді для сухого магнітокерованого біосорбенту залежить від типу перемішування, як це показано в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Залежність сорбції іонів міді сухим ММБС, виготовленим методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях та за механічного перемішування

| Концентрація магнітних наноміток | Тип перемішування | Ефективність вилучення іонів міді, % |
|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1,0 % | Механічне перемішування | 60±1 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 93±1 |
| 0,6 % | Механічне перемішування | 60±1 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях | 94±1 |
| 0,2 % | Механічне перемішування | 60±1 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях | 95±1 |

Визначено ефективність сорбції сухого ММБС, виготовленого з різною концентрацією наночастинок магнетиту. Ефективність біосорбції для сорбенту, виготовленого методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях, становить – 93–95 %, для ММБС, виготовленого за механічного перемішування – 60 %.

З табл. 5.4 видно, що зі зменшенням концентрації магнітних наночастинок ефективність сорбції іонів міді збільшується, тобто підвищення концентрації наночастинок незначно збільшує кластеризацію біосорбенту.

Ефективність сухого ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях на 33 - 35% вища, ніж сухого ММБС, виготовленого методом механічного перемішування.

5.3.1 Вплив величини електричного та магнітного поля на ефективність ММБС

Для визначення сорбційної здатності готували ММБС методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях за таких параметрів:

- напруга для створення електричного струму в розчині – 0,3-0,7 В (табл. 5.5);
- напруга для створення електричного струму в розчині – 0,3-0,7 В (табл. 5.6);
- напруга для створення електричного струму в розчині – 0,3-0,7 В (табл.5.7).

Таблиця 5.5

Залежність сорбційної здатності ММБС від рН (**pH= 2,5**) та величини електричного поля

| U, В | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
|----------|---|----------|----------------|----------|----------|
| Час, хв. | Залишкова концентрація іонів міді, мг/дм ³ | | | | |
| 0 | 50±1 | 50±1 | 50±1 | 50±1 | 50±1 |
| 2 | 21,3±0,2 | 24,7±0,2 | 3,5±0,1 | 14,2±0,2 | 25,8±0,2 |
| 5 | 19,7±0,2 | 23,6±0,2 | 3,0±0,1 | 13,1±0,2 | 22,4±0,2 |
| 10 | 15,0±0,2 | 19,1±0,2 | 3,0±0,1 | 9,4±0,1 | 18,6±0,2 |
| 20 | 6,5±0,1 | 11,5±0,2 | 1,5±0,1 | 3,3±0,1 | 10,3±0,2 |
| 30 | 6,1±0,1 | 8,8±0,1 | 0,7±0,1 | 2,9±0,1 | 6,8±0,1 |
| 40 | 6,0±0,1 | 8,6±0,1 | 0,5±0,1 | 2,5±0,1 | 6,5±0,1 |

Таблиця 5.6

Залежність сорбційної здатності ММБС від рН (**pH= 3,0**) та величини електричного поля

| U,В | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
|----------|---|----------|-----------------|----------|----------|
| Час, хв. | Залишкова концентрація іонів міді, мг/дм ³ | | | | |
| 0 | 50±1 | 50±1 | 50±1 | 50±1 | 50±1 |
| 2 | 20,6±0,2 | 21,8±0,2 | 9,7±0,2 | 23,2±0,2 | 24,1±0,2 |
| 5 | 19,9±0,2 | 20,7±0,2 | 11,4±0,2 | 21,4±0,2 | 22,5±0,2 |
| 10 | 15,7±0,2 | 16,4±0,2 | 10,2±0,2 | 17,2±0,2 | 18,1±0,2 |

Продовження табл. 5.6

| | | | | | |
|----|---------|---------|----------------|---------|---------|
| 20 | 7,3±0,1 | 7,9±0,1 | 2,4±0,1 | 6,8±0,1 | 7.5±0,1 |
| 30 | 2,2±0,1 | 2,9±0,1 | 1,6±0,1 | 4,0±0,1 | 5,6±0,1 |
| 40 | 1,9±0,1 | 2,4±0,1 | 1,0±0,1 | 3,5±0,1 | 4,2±0,1 |

Таблиця 5.7

Залежність сорбційної здатності ММБС від рН (**pH= 4,0**) та величини електричного поля

| U, В | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
|----------|---|----------|------------------|----------|----------|
| Час, хв. | Залишкова концентрація іонів міді, мг/дм ³ | | | | |
| 0 | 50±1 | 50±1 | 50±1 | 50±1 | 50±1 |
| 2 | 23,7±0,2 | 22,9±0,2 | 11,2±0,2 | 24,6±0,2 | 25,8±0,2 |
| 5 | 20,6±0,2 | 21,8±0,2 | 13,4 ±0,2 | 23,5±0,2 | 22,1±0,2 |
| 10 | 16,5±0,2 | 17,3±0,2 | 12,6±0,2 | 19,4±0,2 | 18,3±0,2 |
| 20 | 3,9±0,1 | 4,4±0,1 | 2,7±0,1 | 5,6±0,1 | 6,6±0,1 |
| 30 | 2,0±0,1 | 2,2±0,1 | 1,4±0,1 | 2,6±0,1 | 3,2±0,1 |
| 40 | 1,8±0,1 | 2,0±0,1 | 1,2±0,1 | 3,5±0,1 | 3,0±0,1 |

З табл. 5.5-5.7 видно, що ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, при U=0,5 В мав на 20% вищу сорбційну здатність, ніж приготовані за інших значень напруженості електричного поля біосорбенти.

Це проявляється в тому, що вже на 2 хвилині спостерігається найнижча залишкова концентрація іонів Cu²⁺ міді для сорбентів, які отримані за відповідних умов при U=0,5 В.

5.3.2. Вплив рН на ефективність ММБС

Сорбційна здатність модифікованого ММБС виготовлених при рН=2,5 U=0,5 В, рН=3 U=0,5 В та рН=4 U=0,5 В, які мали найбільшу сорбційну здатність серед усіх інших, які отримані за відповідних рН, як це показано в табл.5.8.

Таблиця 5.8

Залежність сорбційної здатності ММБС від рН та величини електричного поля ($U=0,5$ В)

| рН | 2,5 | 3,0 | 4,0 |
|----------|---|----------|-----------|
| Час, хв. | Залишкова концентрація іонів міді, мг/дм ³ | | |
| 0 | 50±1 | 50±1 | 50±1 |
| 2 | 3,5±0,1 | 9,7±0,2 | 11,2±0,2 |
| 5 | 3,0±0,1 | 11,4±0,2 | 13,4 ±0,2 |
| 10 | 3,0±0,1 | 10,2±0,2 | 12,6±0,2 |
| 20 | 1,5±0,1 | 2,4±0,1 | 2,7±0,1 |
| 30 | 0,7±0,1 | 1,6±0,1 | 1,4±0,1 |
| 40 | 0,5±0,1 | 1,0±0,1 | 1,2±0,1 |

З табл. 5.8, що максимальна сорбційна здатність ММБС спостерігалася за $U=0,5$ В та рН = 2,5, що говорить про те, що таке значення напруги електричного поля та рН для отримання сорбенту є оптимальними.

5.4 Залежність ефективності сорбції нативного та сухого ММБС від концентрації магнітних наноміток та дисперсності

Для дослідження кластеризації сухого ММБС проводили визначення розміру кластерів на отриманих оптичних зображеннях (рис. 5.11).

Кластер (англ. *cluster*) – група однакових або подібних елементів, зібраних разом або близько один до одного. Кластерами називають наноб'єкти, які складаються з порівняно невеликої кількості атомів, від одиниць до сотень тисяч. Кластери мають нанорозміри у всіх трьох напрямках [122].

Дослідження розміру кластерів здійснювали за допомогою оптичного мікроскопа "БИОЛАМ Р-11" зі збільшенням $\times 40$. Для цього готували ММБС за таких параметрів:

- механічне перемішування, концентрація магнітних наноміток – 0,2 %, 0,6% , 1 % (рис. 5.11 а, в, д);
- МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, концентрація магнітних наноміток – 0,2 %, 0,6%, 1% (рис. 5.11 б, г, є). Мікрофотографії зразків представлено на рис. 5.11.

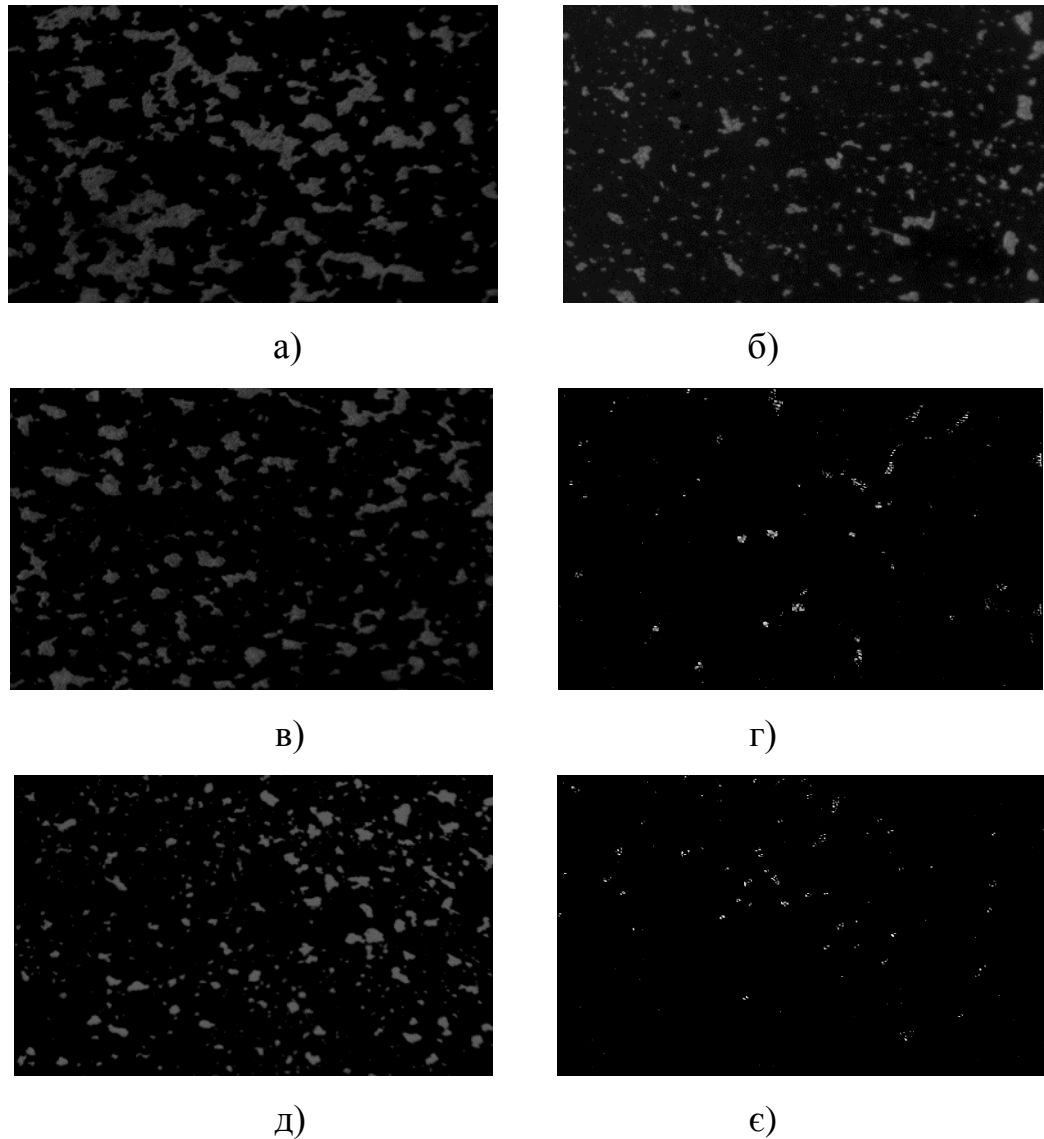


Рис. 5.11 Оптичне зображення нативного ММБС, виготовленого за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях з різним вмістом магнетиту а) механічне перемішування (1% магнетиту); б) МГДП у схрещених електричному та магнітному полях (1% магнетиту); в) механічне перемішування (0,6 % магнетиту); г) МГДП у

схрещених електричному і магнітному полях (0,6 % магнетиту); д) механічне перемішування (0,2 % магнетиту); є) МГДП у схрещених електричному і магнітному полях (0,2 % магнетиту)

За допомогою програмного забезпечення IMAGEJ визначено середні розміри кластерів на отриманих оптичних зображеннях. Результати представлені у таблиці 5.9.

Таблиця 5.9

Залежність середніх розмірів кластерів від концентрації наночастинок магнетиту, які формуються під час виготовлення нативного ММБС за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях

| Концентрація магнітних наноміток | Тип перемішування | Кількість кластерів | Середній розмір кластеру, мм |
|----------------------------------|---|---------------------|------------------------------|
| 0,2 % | Механічне перемішування | 222 | 0,011±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 658 | 0,003±0,001 |
| 0,6 % | Механічне перемішування | 395 | 0,014±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 1133 | 0,003±0,001 |
| 1,0 % | Механічне перемішування | 1650 | 0,017±0,001 |
| | МГДП у схрещених електричному та магнітному полях | 1920 | 0,005±0,001 |

Найменші кластери формують магнітомічені біосорбенти з концентрацією наночастинок магнетиту 0,2%. Зі збільшенням концентрації магнітних наноміток розміри кластерів ростуть пропорційно (рис. 5.12), крім того наночастинок магнетиту займають вільні сайти зв'язування з іонами міді, що додатково знижує сорбційну здатність біосорбентів, виготовлених з вищою концентрацією наноміток.

ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному і магнітному полях, за відповідних концентрацій магнітних наноміток, формує кластери у 1,5-3,0 рази менші, ніж ММБС, виготовлений за механічного перемішування.

Тому, ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному і магнітному полях, має більшу площу поверхні, а отже більше сайтів зв'язування для іонів міді, що відображається на ефективності вилучення іонів міді з розчину.

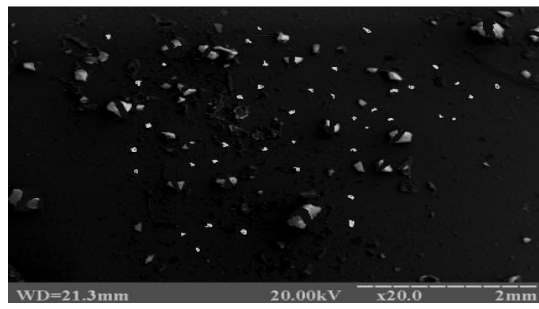
Дисперсність визначається відношенням загальної поверхні всіх частинок породи до їх сумарного об'єму або маси (питома поверхня частинок дисперсної фази) або оберненою величиною середнього розміру частинок породи [123]. Дисперсність (D) – величина, обернено пропорційна поперечному розміру частинок:

$$D = 1/d \text{ (м}^{-1}\text{)}. \quad (5.6)$$

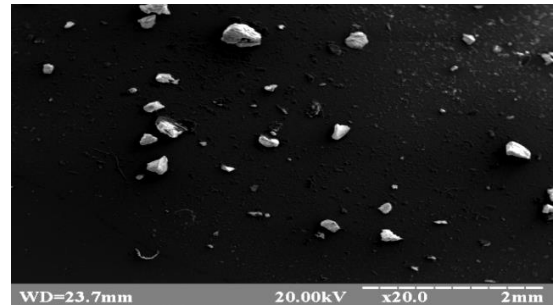
Дослідження розміру частинок здійснювали з допомогою тунельного мікроскопа РЕМТ-100 зі збільшенням у 20 разів. Для цього готували ММБС за таких параметрів:

- механічне перемішування, рН=2,5, концентрація магнітних наноміток – 1,0 %, 0,6 %, 0,2 %, температура сушіння 105 °С (рис.5.13 г, д, є).
- МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, рН=2,5, $U=0,5$ В, концентрація магнітних наноміток – 1,0 %, 0,6 %, 0,2 %, температура сушіння 105 °С (рис. 5.13 а, б, в).

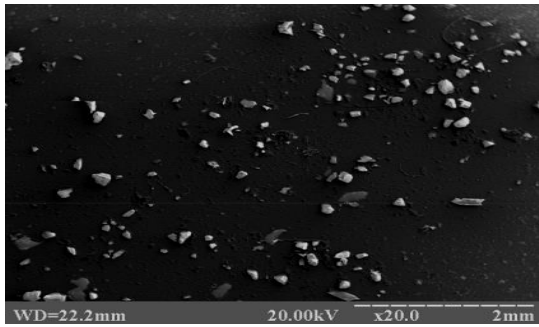
Після висушування до постійної маси ММБС подрібнювали, проводили сорбцію готували зразки.



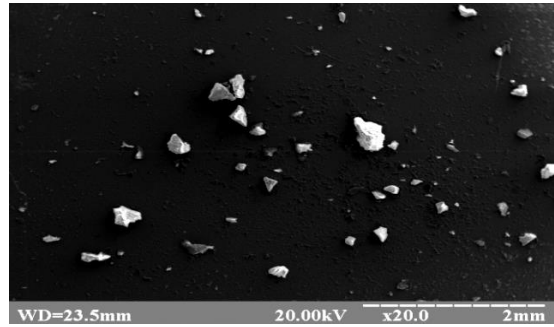
а)



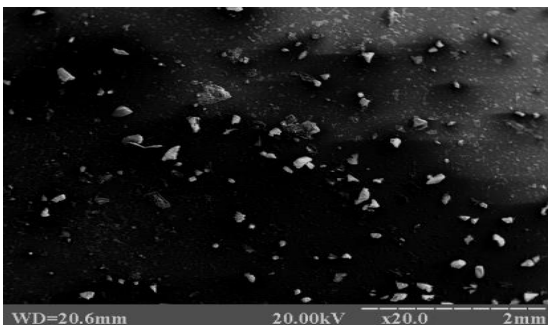
г)



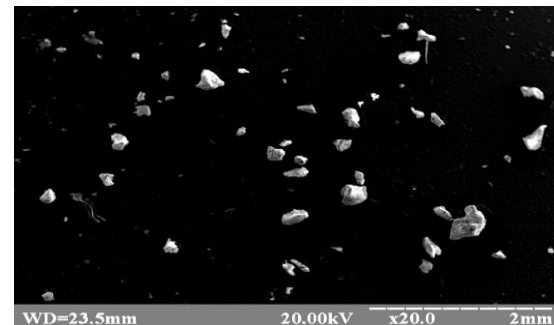
б)



д)



в)



е)

Рис. 5.12 Електронно-мікроскопічне зображення ММБС, виготовленого за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях з різним вмістом магнетиту а) МГДП у схрещених електричному та магнітному полях (0,2 % магнетиту); б) 0,6 % магнетиту; в) 1,0 % магнетиту; г) механічне перемішування (0,2 % магнетиту); д) 0,6 % магнетиту; е) 1,0 % магнетиту.

За допомогою програмного забезпечення IMAGEJ визначено дисперсність частинок сухого ММБС після подрібнення. Результати представлені у таблиці 5.10.

Залежність кількості кластерів від концентрації наночастинок магнетиту, які формуються під час виготовлення сухого ММБС за механічного перемішування та методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях

| Концентрація наночастинок магнетиту | Тип перемішування | Кількість кластерів частинок | Середній розмір кластеру, мм |
|-------------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0,2 % | Механічне перемішування | 451 | 0,006±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях | 2162 | 0,002±0,001 |
| 0,6 % | Механічне перемішування | 239 | 0,012±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях | 1353 | 0,002±0,001 |
| 1 % | Механічне перемішування | 186 | 0,016±0,001 |
| | МГДП у схрещеному електричному та магнітному полях | 736 | 0,003±0,001 |

$$m_1 = 4\pi R^3 \rho / 3, \quad (5.1)$$

де m_1 – маса одного кластера;

R – характерний радіус кластера;

ρ – густина сорбенту

m_0 – маса ММБС в одному об'ємі розчину

$$m_0 = m_1 N = 4\pi R^3 \rho N / 3 \quad (5.2)$$

де m_0 – це константа (тобто не змінюється для всіх відсотків магнетиту)

$$N = 3m_0 / 4\pi R^3 \rho \quad (5.3)$$

де S – площа сорбенту в розчині.

$$S=4\pi R^2 N=4\pi R^2 3m_0/4\pi R^3 \rho=3m_0/R\rho \quad (5.4)$$

тобто S обернено пропорційна $1/R$

$$S \sim 1/R \quad (5.5)$$

Розміри частинок ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, за відповідних концентрацій наночастинок магнетиту у 3-6 разів менші, ніж розміри частинок магнітомічених біосорбентів, виготовлених за механічного перемішування.

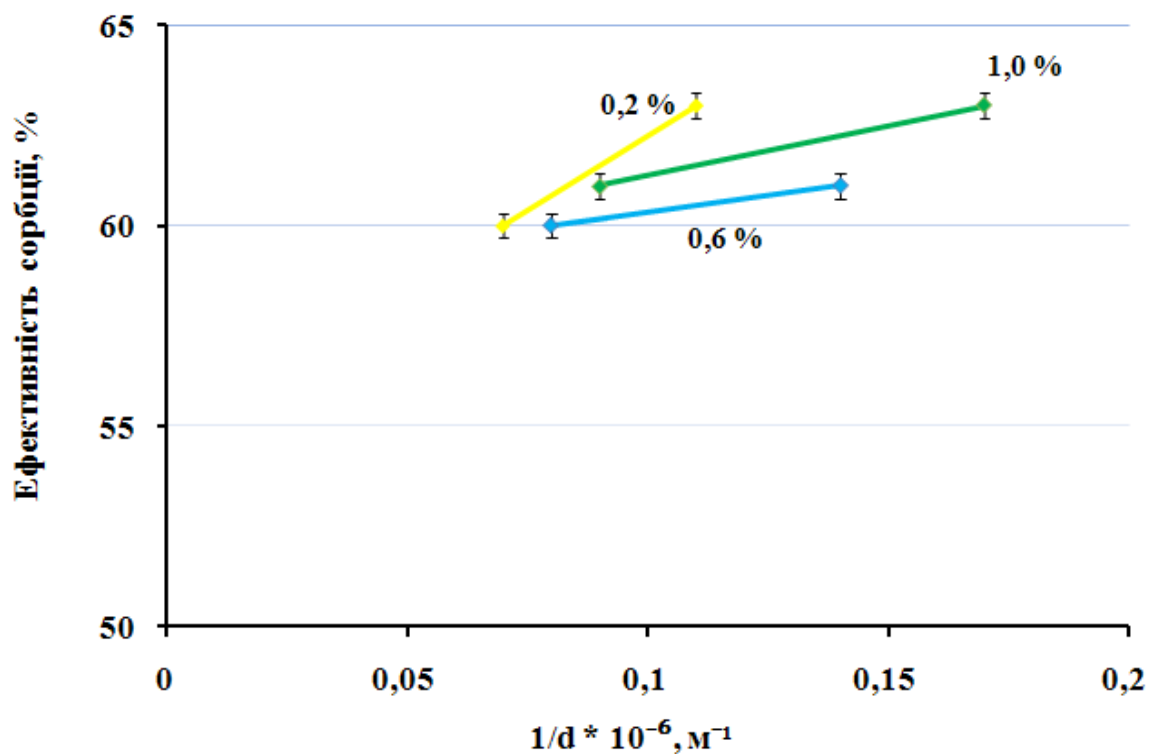


Рис. 5.13 Залежність ефективності сорбції іонів міді сухим ММБС, виготовленим за механічного перемішування при різних відсотках магнетиту від дисперсності ММБС

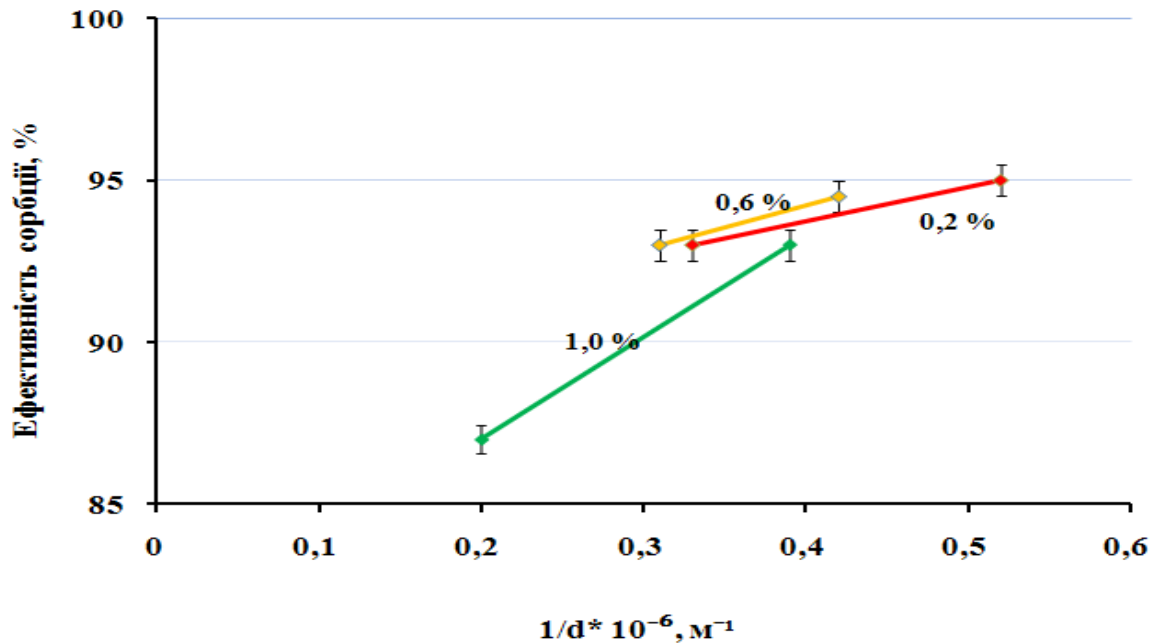


Рис. 5.14 Залежність ефективності сорбції іонів міді сухим ММБС, виготовленим методом МГДП у схрещених магнітному та електричному полях при різних відсотках магнетиту від дисперсності ММБС

З рис.5.13-5.14 видно, що сухі магнітомічені біосорбенти з концентрацією наночастинок магнетиту 0,2% формують найменші кластери. Розміри кластерів ростуть зі збільшенням концентрації магнітних наноміток пропорційно, крім того наночастинок магнетиту займають вільні сайти зв'язування з іонами міді, що впливає на зниження сорбційної здатності біосорбентів, виготовлених з вищою концентрацією наноміток.

Сухий ММБС (рис.5.14), виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, за відповідних концентрацій магнітних наноміток, формує кластери у 3,0-6,0 разів менші, ніж сухий ММБС, виготовлений за механічного перемішування (рис.5.13).

