

ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД

Д.В. ЧАРНИЙ

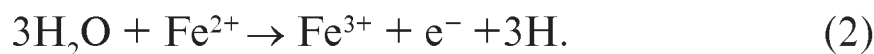
Інститут водних проблем і меліорації НААН

Наведено обґрунтування використання біологічних чинників в умовах сільськогосподарських систем водопідготовки для знезалізнення, деамонізації, десульфатизації підземних вод. Показано області доцільності використання біологічних систем знезалізнення залежно від рН, E, rH та перспективна конструкція системи водопідготовки.

Ключові слова: знезалізнення, діаграми Пурбе, залізоорганічні сполуки, залізобактерії, біологічне знезалізнення, окислювально-відновлювальний потенціал, редокс-потенціал

Існуюча проблема. Використання поверхневих вод у локальних системах сільськогосподарського водопостачання в Україні не набуло широкого розповсюдження. Основним джерелом водопостачання для сільських споживачів, за винятком південних областей, є підземні води. Водночас підземні води північно-західного та центрального регіонів України мають значно підвищений вміст заліза, сірководню та марганцю, а у південних і східних регіонах поширеними є підвищення мінералізації, сірковмісних сполук та заліза, що впливає на можливість використання таких вод, як джерела водопостачання.

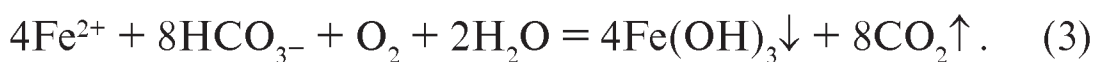
Існуючі системи знезалізнення в сільськогосподарському водопостачанні спираються насамперед на фізико-хімічні процеси окиснення методом спрощеної аерації [1–4] Fe^{2+} до Fe^{3+} , при цьому:



© Д.В. Чарний, 2011

Меліорація і водне господарство. 2011. Вип. 99

За наявності у воді кисню відбувається наступна реакція:



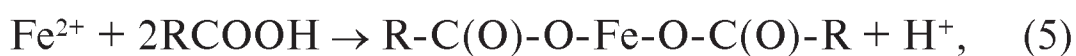
Отримані нерозчинні колоїди $\text{Fe}(\text{OH})_3$ видаляють за допомогою фільтрації. Такий процес можливий за наступних якісних показників вихідної води: рН не менше 6,5; лужність не менше 1,35 мг-екв/л; вміст вуглекислоти до 100 мг/л; вміст сірководню до 10 мг/л; перманганатна окислюваність не більше 8,5 мг O_2 /л.

Для вибору доцільної схеми обробки води використовують діаграми Пурбе [5]. На діаграмах «Е-рН» систем «метал – вода» показано області переважної присутності тих або інших сполук металів, що утворювалися в результаті їхньої хімічної взаємодії з водою або із продуктами її розпаду (протони, аніони OH^-).

Водночас в Україні, особливо в північно-західних регіонах, існує багато підземних джерел водопостачання, в яких вихідна вода має низькі значення рН та великий вміст органічних сполук. При цьому метали утворюють комплексоорганічні сполуки за схемою:



де $[\text{Fe L}_1\text{L}_2]^{+n, 0, -n}$ – стійкі фосфатні, силікатні, фульватні, гумінові комплекси заліза, марганцю, міді; L – органічні або неорганічні ліганди; HL – органічні кислоти, наприклад двох-основні: щавлева, бурштинова, лимонна; або сполуки з гуміновими речовинами:



де RCOON – молекула гумінової кислоти; R-C(O)-O-Fe-O-C(O)-R – залізогумусова сполука.

Органічні форми заліза дуже важко вилучити, бо вони є в розчинній або в мікроскопічній колоїдній формі, що не видаляється фільтруванням на прояснювальних фільтрах:



У таких випадках прийнято застосовувати сильні окислювачі (O_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$, $HClO$, Cl_2), здатні зруйнувати залізо-органічні комплекси та спричинити утворення нерозчинних сполук заліза. Такий підхід вимагає складних схем водопідготовки та кваліфікованого обслуговуючого персоналу і постійних витрат на реагенти.