Тому, сухий ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, має більшу площу поверхні, а отже більше сайтів зв'язування для іонів міді, що відображається на ефективності вилучення іонів міді з розчину. Ефективність вилучення іонів міді сухим ММБС, виготовленим методом МГДП у схрещених магнітному та

електричному полях вища на 33–35%, ніж сухим ММБС, виготовленого методом механічного перемішування.

Висновки до розділу 5

1. Визначено залежність розміру кластерів, які формує біосорбент в процесі виготовлення з різною концентрацією наночастинок магнетиту від сорбційної здатності іонів Cu^{2+} . Середні розміри кластерів сухих ММБС, виготовлених методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях в 3 рази менші, ніж середні розміри кластерів біосорбентів, виготовлених при механічному перемішуванні. Сорбційна здатність ММБС, виготовлених методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях на 30 - 40 % вища, ніж ММБС виготовленого при механічному перемішуванні.
2. Встановлено вплив різних концентрацій магнетиту в сухому магнітоміченому БС на ефективність сорбції іонів Cu^{2+} : при концентрації магнетиту 1,0% в ММБС ефективність сорбції іонів Cu^{2+} складає 93,0 %, а при концентраціях магнетиту 0,6% та 0,2 % в ММБС – 94,0 та 95,0% відповідно.
3. Визначено сорбційну здатність сухого ММБС, виготовленого з різною концентрацією наночастинок магнетиту. Ефективність вилучення іонів міді сухим ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, становить 93 - 95%, а сухого ММБС, виготовленого методом механічного перемішування – 60 %.
4. Встановлено, що розміри кластерів пропорційно ростуть зі збільшенням концентрації магнітних наноміток. Наночастинок магнетиту 0,2% формують найменші кластери. Сухий ММБС, виготовлений методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, за відповідних концентрацій магнітних наноміток, формує кластери у 3,0-6,0 разів менші, ніж сухий ММБС, виготовлений за механічного перемішування.

РОЗДІЛ 6 БІОТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД м.СЛАВУТИЧА (КИЇВСЬКА ОБЛАСТЬ)

6.1 Дослідження ефективності технології очистки стічних вод м. Славутича

Для очистки стічних вод м. Славутича використовується фізико-хімічна очистка. При виборі методу очистки перевагу надали проекту фізико-хімічній очистки, так як альтернативний метод – біологічна очистка не вирішувала питання очистки стічних вод від важких металів та радіонуклідів.

Фізико-хімічна очистка стічних вод м. Славутича [124] дозволяє значно покращити ефективність зниження вмісту органічних забруднень до належного рівня, завислих речовин, біогенних сполук, барвників, аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР), солей важких металів, радіонуклідів.

Сутність фізико-хімічної очистки полягає у введенні у стічну воду неорганічного коагулянту і флокулянту поліакриламід, відстоювання та фільтрування через грубозернисту загрузку. При цьому зі стічних вод видаляється основна частина завислих, органічних та мінеральних домішок та більша частина розчинних органічних домішок. Вказаний спосіб забезпечує ступінь очистки від органічних забруднень, завислих речовин, нафтопродуктів, АПАР, барвників та ін.

Використання фізико-хімічного методу очистки стічних вод дає можливість скоротити площу очисних споруд в 1,5-2,0 рази у порівнянні з біологічним методом очистки та знизити капітальні та експлуатаційні затрати в порівнянні з традиційною біологічною очисткою (аеротенки, біофільтри) [124].

На очисні споруди поступає суміш господарсько-побутових і виробничих стічних вод. Приймання виробничих стічних вод у комунальну систему каналізації здійснюється відповідності з „Правилами приймання

стічних вод підприємств в систему каналізації м. Славутича”, затверджених рішенням міськвиконкому, в яких встановлені допустимі концентрації забруднюючих речовин в стічних водах, що скидаються підприємствами в міську каналізацію. На очисні споруди можуть бути прийняті стічні води, що не викликають порушення їх роботи і забезпечують безпеку їх експлуатації. Характеристика основних забруднень стічних вод наведена у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Фактичні концентрації забруднюючих речовин, що надходять зі стічними водами м. Славутича

| № | Найменування показника | Концентрація |
|-----|------------------------|---|
| 1. | Завислі речовини | 297,0±5 мг/ дм ³ |
| 2. | БСК ₅ | 258,0 ±6 мгО ₂ / дм ³ |
| 3. | ХСК | 441,0 ±3 мгО/ дм ³ |
| 4. | pH | 7,57±0,06 од. |
| 5. | Азот амонійних солей | 37,2±0,5 мг/ дм ³ |
| 6. | Нітрити | 0,43±0,05 мг/ дм ³ |
| 7. | Нітрати | 1,17±0,08 мг/ дм ³ |
| 8. | Фосфати | 8,3±0,16 мг/ дм ³ |
| 9. | АПАР | 0,34±0,03 мг/ дм ³ |
| 10. | Сухий залишок | 642,0±8 мг/ дм ³ |
| 11. | Сульфати | 38,3±0,4 мг/ дм ³ |
| 12. | Хлориди | 43,8±0,6мг/ дм ³ |
| 13. | Нафтопродукти | 0,41±0,02 мг/ дм ³ |
| 14. | Залізо | 0,59±0,05 мг/ дм ³ |

Стічні води від житлових масивів і промислових підприємств міста надходять на головну каналізаційну насосну станцію (ГКНС) (1), де через блок SPIRAC (ступінчасту решітку для тонкого очищення стоків), відбувається очистка від завислих домішок (насіння, нитки, решти їжі та ін.), потім стічна вода по напірно-самоплинномуколектору d=400 мм потрапляє в приймальну камеру (ПК) (2) (рис.6.1). На очисні споруди в даний час надходить біля 4000 м³ стічних вод на добу. Середньогодинна витрата

стічних вод (при рівномірному надходженні протягом доби) складає 167 м³. Коефіцієнт годинної нерівномірності – 1,43. Максимальна кількість стічних вод складає 350–400 м³/год. В ПК (2) скидаються також зворотні води каналізаційно-очисних споруд (КОС) (дренажні стоки з мулових, компостних, піскових площадок та мулоущільнювачів).

Після ПК (2) по ходу руху стоків встановлені вертикальна (3) та горизонтальна (4) решітки, які забезпечують додаткову затримку крупних забруднень, які містяться в стічних водах. Проводиться регулярна чистка решіток, яка необхідна для забезпечення нормального потоку стічних вод по лотку Вентурі (6). Потім стічна вода проходить крізь пісколовки (5). Пісколовки, з круговим рухом води, призначені для виділення важких мінеральних домішок (головним чином піску) зі стічної води. Видалення піску з пісколовки здійснюється за допомогою гідроелеватору. Вигрузка пісколовок на піскову площадку виконується кожну зміну. Їх робота оснований на використанні гравітаційних сил. Пісколовки забезпечують 85-90% видалення піску та інших мінеральних сумішей.

В лоток Вентурі (6) подається коагулянт сірчаноокислий алюміній та флокулянт поліакриламід. Для обліку стоків і автоматичного регулювання подачі реагентів, встановлений вузол обліку стоків.

Після лотку Вентурі (6) стічна вода потрапляє в камеру хлоп'єутворення (7), а потім у вертикальні відстійники (8), об'єм яких складає 376 м³. Камера хлоп'єутворення (7) розрахована на десятихвилинне перебування стічної води, при цьому підтримується необхідна інтенсивність перемішування, яка створює оптимальні умови для коагуляції забруднень і утворення пластівців.

Основна маса грубодисперсних завислих речовин випадає в осад у вертикальних відстійниках впродовж 1,5 години.

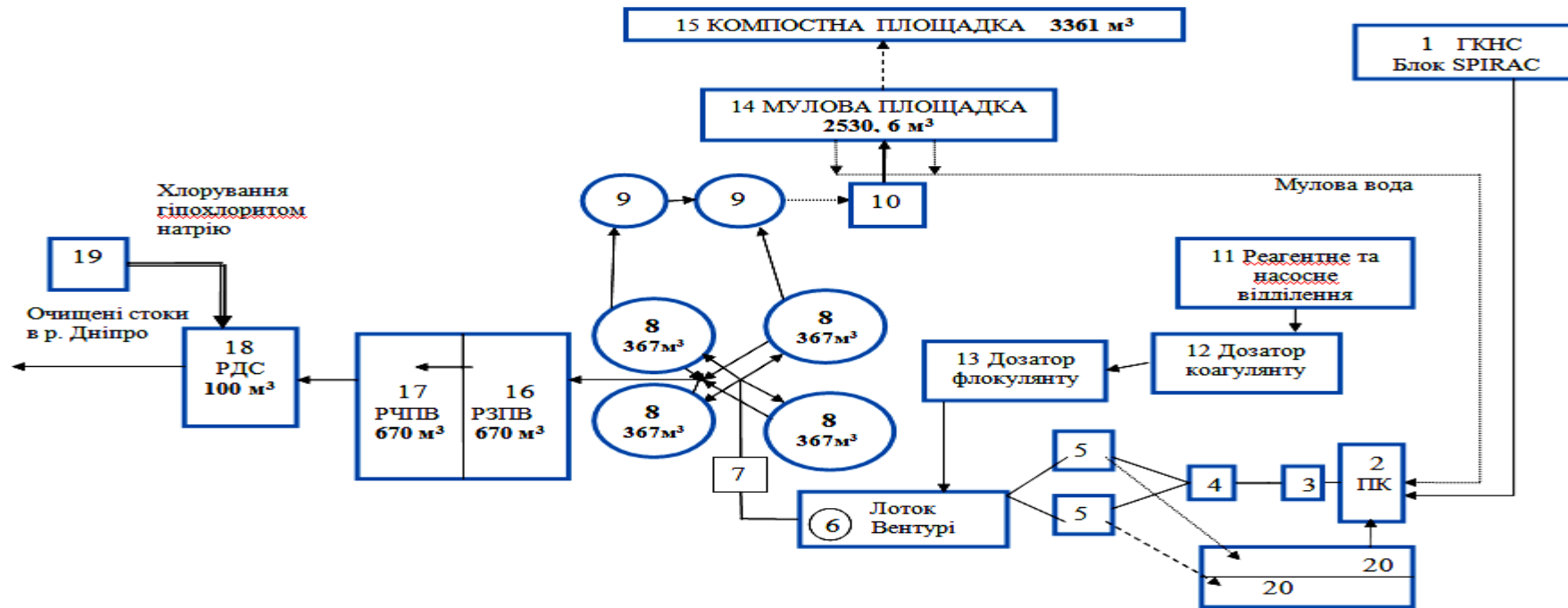


Рис. 6.1 Блок-схема очистки стічних вод м. Славутича

1 – головна насосна каналізаційна станція (ГКНС); 2 – приймальна камера (ПК); 3 – вертикальна решітка; 4 – горизонтальна решітка; 5 – пісколовки; 6 – Лоток Вентурі та вузол обліку стоків; 7 – камера хлоп'єутворення; 8 – вертикальні відстійники; 9 – мулоушільнювачі; 10 – відстійник; 11 – реагентне та насосне відділення; 12 – дозатор коагулянту; 13 – дозатор флокулянту; 14 – мулова площадка; 15 – компостна площадка; 16 – резервуар забрудненої промивної води (РЗПВ); 17 – резервуар чистої промивної води (РЧПВ); 18 – резервуар доочищених стоків (РДС); 19 – хлораторна; 20 – піскові майданчики

Осад із вертикальних відстійників (8) поступає самопливом в мулоущільнювачі (9). Видалення осаду із відстійників виконується 1 раз в 3 дні. Відстійники розраховані на ефект освітлення стічних вод до 65-75% при вологості осаду 93-95%. Мулові площадки забезпечують зниження вологості осаду із мулоущільнювачів до 70-80% за рахунок дренажів. Збір та вивіз зневодненого осаду з площадок механізовано.

Після мулових площадок зневоднений до 80% вологості осад подається для компостування на компостні площадки, де він зберігається 4 роки у вигляді штабелів. Площадки для компостування повинні забезпечувати знезараження зневодненого осаду в процесі тривалого зберігання (4 роки) впродовж розігріву, який триває в результаті перегнивання органічних забруднень, сконцентрованих в осаді. Мулова вода із мулоущільнювачів (9) потрапляє у відстійник (10) та по дренажній мережі КОС направляється в приймальну камеру (2).

Після вертикальних відстійників (8) освітлена вода переливається через зубчатий водозлив в збірний кільцевий лоток і відводиться самопливом по трубі, (діаметр якої – 600 мм, довжина труби – 200 м, час перебування стоків у трубі – 2 хвилини) в резервуарі забрудненої промивної води (РЗПВ) (16), де час перебування стоків складає 3 години, а потім самопливом вода переливається в резервуар чистої промивної води (РЧПВ) (17), де очищена стічна вода перебуває 2,5 години. При проходженні через ці резервуари дрібні забруднення випадають в осад та відбуваються процеси відстоювання та освітлення води.

Освітлені стоки самопливом надходять в резервуар доочищених стоків (РДС) (18), час перебування освітленої води в ньому складає 10 хвилин, куди по трубопроводу із хлораторної (19) для знезараження подається гіпохлорит натрію. По бактерицидній дії гіпохлорит натрію порівнюється з рідким хлором. Дозування відбувається за допомогою регулювання подачі розчину гіпохлорита натрію насосом-дозатором при хімічному контролі витрат реагенту по вмісту активного хлору в робочому розчині, а також з визначенням залишкового хлору в доочищених стоках. Доза по активному хлору дорівнює 3,5-4,0 г/м³ стоків, по

залишковому $1,5-2 \text{ г/м}^3$. Необхідний час контакту з гіпохлоритом натрію 30 хвилин, забезпечується в трубопроводі доочищених стічних вод довжиною 6 км, яка проходить від КОС до р. Дніпро.

Знезаражена очищена стічна вода самопливом (або насосами, якщо велике надходження стоків) по колектору надходить в річку Дніпро. Кінцева частина колектору виконана у вигляді розсіюючих випусків. Розсіюючі випуски розміщені в районі с. Неданчичи на 118 км вище від Київської ГЕС; 50 м від берегової бровки.

Лабораторія хіміко-аналітичного контролю проводить відбір проб води та її аналіз на всіх етапах очистки та робить висновок про ефективність роботи кожної ланки очистки стічних вод. Очистка стічних вод на КОС в цілому задовільна. Однак є перевищення ГДС доочищених вод по таких показниках як: фосфати, залізо загальне, завислі речовини, нітрити.

Як видно з табл. 6.2, зразки очищених стічних вод являють собою багатокомпонентну суміш [125].

Таблиця 6.2

Показники якості очищених стічних вод м. Славутич, очищених традиційним методом

| № | Найменування показника | Концентрація | ГДС |
|----|------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1. | ХСК | $135 \pm 3 \text{ мгО/дм}^3$ | $80,0 \text{ мгО/дм}^3$ |
| 2. | Запах | IV бали | I бал |
| 3. | pH | $7,62 \pm 0,06$ од. | 6,5–8,5 од. |
| 4. | Азот амонійних солей | $17,6 \pm 0,5 \text{ мг/дм}^3$ | $11,3 \text{ мг/дм}^3$ |
| 5. | Нітрити | $0,45 \pm 0,05 \text{ мг/дм}^3$ | $0,04 \text{ мг/дм}^3$ |
| 6. | Фосфати | $8,50 \pm 0,16 \text{ мг/дм}^3$ | $4,0 \text{ мг/дм}^3$ |
| 7. | Залізо | $0,56 \pm 0,05 \text{ мг/дм}^3$ | $0,38 \text{ мг/дм}^3$ |

Таким чином, навіть після реагентного традиційного очищення стічних вод в умовах діючої каналізаційно-очисної станції м. Славутич показник загального забруднення вод – хімічного споживання кисню (ХСК) перевищує гранично

допустимий скид (ГДС) у 1,7 разів, нітритів – у 11 разів, фосфатів і заліза відповідно – у 2,1 і 1,5 разів [125].

6.2 Біотехнологічна схема очистки стічних вод м. Славутича з використанням нового методу магнітомічення сухого

Для покращення роботи очисних споруд та підвищення їх надійності запропонована нова схема очистки стічних вод з використанням сухого ММБС.

Проведено дослідно-лабораторний експеримент по внесенню сухого ММБС в лабораторні циліндри, об'ємом 1 л (табл. 6.3). При дослідженні вилучення забруднень із стічної води протягом 0,5 год. залежно від концентрації ММБС виявлено, що зростання дози сухого ММБС від 1 г/дм³ до 5 г/дм³ ефективно знижує концентрацію усіх досліджених показників – ХСК, азоту амонійного, нітритів, фосфатів, заліза загального, запаху. Значення рН після біосорбції залишалось в межах ГДС [125]. Норма витрати сухого сорбенту у світовій практиці складає 3-4 г/дм³[126-130].

Таблиця 6.3

Вплив дози біосорбенту на якість доочищення стічних вод при тривалості біосорбції 0,5 годин

| Найменування проб | Доза ММБС г/дм ³ | Показники якості стічних вод | | | | | | |
|-------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|-------------|------------------|
| | | ХСК мгО/дм ³ | Азот амонійний мг/дм ³ | Нітрити мг/дм ³ | Залізо загальне мг/дм ³ | Фосфати мг/дм ³ | Запах, бали | рН, од. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Контроль | - | 135,3±3 | 17,7±0,5 | 0,46±0,05 | 0,59±0,05 | 8,7±0,16 | V | 7,65±0,06 |
| Проба 1 | 1,0 | 122±3 | 14,9±0,4 | 0,39±0,04 | 0,51±0,04 | 7,7±0,15 | III | 7,56±0,05 |
| Проба 2 | 2,0 | 111±2 | 13,3±0,3 | 0,35±0,03 | 0,48±0,03 | 6,7±0,14 | II | 7,51±0,04 |
| Проба 3 | 3,0 | 93±2 | 12,9±0,2 | 0,15±0,02 | 0,39±0,02 | 5,4±0,13 | I | 7,49±0,03 |
| Проба 4 | 4,0 | 78±1 | 10,1±0,1 | 0,04±0,01 | 0,30±0,01 | 3,4±0,12 | I | 7,44±0,02 |
| Проба 5 | 5,0 | 78±1 | 10,0±0,1 | 0,04±0,01 | 0,30±0,01 | 3,2±0,11 | I | 7,43±0,01 |
| ГДС | | 80,0 | 11,3 | 0,04 | 0,38 | 4,0 | I | 6,5-9,5 |

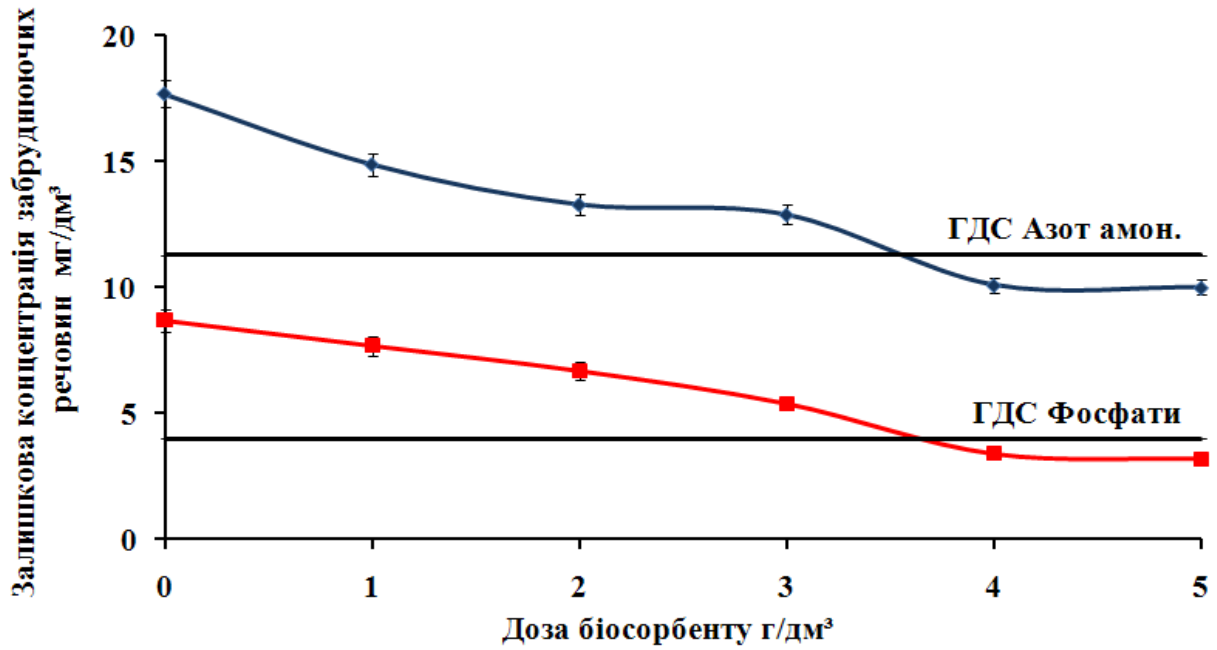


Рис. 6.2 – Залежність сорбційної здатності сухого ММБС від дози сорбенту щодо: ◆ – азоту амонійного та ■ – фосфатів [125]

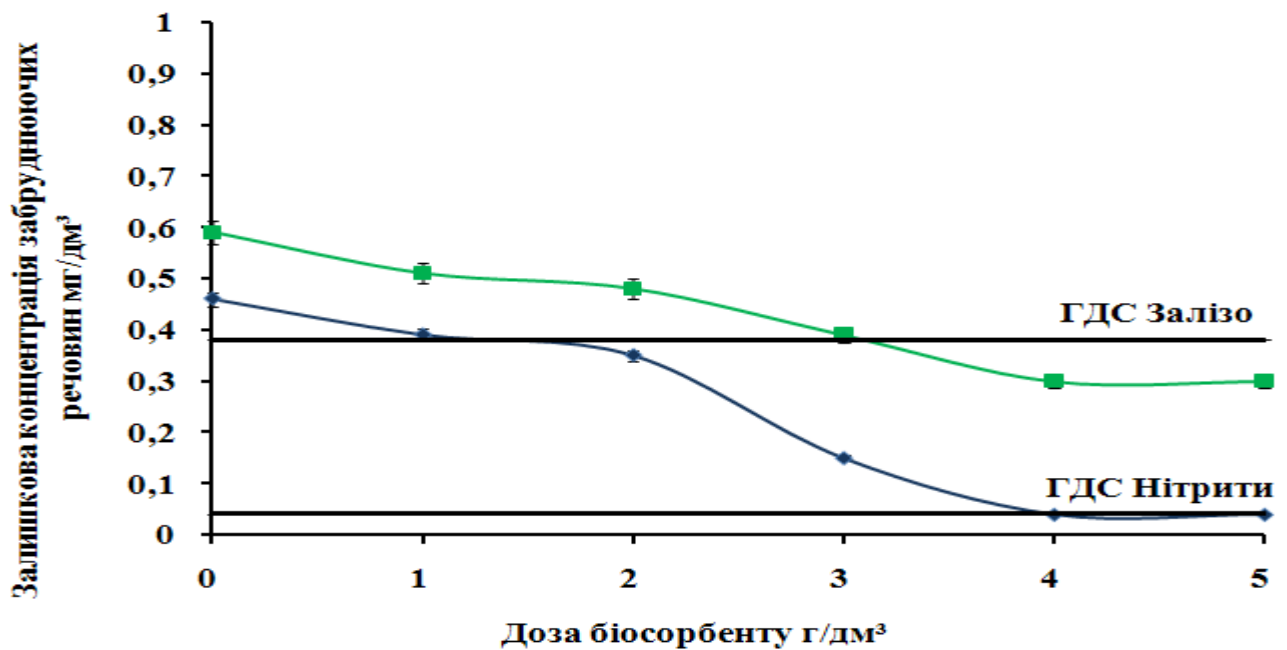


Рис. 6.3 – Залежність сорбційної здатності сухого ММБС від дози сорбенту щодо: ◆ – нітритів та ■ – заліза [125]

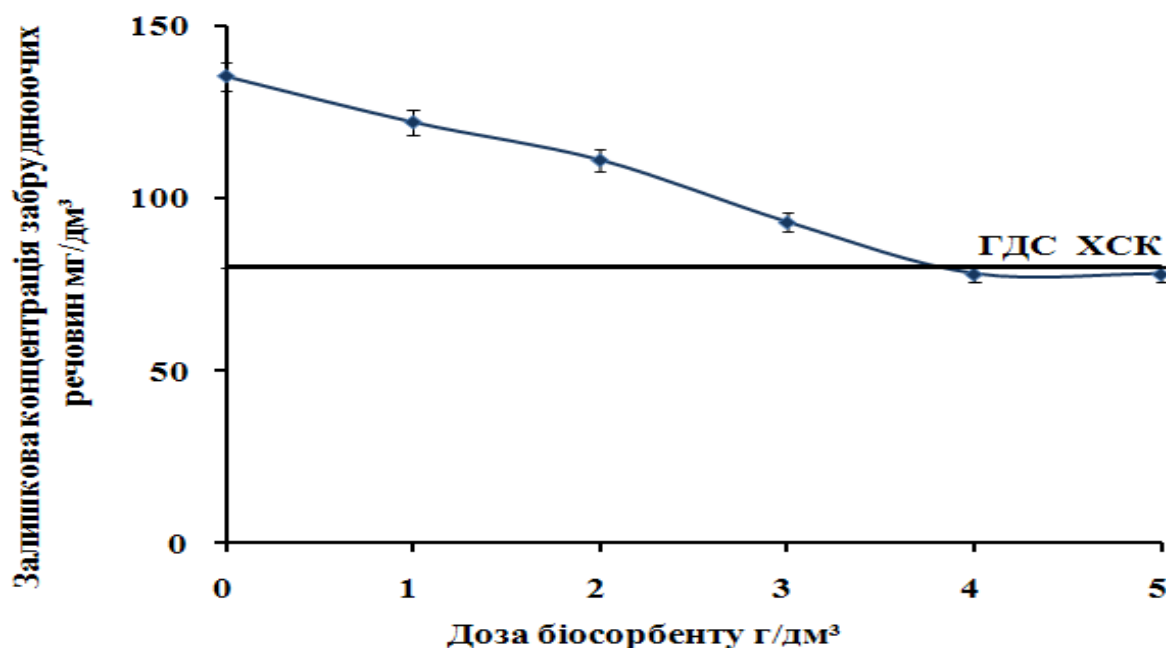


Рис. 6.4 – Залежність сорбційної здатності сухого ММБС від дози сорбенту щодо: ◆ – ХСК [125]

Як видно з рис.6.2, зростання дози ММБС від 1 г/дм³ до 4 г/дм³ забезпечує зменшення концентрації забруднювачів від 17,7 мг/дм³ до 10,1 мг/дм³ для азоту амонійного і від 8,7 мг/дм³ до 3,4 мг/дм³ для фосфатів, але збільшення дози від 4 г/дм³ до 5 г/дм³ не приводило до суттєвого позитивного ефекту. Стабільною виявляється, як це представлено на рис. 6.3, при цих же дозах ММБС 4 - 5 г/дм³ і концентрація нітритів та заліза. Також ефективним є вплив ММБС на різноманітні органічні і неорганічні забруднювачі, які містяться у побутових стічних водах і оцінюються за показником ХСК, як це показано на рис. 6.4. Представлений графік виявляє, що збільшення дози ММБС доцільно до 4 г/дм³ [125].