Шляхи розв'язання проблеми. Причини, які призводять до невідповідної якості води існуючих станцій знезалізнення на об'єктах сільськогосподарського водопостачання, за нашим досвідом, можна розподілити за їхнім поширенням:

1. Експлуатація некваліфікованим персоналом $\sim 60 \pm 4-5\%$.
2. Непрацюючі системи окиснення $\sim 17 \pm 3-5\%$.
3. Утворення комплексних сполук заліза органічного чи неорганічного походження та занадто низька величина рН $15 \pm 1-3\%$.
4. Занадто висока гранулометрія завантаження $\sim 6 \pm 1-2\%$.
5. Несприятливі зміни якісних характеристик вихідної води під час експлуатації $\sim 2 \pm 0,5-0,7\%$.

Відповідно за низької кваліфікації експлуатуючого персоналу застосування сильних окислювачів є малоімовірним і небезпечним.

У лабораторії водопостачання — водовідведення ІВПіМ НААН проаналізовано можливі до застосування у таких випадках схеми знезалізнення. Як показали дослідження, найбільш доцільним є використання біологічних методів очищення води за допомогою залізобактерій.

Розглядаючи цикл колообігу заліза [6] в континентальних водах, ми бачимо значний, якщо не основний, внесок бактерій у зміну стану заліза, від його розчинення з породи до переведення в нерозчинні стани в осадах. Відповідно залізобактерії є дуже поширеними в навколишньому середовищі і їхнє природне надходження на знезалізнювальні споруди не є серйозною проблемою.

Здатність осаджувати окисли заліза й марганцю на поверхні клітин властива багатьом прокаріотам, що різняться морфологічними і фізіологічними ознаками та належать до різних таксономічних груп.

У питанні про те, які організми слід відносити до залізобактерій, немає єдиної думки. С.Н. Виноградський уперше

термін «залізобактерії» застосував для позначення організмів, що використовують енергію окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} для асиміляції CO_2 , тобто здатних існувати хемолітоавтотрофно. Х. Моліш до залізобактерій відносив усі організми, що відкладають навколо клітин окисли заліза або марганцю незалежно від того, чи пов'язаний цей процес із фізіологічними функціями організму. Наразі більшість дослідників дотримуються останньої точки зору.

Отримані результати. До накопичення навколо клітин залізобактерій окислів заліза і марганцю ведуть різні процеси.

1. Часто залізо й марганець утворюють комплекси з низкою органічних сполук. Останні використовуються деякими видами залізобактерій, що призводить до звільнення окисного заліза і марганцю та випадання їх в осад.

Якщо залізо звільняється з подібного комплексу в закисній формі, у нейтральному або лужному середовищі відбувається його швидке окиснення – хімічне або за допомогою бактерій.

За наявності O_2 стійкість Fe^{2+} залежить від рН. При $pH > 6,5$ Fe^{2+} швидко окислюється хімічним шляхом молекулярним киснем. До окиснення в цих умовах воно стійке лише у вигляді комплексів з органічними сполуками. Окисне залізо, яке утворюється, осаджується й концентрується навколо бактеріальних клітин.

Марганець вирізняється значно більшою стійкістю до окислення O_2 порівняно із залізом. Його хімічне окиснення ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$) молекулярним киснем з помітною швидкістю відбувається тільки при $pH > 8,5$. Тому в нейтральному середовищі окиснення марганцю має ферментативну природу.

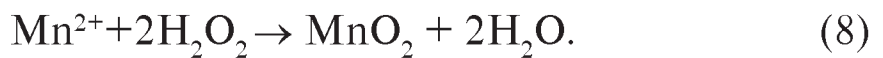
2. Концентрування навколо клітини окислів заліза й марганцю ґрунтується на основі відмінності електричних зарядів іонів металів і клітинної поверхні, що має сумарний негативний заряд.

3. Відкладання окислів заліза й марганцю навколо клітин залізобактерій може бути результатом взаємодії іонів металів з продуктами бактеріального метаболізму, зокрема з H_2O_2 , що утворюється в процесі окиснення органічних речовин при переносі електронів по дихальному ланцюгу. Перекис водню, що виникає як проміжний або кінцевий продукт окиснення, виділяється із клітин, як токсичний продукт метаболізму

в зв'язку з відсутністю у більшості залізобактерій достатньої кількості ферменту каталази, який розщеплює H_2O_2 . Перекис водню накопичується ззовні їхніх капсул або чохлах. У нейтральному або малокиислому середовищі окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} буде відбуватися в результаті безпосередньої взаємодії з H_2O_2 :



Окиснення марганцю здійснюється при взаємодії з H_2O_2 й за участю ферменту каталази, що виконує пероксидазну функцію. У цьому разі Mn^{2+} слугує донором електронів:



Описані вище процеси відбуваються у капсулах і чохлах, в яких концентруються всі компоненти реакції – відновлені форми заліза і марганцю, перекис водню, каталаза.