При дослідженні ефективності вилучення забруднюючих речовин сухим ММБС залежно від його дисперсності та тривалості контакту з забрудненою водою виявлено існування певних тенденцій. Так, запах стічної води зникає в усіх варіантах досліджених діапазонів дисперсності сухого ММБС при використанні

біосорбенту. Також в усіх варіантах досліджені показники стічної доочищеної води задовольняють вимогам ГДС за показниками ХСК, азота амонійного, заліза (для ХСК ГДС = 80 мг/дм³; для азоту амонійного – 11,3 мг/дм³; для заліза – 0,38 мг/дм³).

Зразок доочищеної води в пробі 2 виявився найкращим по зниженню концентрації основних показників, що дає підстави вважати оптимальним час біосорбції, який складає 20 хвилин, а максимальний розмір частинок сухого ММБС– 0,1 мм. Результати експериментів представлені у табл. 6.4 та на рис. 6.5-6.7 [125].

Таблиця 6.4

Вплив максимальної дисперсності сухого ММБС та тривалості біосорбції, дозою 4 г/дм³ на якість доочищення стічних вод

| Найменування проб | Максимальний розмір частинок, мм | Тривалість, хв. | Показники якості стічних вод | | | | | | |
|-------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------|------------------|
| | | | ХСК, мгО/дм ³ | Азот амонійний, мг/дм ³ | Нітрити, мг/дм ³ | Залізо загальне, мг/дм ³ | Фосфати, мг/дм ³ | Запахбали | рН, од. |
| Контроль | - | - | 136,7±3 | 18,4±0,5 | 0,48±0,05 | 0,60±0,05 | 8,70±0,16 | V | 7,68±0,06 |
| Проба 1 | 0,1 | 10 | 82±2 | 10,8±0,3 | 0,08±0,02 | 0,33±0,02 | 4,20±0,15 | I | 7,49±0,05 |
| Проба 2 | 0,1 | 20 | 71±1 | 9,8±0,2 | 0,04±0,01 | 0,29±0,01 | 3,10±0,10 | I | 7,43±0,03 |
| Проба 3 | 0,1 | 30 | 76±2 | 10,0±0,1 | 0,04±0,01 | 0,25±0,01 | 3,30±0,11 | I | 7,47±0,04 |
| Проба 4 | 1,0 | 10 | 78±2 | 10,1±0,1 | 0,04±0,01 | 0,30±0,01 | 3,40±0,12 | I | 7,44±0,03 |
| Проба 5 | 1,0 | 20 | 75±1 | 10,4±0,3 | 0,04±0,01 | 0,31±0,02 | 3,30±0,11 | I | 7,47±0,04 |
| Проба 6 | 1,0 | 30 | 76±1 | 10,4±0,3 | 0,04±0,01 | 0,33±0,02 | 3,60±0,13 | I | 7,49±0,05 |
| ГДС | - | - | 80,0 | 11,3 | 0,04 | 0,38 | 4,0 | I | 6,5-9,5 |

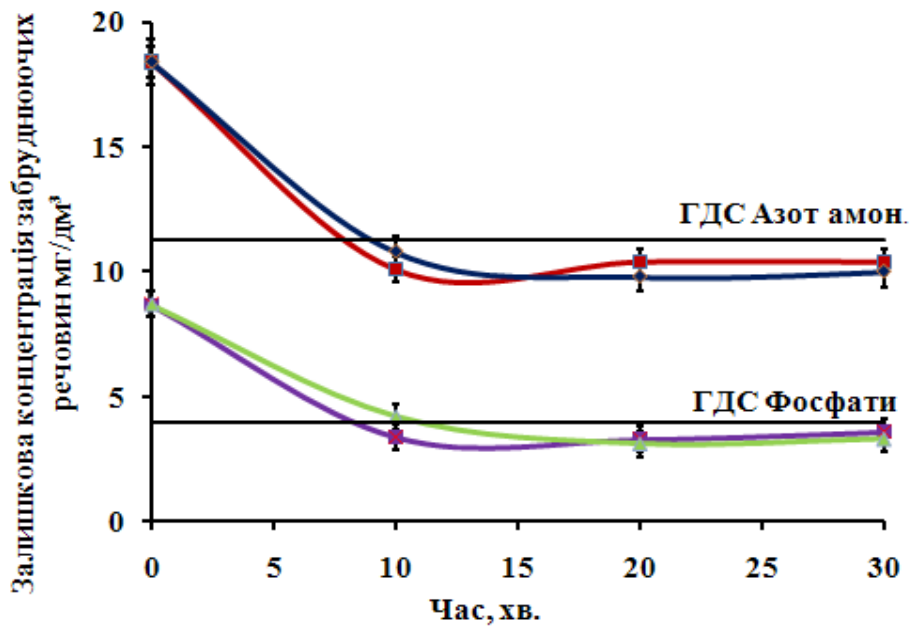


Рис.6.5 – Залежність сорбційної здатності сухого ММБС від часу біосорбції та максимальної дисперсності щодо: \bullet – азоту амонійного 1; \blacksquare – азоту амонійного 2 та \blacktriangle – фосфатів 1; \times – фосфатів 2; 1 – максимальна дисперсність частинок ММБС – 0,1 мм; 2 – максимальна дисперсність частинок ММБС – 1,0 мм [125]

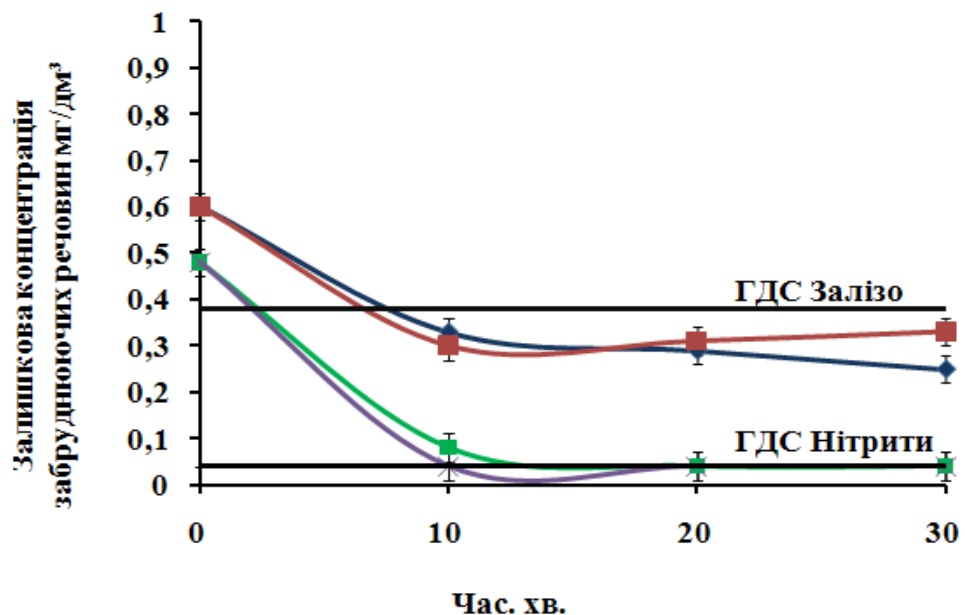


Рис. 6.6 – Залежність сорбційної здатності сухого ММБС від часу біосорбції та максимальної дисперсності по щодо: \blacktriangle – нітритів 1; \times – нітритів 2 та \bullet – заліза 1; \blacksquare – заліза 2; 1 – максимальна дисперсність частинок ММБС – 0,1 мм; 2 – максимальна дисперсність частинок ММБС – 1,0 мм [125]

Аналіз залежності сорбційної здатності від часу біосорбції, представлений на рис. 6.5, 6.6, свідчить, що для азоту амонійного, фосфатів, нітритів та заліза найбільша ефективність існує на початку процесу, при тривалості 15-20 хв. В цей період процес стабілізується, а подальше збільшення тривалості процесу недоцільне [125].

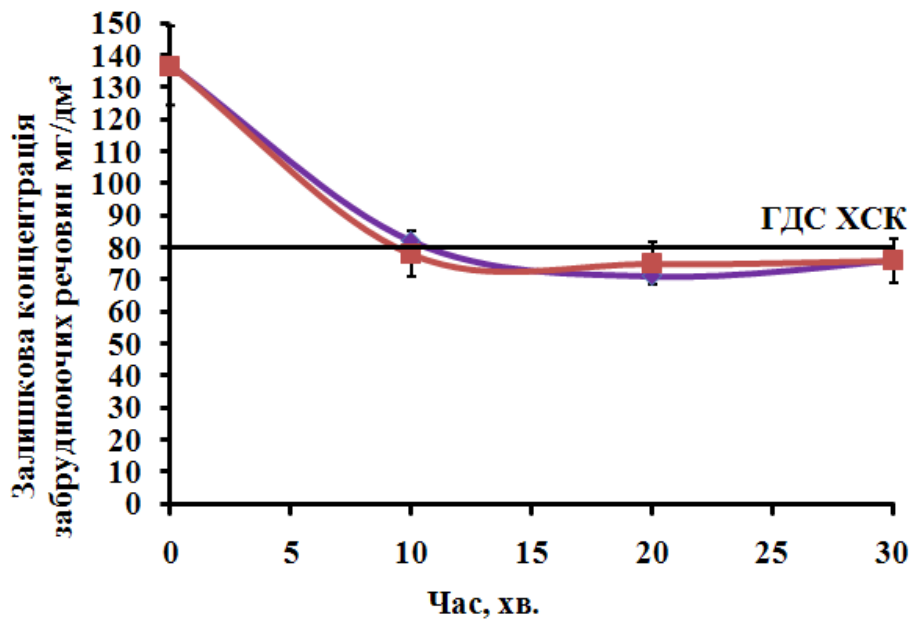


Рис. 6.7 – Залежність сорбційної здатності сухого ММБС від часу біосорбції та максимальної дисперсності щодо: \blacklozenge – ХСК 1; \blacksquare – ХСК 2; 1 – максимальна дисперсність частинок ММБС – 0,1 мм; 2 – максимальна дисперсність частинок ММБС – 1,0 мм [125]

З рис. 6.5 - 6.7 видно, що дисперсність ММБС не впливає на сорбційну здатність сухого ММБС при отриманні його методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях. Це пояснюється тим, що в процесі отримання дисперсність зберігається в тому діапазоні окремих клітин дріжджів та їх незначних кластерів, які формуються при магнітоміченні нативного біосорбенту, методом МГДП в схрещених електричному та магнітному полях. При цьому для сорбенту, отриманого за механічного перемішування процес подрібнення сухого ММБС є суттєвим (табл.6.4).

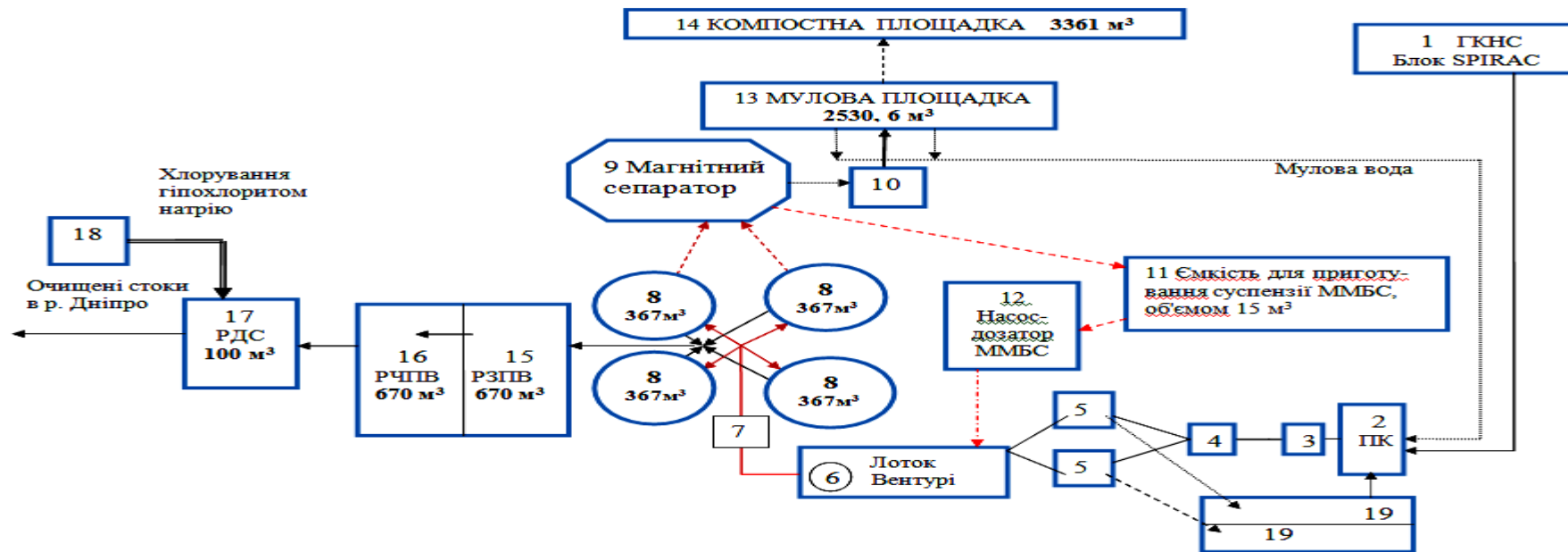


Рисунок 6.8 – Блок-схема очистки стічних вод м. Славутича з використанням магнітоміченого біосорбенту на основі *Saccharomyces cerevisiae* 1– головна насосна каналізаційна станція (ГКНС); 2 – приймальна камера (ПК); 3 – вертикальна решітка; 4 – горизонтальна решітка; 5 – пісколовки; 6 – Лоток Вентурі та вузол обліку стоків; 7 – камера хлоп’єутворення; 8 – вертикальні відстійники; 9 – магнітний сепаратор; 10 – відстійник мулу; 11– ємність для приготування ММБС; 12 – насос-дозатор; 13 – мулова площадка; 14 – компостна площадка; 15 – резервуар забрудненої промивної води (РЗПВ); 16 – резервуар чистої промивної води (РЧПВ); 17 – резервуар доочищених стоків (РДС); 18– хлораторна; 19 – піскові майданчики

Ці результати є важливими для розробки технологічного процесу з подальшим вилученням відпрацьованого біосорбенту [125].

На підставі дослідно-лабораторного експерименту був проведений дослідно-промисловий експеримент по внесенню 1% сухого ММБС після вертикальних відстійників (рис. 6.8), дозою 4 г/дм³. Сухий магнітомічений біосорбент готується в ємкості об'ємом 15 м³ та за допомогою насоса-дозатора подавали в лоток Вентурі перед вертикальними відстійниками. Доза магнітоміченого біосорбенту залежить від кількості надходження стоків на очисні споруди та становить 4 г/дм³. Осад із вертикальних відстійників (8) поступає самопливом в магнітний сепаратор по вилученню ММБС, де на високоградієнтних феромагнітних насадках відбувається відділення відпрацьованого ММБС. Мул з магнітного сепаратора потрапляє у відстійник мулу (10), а потім на мулові площадки. При повному завантаженні висоградієнтної феромагнітної насадки відпрацьованим ММБС подача через магнітний сепаратор припиняється та здійснюється регенерація відпрацьованого ММБС при відключенні зовнішнього магнітного поля. Регенерація проводиться розчином нітратної кислоти сепаратора.

Після чого відновлений ММБС промивається водою, за допомогою дренажного насоса потрапляє в ємність для ММБС та використовується повторно для сорбції забруднень зі стічної води. Після здійснення регенерації відключається магнітне поле сепаратора.

Потім очищена стічна вода потрапляє в РЗПВ (15). З РЗПВ (15) очищена стічна вода надходить в РЧПВ (16), де відбувається подальша сорбція забруднюючих речовин. Час знаходження стоків в резервуарах складає 5,5 години. Потім очищена стічна вода потрапляє в РДС (17), де відбувається її знезараження гіпохлоритом натрію.

Доочищена вода по колектору потрапляє в р. Дніпро. Даний експеримент проводився на протязі 5 діб. Результати дослідно-промислового експерименту представлені в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5

Результати роботи очисних споруд м.Славутича при внесенні сухого ММБС

| № | Найменування показника | Стічні води, які надходять на очисні споруди | Доочищені стічні води, при внесенні сухого ММБС | Ефект очистки, % | Гранично-допустимий скид (ГДС) |
|----|--|--|---|------------------|--------------------------------|
| 1. | ХСК, мгО/дм ³ | 428±6 | 76,2±2,0 | 82,2 | 80,0 |
| 2. | рН, од. | 7,59±0,05 | 7,45±0,03 | – | 6,5 – 8,5 |
| 3. | Азот амонійних солей, мг/дм ³ | 38,6±0,8 | 10,8±0,4 | 72,0 | 11,3 |
| 4. | Нітрити, мг/дм ³ | 0,48±0,05 | 0,03±0,01 | 93,7 | 0,04 |
| 5. | Фосфати, мг/дм ³ | 8,9±0,18 | 3,27±0,11 | 63,2 | 4,0 |
| 6. | Запах, бали | V | I | – | I |
| 7. | Залізо, мг/дм ³ | 0,62±0,05 | 0,18±0,01 | 70,9 | 0,38 |

Результати даного експерименту свідчать про позитивний ефект сухого ММБС на ефективність роботи очисних споруд м.Славутича. Значно покращився ефект очистки по: ХСК, нітратам, фосфатам, залізу загальному. Доочищена стічна вода не перевищує нормативних показників і відповідає нормам, які встановлені «Дозволом на спеціальне водокористування». Сухий ММБС рекомендовано для постійного використання для доочищення стічних вод м. Славутича. (Акти впровадження: №41 від 22.03.2017 р.; № 36 від 24.03.2017 р.; № 07-04/564 від 31.03.2017 р.). Проведені розрахунки показали, що економічна ефективність від впровадження складає 168 тис. грн. за рік.

Висновки до розділу 6

1. Розглянута технологічна схема очистки стічних м. Славутича та виявлені основні проблему в очищенні стічних вод.
2. Проведений дослідно-лабораторний експеримент процесу очищення господарсько-побутових стічних вод з використанням сухого

магнітоміченого біосорбенту. На підставі результатів дослідно-лабораторного експерименту був проведений дослідно-промисловий експеримент в реальних умовах очисних споруд.

3. Результати дослідно-лабораторного експерименту повністю співпали з результатами дослідно-промислового експерименту.
4. Була підібрана оптимальна доза сухого ММБС, яка складає 4 г/дм^3 та оптимальний час біосорбції – 20 хв. Визначено максимальний розмір частинок сухого ММБС для ефективної біосорбції, який складає 0,1 мм. Визначено ефективність вилучення не тільки іонів важких металів сухим магнітоміченим біосорбентом на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*, отриманого магнітогідродинамічним перемішуванням у схрещених електричному та магнітному полях, але і ефективне вилучення таких показників господарсько-побутових стічних вод як: запаху, ХСК, азоту амонійного, нітритів, фосфатів, заліза загального.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий метод отримання сухого ММБС з гомогенною контрольованою магнітною сприйнятливістю на основі дріжджів *S. cerevisiae*, що ґрунтується на магнітній модифікації клітин з використанням магнітогідродинамічного перемішування частинок магнетиту та клітин дріжджів в схрещених електричному і магнітному полях.
2. Магнітна сприйнятливість сухого ММБС, виготовленого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, є у 1,3-1,7 разів більшою, ніж для ММБС, виготовленого при механічному перемішуванні. Окрім того для ММБС, отриманого за методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях магнітна сприйнятливість є стабільною у процесі перемішування (відхилення від середнього значення – 2,5-5%), тоді як для за механічного перемішування відхилення ММБС від середнього значення становить 29-35%.
3. Встановлені раціональні параметри виготовлення ММБС, отриманого методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях (рН робочого розчину – 2,5; час перемішування – 2 хв.; напруженість магнітного поля – 240 кА/м; величина електричної напруги – 0,5 В). Максимальна магнітна сприйнятливість при отриманні ММБС на установці №2 досягається вже на 2 хв. та складає $0,0052 \pm 0,0001$. Розміри частинок ММБС, виготовлених методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, за відповідних концентрацій наночастинок магнетиту у 3–6 разів менші, ніж розміри частинок магнітомічених біосорбентів, виготовлених за механічного перемішування. Ефективність вилучення іонів міді сухим ММБС, виготовленим методом МГДП у схрещених магнітному та

електричному полях, на 33-35% вище, ніж сухим ММБС, виготовленим методом механічного перемішування.

4. Доведено, що використання сухого ММБС у дозі 4 г/дм³ при середньому розмірі кластерів 2 мкм і тривалості сорбції 20 хв сприяє ефективному видаленню забруднень з господарсько-побутових стічних вод, зниженню їх вмісту до рівня ГДС, а також нейтралізації запаху з V балів до I балу. Ефект очистки за даних умов складає: по ХСК – 48,1 %; азоту амонійному – 46,7 %; нітритах – 91,7 %; фосфатах – 64,4 %; залізу загальному – 51,7%. Ефективність вилучення іонів міді з модельного розчину сухим ММБС, виготовленим методом МГДП у схрещених електричному та магнітному полях, становить 93-95%.
5. Розроблена біотехнологічна схема очищення стічних вод з використанням сухого ММБС. За даними лабораторних досліджень показники доочищеної стічної води не перевищують ГДС. Розроблений біосорбент можна вилучати у швидкісному режимі за допомогою магнітної сепарації та використовувати повторно, що зменшить собівартість очистки стоків (Акти впровадження: № 41 від 22.03.2017 р., № 36 від 24.03.2017 р., № 07-04/564 від 31.03.2017 р.).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Водний кодекс України від 06.06.1995 р.
2. Закон України “Про охорону навколишнього природного середовища” від 26.06.91. – № 1268-ХІІ (із змінами від 05.03.98 № 186/98-ВР).
3. Safarik I Magnetic Studies of Ferrofluid-Modified Microbial Cells // Mosiniewicz-Szablewska E., Safarikova M., Safarik I. / Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10. – P. 2531-2536.
4. Ковальов О.В. Лабораторні дослідження озонування стічних вод: зб.наук. праць за матеріалами VI міжнар. наук.-практ. конф. / О.В. Ковальов, І.М. Іванова. – Ч. : ЧДЕГУ, 2010. – С.158-161.
5. Загальнодержавна цільова програма «Питна вода України» на 2011-2020 роки: затверджена Законом України №2455-IV від 3 березня 2005р // Уряд. кур’єр. – 2005.-13 квітня – Орієнтир. – №14. – С.1.
6. Ковальов О.В. Можливі підходи до вирішення проблеми ефективної очистки стічних вод з метою збереження довкілля / О.В. Ковальов, О.М. Семака, О.О. Шевченко, І.М. Іванова //Вісник Чернігівського державного технологічного університету – №2 (49) 2011.
7. Крючихин Е. М. Методы очистки городских сточных вод от биогенных элементов / Е.М. Крючихин, А.Н. Николаев, Н.А. Жильникова, Н.Ю. Большаков // Журнал Водочистка. – 2007. – №1. – с. 30-34.
8. Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Ю.В. Воронов. – М.: Издательство ассоциации строительных вузов. – 2006. – 740 с.
9. Баликова С.Е. Водоподготовка: Справочник / С.Е. Баликова. – М.: Аква – Терм. – 2007. – 240 с.
10. Шатохіна Ю.В. Дослідження кореляції між показниками стічної води для оперативного контролю ХСК і завислих речовин [Електронний ресурс] / Ю.В. Шатохіна, О.В. Ковальов // Енергетика і автоматика. – К.:

Національний університет біоресурсів і природокористування України. – 2014. – №2.

11. Колесников В.А. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод / В.А. Колесников, Н.В. Меньшутина. – М.: ДеЛи принт. – 2005. – 266 с.
12. Жмур Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. – М.: Луч, 1997. – 118 с.
13. Wang J. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review / J. Wang, C. Chen // *Biotechnology Advances*, 2006. –V. 24. – P. 427-451.
14. Горобець С.В. Очищення стічних вод від іонів Cu^{2+} магнітокерованием біосорбентом за допомогою високоградієнтних феромагнітних насадок/ С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, О.К. Двойненко та ін. // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2010. – № 3. – с. 21-25.
15. Jianlong W. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae* // *Process Biochemistry*. – 2002. – № 37.– P. 847- 850.
16. Safarik I. Microwavesynthesized chitosan microparticles for yeast cells immobilization // I. Safarik, K. Pospiskova, Z. Maderova // *Yeast*. – 2014. – V. 32, №. 1. – P. 239-243.
17. Zheng B.Z. Fast microwave synthesis of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ magnetic nanoparticles using Fe^{2+} as precursor / B.Z. Zheng, M.H. Zhang, D. Xiao et al. – 2010. – . *Inorganic Materials*. – 46. – P. 1106-1111.
18. Fakhrullin R.F. A direct technique for preparation of magnetically functionalised living yeast cells / R.F. Fakhrullin, J. Garcia-Alonso, V.N. Paunov // *Soft Matter*. – 2010. – № 2. – P. 391-397.
19. Safarik I. Magnetically modified microbial cells: a new type of magnetic adsorbent / I Safarik, M. Safarikova // *China Particuol.* – 2007. – V. 5. – P. 19-25.

20. Safarik I. Magnetically responsive yeast cells: methods of preparation and applications / I. Safarik, Z. Maderova, K. Pospiskova, E. Baldikova, K. Horska, M. Safarikova // *Yeast*. – 2015. – V.32. – P. 227-237.
21. Горобец С.В. Высокоградиентные ферромагнитные насадки для очистки сточных вод, полученные методом магнитоэлектролиза / С.В. Горобец, Н.А. Михайленко // *Химия и технология воды*. – 2014. – Т.36, №4. – P. 283-296.
22. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков // *Успехи Химии*. – 2005. – 74 (6). – С.539-574.
23. Barbeta V. V. Magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids / V. V. Barbeta, R. F. Jardim, P. K. Kiyohara, F. V. Effenberger, L. M. Rossi // *Nanoscale Physics*. – 1. – P. 1-8.
24. Горобець С.В. Ефективність магнітокерованого біосорбенту на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для очищення стічних вод / Горобець С.В., Чиж Ю.М., Ковальов О.В., Шпетний І.О. // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, –2015. – № 3. – С.14-22.
25. Safarik I. New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes / I. Safarik, L. Rego., M. Borovska // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2007. – V. 40. – P. 1551-1556.
26. Patzak M. Development of magnetic biosorbents for metal uptake / M. Patzak, Dostalek P., Fogarty R., Safarik I., Tobin J. // *Biotechnology Techniques*. – 1997. – V. 11. – № 7. – P. 483-487.
27. Горобець С.В. Практичне застосування магнітомічених клітин *Saccharomyces cerevisiae* в якості біосорбента / С.В. Горобець, Ю. В. Карпенко, О. В. Ковальов, А. В. Сопіна// VI Всеукр. наук. –практ. конф. «Біотехнологія ХХІ століття»: Тези доп. – К.: НТУУ «КПІ», 5 квітня 2012. – С. 93.