Фізіологічний зміст процесів окиснення Fe^{2+} і Mn^{2+} за участю H_2O_2 – детоксикація шкідливого продукту метаболізму. В цьому разі окиснення заліза й марганцю не призводить до одержання залізобактеріями енергії.

4. Нарешті, серед залізобактерій є організми, у яких окислення Fe^{2+} пов'язане з одержанням енергії. У цьому разі відкладання окислів заліза слугує показником активності енергетичних процесів.

Окислення заліза, що призводить до одержання енергії, відбувається відповідно до рівняння:



Це супроводжується незначною зміною рівня вільної енергії ($\Delta G_3'$ при рН2 дорівнює 33 кДж/моль). Тому для забезпечення енергією клітини необхідно «переробити» велику кількість заліза.

Механізм окиснення Fe^{2+} у дихальному ланцюзі достатньо вивчений у *T. ferrooxidans* [6, 7]. Дихальний ланцюг цієї бактерії містить усі типи переносників, характерні для дихальної системи аеробних хемоорганотрофних прокариот, але відрізок

лекулярного кисню до H_2O . Особливість дихального ланцюга *T. ferrooxidans* – відсутність переносу через мембрану протонів, а перенос тільки електронів. Градієнт H^+ по обидва боки ЦПМ підтримується як шляхом поглинання протонів із цитоплазми, так і в результаті низького рН зовнішнього середовища, у якому живуть ці бактерії. Синтез АТФ відбувається завдяки руху H^+ із зовнішнього середовища в цитоплазму через АТФ-синтезований комплекс. Рушійною силою слугує в основному ΔpH . Для синтезу однієї молекули АТФ необхідно окислити як мінімум дві молекули Fe^{2+} .

Утворення відновлювача відбувається в результаті енергозалежного зворотного переносу електронів. Активність ділянки дихального ланцюга, що забезпечує зворотний електронний транспорт, на порядок нижче активності короткої ділянки, функціонування якої приводить до одержання енергії. У цілому для фіксації однієї молекули CO_2 у циклі Кальвіна необхідно окислити понад 22 молекули Fe^{2+} .

Особливістю бактерій, які беруть участь у процесах біологічного знезалізнення на очисних спорудах, є те, що їхня окислювальна дія на Fe^{2+} з переведенням його в нерозчинну форму реалізується в інтервалі значень рН і окисно-відновного потенціалу (E), який займає проміжне положення між величинами, характерними для природних підземних вод, з одного боку, і величинами, що потрібні для здійснення фізико-хімічного знезалізнення методом спрощеної аерації, з іншого боку. При цьому залізобактерії досить різноманітні не тільки за своєю природою, але і за механізмом дії. На підставі морфологічних характеристик існують три основні групи залізобактерій¹: 1) нитчасті, 2) одноклітинні, 3) дрібні організми, що не мають клітинної оболонки.

Нитчасті бактерії (в оболонці) зазвичай легко розпізнаються при прямому мікроскопічному дослідженні, наприклад *Leptothrix ochracea*, з однією ниткою в оболонці (старі оболонки зазвичай порожні, але покриті гідрооксидом заліза). *Crenothrix polyspora* – з однією ниткою в оболонці (нитка товща з одного з кінців і виділяє особливі багаторядні клітини). Стеблинні

¹ Класифікація залізобактерій була предметом численних та іноді суперечливих публікацій, тому в майбутньому вона може бути піддана новим уточненням.

бактерії, насамперед типу *Gallionella ferruginea*, які також легко виявляються при прямому мікроскопічному дослідженні. *Gallionella ferruginea* з більш ніж 40 волоконцями, *Gallionella filamenta* з кількістю волоконець менше ніж 12 (швидше від 3 до 8 волоконець).

Для використання з метою знезалізнення води зручним є розподіл залізобактерій на групи за областями існування в координатах E–pH:

1. Ацидофільні хемолітотрофи – високе значення E, низьке значення pH (наприклад, *Thiobacillus*);

2. Мікроаерофільні хемолітотрофи і органотрофи – помірні значення E, значення pH близьке до нейтрального (наприклад, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Crenothrix*);

3. Хемоорганотрофи, які руйнують залізоорганічні сполуки – високе значення Eh, нейтральне значення pH (наприклад, *Arthrobacter*).