28. Горобець С.В. Застосування магнітомічених клітин *S.cerevisiae* як біосорбенту на очисних спорудах/ С.В. Горобець, Ю.В.Карпенко, О.В. Ковальов, В.В. Олішевський// Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 3. – С. 42-47.
29. Safarikova M. Ferrofluid modified *Saccharomyces cerevisiae* cells for biocatalysis // M. Safarikova, Z. Maderova, I. Safarik. – Food Research International. – 2009. – 42. – P. 521-524.
30. Kettering M. Magnetic nanoparticles as bimodal tools in magnetically induced labelling and magnetic heating of tumour cells: an in vitro study / M. Kettering, J. Winter, M. Zeisberger, S. Bremer-Streck, H. Oehring, C. Bergemann et al. // Nanotechnology. – 2007. – 18(17).
31. Wu K. H. Preparation and characterization of bamboo charcoal/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composite with core-shell structure / K. H. Wu, Y. M. Shin, C. C. Yang, G. P. Wang, D. N. Horng // Materials Letters . – 2006. – Volume 60. – Issues 21–22. – P. 2707-2710.
32. Zhang G. S. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration / G. S. Zhang, J. H. Qu, H. J. Liu, A. T. Cooper, R. C. Wu // Chemosphere. – 2007. – 68(8). – P. 1058-1066.
33. Safarik I. Potential of magnetically responsive (nano)biocomposites / I. Safarik, K. Pospiskova, K. Horskaa, M. Safarikovaa // Soft Matter. – 2012. – Issue 20.
34. Pospiskova K. One-step magnetic modification of yeast cells by microwave-synthesized iron oxide microparticles / K . Pospiskova // Letters in Applied Microbiology. – 2013. – Volume 56. – Issue 6. – P. 456-461.
35. Azevedo R. Morphological study of *Saccharomyces cerevisiae* cells treated with magnetic fluid / R Azevedo, L Silva, A Lemos // IEEE Trans Magn. – 2003. – V. 39. – P. 2660-2662.

36. Bai J. Biosorption of uranium by magnetically modified *Rhodotorula glutinis* / J. Bai, X. Wu, F. Fan et al. // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2012. – 51. – p. 382-387.
37. Safarikova M. Cyclodextrin glucanotrans-ferase synthesis by semicontinuous cultivation of magnetic biocatalysts from cells of *Bacillus circulans* ATCC 21783 / M. Safarikova, N. Atanasova, V. Ivanova, S. Engibarov, F. Weyda, A. Tonkova // *Process Biochemistry*. – 2007. – V. 42, № 10. – P. 1454-145.
38. Yavuz H. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells / H. Yavuz, A. Denizli, H. Güngüneş, M. Safarikova, I. Safarik // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – 52 (2). – p. 253-260.
39. Volesky B. Biosorption and biosorbents // *Biosorption of Heavy Metals*. Florida: CRC press. – 1990. – P. 3-5.
40. Volesky B. Biosorption of heavy metals / B. Volesky, Z. R. Holan // *Biotechnology progress*. – 2005. – vol.11. – P. 12-50.
41. Amy L. Magnetomotive contrast for in vivo optical coherence tomography / L. Amy, A. Oldenburg et al. // *Optics Express*. – 2005. – V. 13, №. 17 – P. 6598-6614.
42. Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century / B.Volesky // *Hydrometallurgy*. – 2001. – No 59. – P. 203-216.
43. Wang J. Biosorbents for heavy metals removal and their future / J. Wang, C. Chen // *Biotechnology Advances*. – 2009. – No 27. – P.195-226.
44. Veglio F. Removal of metals by biosorption: a review / F. Veglio, F.Beolchini // *Hydrometallurgy*. – 1997. – Vol.44. –P. 301-316.
45. Wang C. L. Adsorption and desorption of gold on the magnetic activated carbon / C. L. Wang, Q. C. Liu, X. Z. Cheng, Z. H. Shen // *Journal of Materials Sciences and Technology*. – 1994. – Vol. 10. – P. 151-153.
46. Safarik I. Hydrogen Peroxide Removal with Magnetically Responsive *Saccharomyces cerevisiae* Cells // I. Safarik, Z. Sabatkova, M. Safarikova // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2008. – V. 56. – P. 7925-7928.

47. Safarik I. New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes / I. Safarik, L. Rego., M. Borovska // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2007. – V. 40. – P. 1551-1556.
48. Safarik I. Adsorption of water-soluble organic dyes on ferrofluid-modified sawdust // I. Safarik, P. Lunackova, E. Mosiniewicz-Szablewska et al. // *Holzforschung*. –,2007. – Vol. 61. – P. 247-253.
49. Safarikova M. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells / M. Safarikova, L. Ptackova, I. Kibrikova, I. Safarik // *Chemosphere*. – 2005. – V. 59. – P. 831-835.
50. Safarik I. Adsorption of dyes on magnetically labeled baker's yeast cells / I. Safarik, L. Ptackova, M. Safarikova // *European Cells and Materials*. – 2002. – V.3. – Suppl 2. – P. 52-55.
51. Schwegmann H. Influence of the zetapotential on the sorption and toxicity of iron oxide nanoparticles on *S. cerevisiae* and *E. Coli* / H. Schwegmann, A.J. Feitz, F.H. Frimmel // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – 347 – p. 43-48.
52. Srinivasan A. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review / A. Srinivasan and T. Viraraghavan // *Journal of Environmental Management*. – 2010. – vol. 91. – P.1915-1929.
53. Berns H. Comparison of wear resistant MMC and white cast iron // *Wear*. – 2003. – 254. – P. 47-54.
54. Tuërker M. Drying of baker's yeast in batch fluidized bed / M.Tuërker, A. Kanaryaa, U.Yuëzgeëcb, H. Kapucua, Z. Senalpc // *Chemical Engineering and Processing*. – 2006, № 45 – P. 1019-1028.
55. Baldikova E. Utilization of magnetically responsive cereal by-product for organic dye removal / E. Baldikova, D. Politi, Z. Maderova, K. Pospiskova, D. Sidiras, M. Safarikova, I. Safarik // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2015. – 96(6). – P. 2204-2214.

56. Ahi M. P Optimization of Leavening Activity of Baker's Yeast During the Spray-Drying Process / M. Ahi, M. S. Hatamipour, A. Goodarzi // *Drying Technology: An International Journal*. – 2010. – V. 28, Is. 4. – P. 490-494.
57. Nakahira A. Synthesis and evaluation of magnetic active charcoals for removal of environmental endocrine disrupter and heavy metal ion / A. Nakahira, H. Nagata, M. Takimura, K. Fukunishi // *Journal of Applied Physics* 101. – 2007. – Number: 09J114.
58. Oliveira L. C. A. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water / L. C. A. Oliveira, R. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R. M. Lago // *Carbon*. – 2002. – V.40. – P. 2177-2183.
59. Safarik I. Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal / I. Safarik, K. Nymburska, M. Safarikova // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1997. – 69 . – P.1-4.
60. Safarikova M. Magnetic solid-phase extraction / M. Safarikova, I. Safarik // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 194. – Is.1-3. – P. 108-112.
61. Nishida K. Induction of biogenic magnetization and redox control by a component of the target of rapamycin complex 1 signaling pathway / K. Nishida, P. Silver // *PLoS Biol*. – 2012. – V. 10. – P. 1-7.
62. Fakhrullin R F. A direct technique for preparation of magnetically functionalised living yeast cells / RF Fakhrullin, J Garcia-Alonso, VN Paunov // *Soft Matter*. – 2010. – № 2. – P. 391-397.
63. Ivanova V. Performance of a magnetically stabilized bed reactor with immobilized yeast cells // V. Ivanova, J. Hristov, E. Dobрева // *Appl Biochem Biotechnol*. – 1996. – V. 59. – P. 187-198.
64. Dauer R.R. High-gradient magnetic separation of yeast / R.R. Dauer, E.H. Dunlop. – *Biotechnology and Bioengineering*. – 1991. – 37. – P. 1021-1028.
65. Горобець С.В. Інтенсифікація сорбційної здатності дріжджів *S. cerevisiae* за допомогою багатовихрового магнітогідродинамічного перемішування /

- С.В.Горобець, Ю.В. Карпенко // Биомедицинские приборы и системы, 2009. – С. 191-195.
66. Mackenzie K. Colloidal activated carbon for in-situ groundwater remediation-- Transport characteristics and adsorption of organic compounds in water-saturated sediment columns / K. Mackenzie, A. Schierz, A. Georgi, F. D. Kopinke // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2015. – 179. – P. 76-88.
67. Chen B. L. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate / B. L. Chen, Z. M. Chen, S. F. Lv // *Bioresource Technology*. – 2011. – 102(2) . – P. 716-723.
68. ISO 9001: 2000. Quality management systems – Requirements (Система управління якістю – Вимоги).
69. Куникин С.А. О резонансном эффекте во вращающейся магнитной жидкости / С.А. Куникин, Д.В. Гладких, Ю.И. Диканский // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80, вып.2. – С. 41-44.
70. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. – М.: Физматлит, 2001. – Т. VI. Гидродинамика. – 736 с.
71. Madrid Y. Biological substrates for metal preconcentration and speciation / Y. Madrid, C. Camara // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 1997. – V.16. – P. 36-44.
72. Виноградова А.А. Лабораторный практикум по общей технологии пищевых производств. – М.: 1991. – 331 с.
73. Yavuz H. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells / H. Yavuz, A. Denizli, H. Güngüneş et al. // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – Volume 52. – Issue 2. – P. 53-260.
74. Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. – Л.: Химия. – 1987. – 208 с.
75. Лыков М.В. Теория сушки: М. – «Энергия». – 1968. – 472 с.
76. Mujumdar A. S. Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition. – USA.: CRC Press, 2014. – 1348 p.

77. Семенов Г.В. Сушка сырья: мясо, рыба, овощи, фрукты, молоко / Г. В. Семенов, Г. И. Касьянов // Издательский центр: «МарТ», Ростов-на-Дону. – 2002.
78. Плевако Е.А. Технология дрожжей – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 240 с.
79. Rakotozafy H. Drying of baker's yeast by a new method: dehydration by successive pressure drops (dds). Effect on cell survival and enzymetic activities /H. Rakotozafy, N. Louka, M. Thérissod, H. Thérissod, K. Allaf // Drying Technology: An International Journal. – 2000. – V. 18, Is. 10. – P. 2253-2271.
80. Тулякова, Т. В. Дрожжевая промышленность Текст. / Т. В. Тулякова, В. М. Кантере // Пищевая пром-сть. –,1994. – № 2. – С. 12.
81. Камовников Б. П. Вакуум-сублимационная сушка пищевых продуктов / Б.П. Камовников, Л.С. Малков, В.А. Воскобойников // Издательство: Агропромиздат: Москва. – 1985.
82. Brady D. Ethanol production at 45°C by *Kluveromyces marxianus* IMB3 immobilized in magnetically responsive alginate matrices / D. Brady, P. Nigam, R. Marchant, L. McHale, A. P. McHale // Biotechnology Letters. – 1996. – Volume 18. – Issue 10. – P. 1213-1216.
83. Morais J.P.M.G. Magnetic resonance investigation of magnetic-labeled baker's yeast cells / J.P.M.G. Morais, R.B. Azevedo, L.P. Silva et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V.272–276. – P. 2400-2401.
84. Machado M.D. Removal of HM using a brewer's yeast strain of *S.cerevisiae*: advantages of using dead biomass / M.D. Machado, S. Janssens, H.M.V.M. Soares and E.V. Soares // Journal of Applied Microbiology. – 2009. –106(6). – P. 1792-1804.
85. Majdik C. Suspended and immobilized brewery waste biomass and commercial yeast as biosorbents for Cd(II) removal a thermodynamic study / C. Majdik,

- S. Burcă, C. Indolean, A. Măicăneanu, M. Stanca, S. Tonk // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2010. –55(11-12) . – P. 871-877.
86. Ozer A. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats / A. Ozer, D. Ozer // *Journal of Hazardous Materials*. – 2003. –100. – P. 219-29.
87. Шумский К.П. Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения. Издание 2. – М. : Машиностроение, 1974. – 576 с.
88. Паспорт Электрошкаф сушильный лабораторный СНОЛ 58/350, 2004
89. Тертишний О.О. Механічні процеси в хімічній технології / О.О. Тертишний, С. О. Опарін, П. В. Рябік. – Держ. ВНЗ "Укр. держ. хім.-технол. ун-т". – Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ. – 2016. – 215 с.
90. Плескачевский Ю.М. Белорусская научно-техническая программа “Триботехника” / Плескачевский Ю.М., Савицкий В.Н., Кончиц В.В., Барабась В.А. // *Трение и износ*. – 1995. – 16, № 3. – С. 404-415.
91. Сиваченко Л.А. Проблема износа рабочего оборудования дробильно-размольных машин/ Сиваченко Л.А., Селезнев Н.Г., Шуляк В.А. // *Трение и износ*. – 1995. – 16. – № 3. – С. 599-609.
92. Корчик Н.М. Завдання і методичні поради до контрольних робіт з курсу „Технологічні об’єкти і процеси виробництва” для студентів за спеціальністю 7.092501 „Автоматизоване управління технологічними процесами” (077-81). – Рівне: РДТУ, 2000.
93. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов/ П.А. Коузов. – Л.: Химия. – 1987. – 264 с.
94. Goyal N., Jain S.C., Banerje U.C. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals // *Adv. Environ Res*. – 2003. – Vol.7. – P. 311-319.
95. Горобець С.В. Дослідження сорбції іонів заліза магнітоміченим біосорбентом/ С.В. Горобець, Т.З.Нгуєн, Ю.В. Карпенко // VI Всеукр.

- наук.-практ. конф. «Біотехнологія ХХІ століття»: Тези доп. – К.: НТУУ «КПІ» 5 квітня 2012. – С. 147.
96. Peng Q. Biosorption of Copper(II) by Immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the Surface of Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles from Aqueous Solution // Q. Peng, Y. Liu et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 177. – P. 676-682.
97. РНД 01-05-2002 – РНД 27-05-2002 «Збірник методик виконання вимірювань показників забрудненості в стічних водах. – Київ, 2004 Випуск 1. – С. 322.
98. ISO 14001: 2004. Environmental management systems – Requirements with guidance for use (Системи екологічного керування – Вимоги та настанови щодо застосування).
99. Kratochvil D. Advances in the biosorption of heavy metals / D.Kratochvil, B. Volesky // Trends in Biotechnology. – 1998. – V. 16, №7. – P. 291-300.
100. Фиошин М.Я., Павлов В.Н. Электролиз в неорганической химии М.: Наука. – 1976.
101. Офіційний сайт виробника дріжджів «Львівські пресовані». – <http://www.enzym.lviv.ua/>.
102. Толочко О.В. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О.В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Ким, Мохаммад Ариф // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, вып. 18. – С. 30-36.
103. S. Gorobets, O. Gorobets, O. Kovalyov, K. Hetmanenko The stability of the magnetic properties of dry magnetically controlled biosorbent on basis of yeast *Saccharomyces cerevisiae*, The 2nd edition of the Sol-SkyMag International Conference, SanSebastian (Gipuzkoa), Spain, from June 19 to June 23, 2017.
104. Белявская Т.А., Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: Ньюдиамед, 1996. – 164 с.

105. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов/ В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
106. Дорогова В.Б.,Игнатъева Л.П. Методы фотометрического анализа в санитарно-гигиенических исследованиях. М.:Издательство «Академия Естествознания» , 2013. – 183 с.
107. Никитин В.А. Спектрофотометр // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. – Т. 4. – С. 626. – 704 с.
108. Fakhruddin R. Cell Surface Engineering: Fabrication of Functional Nanoshell/ R.F. Fakhruddin, I.S. Choi, Y. Lvov // Royal Society of Chemistry: London. – 2014. – 252 p.
109. Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat: <http://www.dissercat.com>.
110. КНД 211.1.4.034-95. Методика фотометричного визначення загального заліза з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах.–К., 1995. – С. 1-10.
111. КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. – Київю – 1995. – С. 1-14.
112. КНД 211.1.4.023-95 Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Грісса в поверхневих та очищених стічних водах– Київ. – 1995. – С.1-11.
113. КНД 211.1.4.021-95 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах– Київ. – 1995. – С. 176-192.
114. МВВ 081/12-0005-01 Методика виконання вимірювань (МВВ) „Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом”. – Київ. – 2001. – С. 176-192.

115. Лурье Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Лурье. – 1984. – М. Химия.
116. Офіційний сайт виробника скануючого зондового мікроскопа Solver PRO-M. — <http://www.ntmdt.ru/>
117. Біологічні та фізичні методи аналізу в біотехнології. Мікроскопія. Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт – К.: НТУУ «КПІ». – 2014. – 44с.
118. Прилади та системи неруйнівного контролю. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт. – К.: НТУУ «КПІ». – 2007. – 108 с.
119. Патент України на корисну модель № 101016, МПК (2006.01) C02F 1/48. Спосіб отримання магнітокерованого біосорбенту / Горобець С.В., Горобець О.Ю., Чиж Ю.М., Ковальов О.В.; Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № u201500909; Заявл. 05.02.2015; Опубл. 25.08.2015, бюл. № 16.
120. Патент України на корисну модель № 114299, МПК (2006.01) C02F 1/48. Спосіб отримання магнітокерованого біосорбенту / Горобець С.В., Горобець О.Ю., Киричок Л.В., Ковальов О.В.; Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». – № u201607800; Заявл. 15.07.2016; Опубл. 10.03.2017, бюл. № 5.
121. Вонсовский С. В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
122. Офіційний сайт – ru.wikipedia.org
123. Глосарій термінів з хімії // Й.Опейда, О.Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Донецький національний університет –Донецьк: «Вебер», 2008. – 758 с.
124. Книга 6 Город Славутич. Внешнее водоснабжение и канализация. – Киев 1987 г. – 292 с.
125. Горобець С.В. Практичне використання сухого магнітокерованого біосорбенту в системі очищення господарсько-побутових стічних вод [Текст] /С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, О.В. Ковальов, Ю.В. Шатохіна,

- С.О.Ковальова// Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016.– 6/3(32). – С.46-51.
126. Офіційний сайт – www.biotech.in.ua
127. Горобець С.В. Використання магнітокерованих дріжджів *S. cerevisiae* для вилучення іонів міді Cu^{2+} / С.В. Горобець, Ю.В. Карпенко, Л.В. Маринченко// Вісник Донецького національного університету, Серія А: Природничі науки. – 2010. – 1. – С.230-236.
128. Gorobets S. V. Fractal dimension and magnetic susceptibility of magnetically labeled biosorbent based on *Saccharomyces cerevisiae* yeast / S.V. Gorobets, O.Yu. Gorobets, O.V. Kovalyov, A.V. Sopina, Yu. M. Chyzh, S.V. Cherepov // Functional Materials. – 2015. – 22. – No.2. – P. 193-198.
129. Gorobets S.V. Analysis of effectiveness of magnetically labeled biosorbent obtained through the mechanical and magnetohydrodynamic stirring / S.V. Gorobets, O.Yu. Gorobets, Yu.M.Chyzh, O.V.Kovalyov, V.I. Perizhok, V. O. Golub // EUREKA: Physics and Engineering. – 2016. – No. 5. – P. 37-43.
130. Gorobets S. Examining the properties of dry magnetically controlled biosorbent, obtained by the method of mechanical and magneto-hydrodynamic agitation / S. Gorobets, O. Gorobets, O. Kovalyov, K. Hetmanenko, S. Kovalyova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – №6/10 (84). – P. 57-63.

ДОДАТОК

Акти впровадження

**ДЕРЖАВНА УСТАНОВА «КИЇВСЬКИЙ ОБЛАСНИЙ ЛАБОРАТОРНИЙ
ЦЕНТР МІНІСТЕРСТВА ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ»
СЛАВУТИЦЬКИЙ ВІДДІЛ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
ОБ'ЄКТУ З ОСОБЛИВИМ РЕЖИМОМ РОБОТИ**

07101 Київська область, м. Славутич, вул. 77-ї Гвардійської дивізії, буд. 6
тел. /факс (04579) 2-28-25, E-mail: slavutichVLD@ukr.net

від "24" березня 2017 р.

№ 36

Акт

впровадження результатів дисертаційної роботи Ковальова Олексія Вікторовича «Біотехнологія вилучення іонів важких металів та інших домішок сухим магнітоміченим біосорбентом на основі *Saccharomyces cerevisiae*».

Комісія у складі:

- голови комісії: Завідувача Славутицьким відділом лабораторних досліджень об'єкту з особливим режимом роботи ДУ «Київський обласний лабораторний центр МОЗ України» Нездемовська Т.Є.
- членів комісії: біолога санітарно-гігієнічної лабораторії Чернишевої Г.Ю. фельдшера-лаборанта санітарно-гігієнічної лабораторії Нестерович О.О.

цим актом підтверджує, що Ковальовим О.В. в рамках дисертаційної роботи було отримано сухий магнітомічений біосорбент (ММБС) на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для біосорбції іонів важких металів та забруднень стічних та поверхневих вод. Сухий ММБС, виготовлений за допомогою магнітогідродинамічного перемішування (МГДП) в схрещених електричному та магнітному полях, має більшу ефективність сорбції, ніж сухий біосорбент, виготовлений за допомогою механічного перемішування.

Створений сухий ММБС, виготовлений за допомогою МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях використовується в спільних дослідженнях по зменшенню концентрацій забруднюючих речовин (залізо, нітриту, фосфати, ХСК, азот амонійний та запах) в стічних та поверхневих водах.

В результаті проведених досліджень оформлено 2 патенти.

Голова комісії:

Завідувач Славутицьким відділом лабораторних досліджень об'єкту з особливим режимом роботи ДУ «Київський обласний лабораторний Центр МОЗ України»



Нездемовська Т.Є.

Члени комісії:

Біолог санітарно-гігієнічної лабораторії

Чернишева Г.Ю.

Фельдшер-лаборант санітарно-гігієнічної лабораторії

Нестерович О.О.



ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА ІНСПЕКЦІЯ УКРАЇНИ
 ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА ІНСПЕКЦІЯ У ЧЕРНІГІВСЬКІЙ ОБЛАСТІ

вул. Малясова, 12, м. Чернігів, 14017; тел. (04622) 651-362, тел./факс: (04622) 4-23-73
 E-mail: chernigiv@dei.gov.ua

31.03.2017 № 07-04/564

Акт

впровадження результатів дисертаційної роботи Ковальова Олексія Вікторовича «Біотехнологія вилучення іонів важких металів та інших домішок сухим магнітоміченим біосорбентом на основі *Saccharomyces cerevisiae*».

Комісія у складі:

- голови комісії: І-го Заступника начальника Держекоінспекції Дзюби В.А.
- членів комісії: завідувача відділу інструментально-лабораторного контролю Шедько О.О.
- головного спеціаліста відділу інструментально-лабораторного контролю Волохової С.В.

цим актом підтверджує, що Ковальовим О.В. в рамках дисертаційної роботи було отримано сухий магнітомічений біосорбент (ММБС) на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для біосорбції іонів важких металів та забруднень стічних та поверхневих вод. Сухий ММБС, виготовлений за допомогою магнітогідродинамічного перемішування (МГДП) в схрещених електричному та магнітному полях, має більшу ефективність сорбції, ніж сухий біосорбент, виготовлений за допомогою механічного перемішування.

Створений сухий ММБС, виготовлений за допомогою МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях використовується в спільних дослідженнях по зменшенню концентрацій забруднюючих речовин (залізо, нітрити, фосфати, ХСК, азот амонійний та запах) в стічних та поверхневих водах.

В результаті проведених досліджень оформлено 2 патенти.

Голова комісії:

І-й Заступник начальника Держекоінспекції

Члени комісії:

Завідувач відділу

Головний спеціаліст відділу

Дзюба В.А.
 Шедько О.О.
 Волохова С.В.

Україна, м. Славутич, Київська область, Комунальне підприємство «Управління житлово-комунального господарства», вул. Військових будівельників, 8
(адреса)

від “ ____ ” _____ 2017 р.

№ _____

Акт

впровадження результатів дисертаційної роботи Ковальова Олексія Вікторовича «Біотехнологія вилучення іонів важких металів та інших домішок сухим магнітоміченим біосорбентом на основі *Saccharomyces cerevisiae*».

Комісія у складі:

- голови комісії: директора КП «УЖКГ» - Кучинського В.О.
- членів комісії: інженера-лаборанта ЛХАК – Косівця О.В.
лаборанта хімічного аналізу ЛХАК – Буленок Н.А.

цим актом підтверджує, що Ковальовим О.В. в рамках дисертаційної роботи було отримано сухий магнітомічений біосорбент (ММБС) на основі дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* для біосорбції іонів важких металів та забруднень господарсько-побутових стічних вод. Сухий ММБС, виготовлений за допомогою магнітогідродинамічного перемішування (МГДП) в схрещених електричному та магнітному полях, має більшу ефективність сорбції, ніж сухий біосорбент, виготовлений за допомогою механічного перемішування.

На прикладі стоків м. Славутич (Київська обл.) проведено дослідження процесу сорбції сухим ММБС на основі дріжджів *S. cerevisiae*, виготовленим за допомогою МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях. А саме стічних вод, які перевищують гранично-допустимий скид (ГДС) забруднюючих речовин (залізо, нітриту, фосфати, ХСК, азот амонійний та запах) в приймальній камері очисних споруд.

Створений сухий ММБС, виготовлений за допомогою МГДП в схрещеному електричному та магнітному полях, використовується в КП «УЖКГ» м. Славутич (Київська обл.), а саме, в лабораторії хіміко-аналітичного контролю якості очищення стічних вод та контролю поверхневих вод (ЛХАК) для доведення концентрації забруднюючих речовин (залізо, нітриту, фосфати, ХСК, азот амонійний та запах) до рівня ГДС.

В результаті проведених досліджень оформлено 2 патенти.

Голова комісії:

Директор КП «УЖКГ»



Кучинський В.О.

Члени комісії:

Інженер-лаборант ЛХАК

Косівець О.В.

Лаборант хімічного аналізу ЛХАК

Буленок Н.А.