Підземні води найчастіше мають величину pH близьку до нейтральної, тому як мікробіологічні агенти систем водопостачання виступають, як правило, *Gallionella* та *Leptothrix*. Для визначення області застосування біологічних систем знезалізнення нами було зіставлено діаграми Пурбе та області активного розвитку і життєвої діяльності головних груп залізобактерій (рис. 2).

Деякі залізобактерії класифіковано як суворі аероби – *Sphaerotilus sp.*, *Thiobacillus sp.* та інші, наприклад мікроаерофільні бактерії *Gallionella sp.*, *Leptothrix sp.*, *Siderococcus sp.* Дослідження компанії «Дегремон» [7] показали, що один і той самий вид бактерій може бути як повністю аеробним, так і мікроаерофільним залежно від величини pH середовища. Тому саме цей фактор (серед інших) зумовлює можливість використання залізобактерій без жорсткої дозації кисню, точне його значення встановлюється лише на практиці і визначається концепцією відповідної споруди. З іншого боку, доречно згадати цікавий досвід Гуї, Берге і Лабройє (1984), які показали, що в анаеробному середовищі автотрофна бактерія *Gallionella ferruginea* здатна використовувати кисень нітратів з їхнім відновленням до нітритів. Останні, в свою чергу, відновлюються розчиненим двовалентним залізом з утворенням газоподібного азоту і випадаючих в осад флокул тривалент-



Рис. 2. Поля стійкості сполук заліза в координатах E-pH з наведеними областями розвитку основних груп залізобактерій

ного заліза. Допустимий окисно-відновний потенціал перебуває в інтервалі 100–400 мВ, при цьому роль величини рН є визначальною для його оптимального значення, хоча він тісно пов'язаний і з розчиненим киснем, і з величиною rH. Величина rH – параметр, що залежить певним чином від рН і окисно-відновного потенціалу, був вивчений компанією «Дегремон» [7] та нашими дослідниками в натурних умовах станцій знезалізнення в м. Узин, с. Юрівка Київської області, станції біологічної обробки багатокомпонентних вод мотельно-заправного комплексу на 102-му кілометрі траси Київ – Чоп. Отримані результати збіглися насамперед у тому, що роль редокс-потенціалу є винятково важливою для розвитку залізобактерій, які проявляють свою дію лише в тому разі, коли величина rH за даними «Дегремон» [8] близько чи дорівнює 14, за нашими дослідниками процес відбувається при rH в межах від 16–17 до 24. Більш точне визначення максимально допустимої для дії залізобактерій величини rH, вище якої знезалізнення переходить у фізико-хімічний режим, нам важко було зафіксувати, оскільки воно залежить від рН. Зокрема, при рН < 6,2 (періодично на станції біологічної обробки багатокомпонент-

них вод мотельно-заправного комплексу на 102-му кілометрі траси Київ – Чоп) кінетика фізико-хімічного окиснення Fe^{2+} виявляється настільки низькою, що величина r_{H} втрачає будь-яке особливе значення внаслідок того, що зникає будь-яка конкуренція між фізико-хімічними та біологічними процесами.

Пропозиції виробництву. Перспективним, як показав аналіз, є застосування як біологічних агентів для вилучення сірковмісних сполук тіонових бактерій. Вони надзвичайно широко розповсюджені і мають здатність окисляти з одержанням енергії, крім молекулярної сірки S^0 , багато її мінеральних відновлених сполук: сірководень H_2S , тіосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, сульфід (SO_3^{2-}), тетратіонат ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Деякі тіонові бактерії здатні отримувати енергію завдяки окисненню тіоціанату (роданіду CNS^-), диметилсульфіду CH_3SCH_3 , диметилдисульфідіду $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3$, а також сульфідів важких металів. Видається можливим створити умови для виділення H_2S з сульфатів у процесі сульфатредукції та вилучення H_2S під час водопідготовки. Деякі тіонові бактерії є факультативними аеробами; вони можуть використовувати як кінцевий акцептор електронів не тільки O_2 , але й нітрати, відновлюючи їх до N_2 (*Thiobacillus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans*). Тобто такі бактерії можливо використовувати для видалення сполук азоту, що підтверджено нашими дослідженнями [9].

У сучасних умовах сільськогосподарського водопостачання використання сильних окислювачів для підготовки підземних вод є небезпечним і небажаним. Водночас біологічні системи водопідготовки безпечні і з широкою можливістю застосування для підготовки багатокомпонентних підземних вод з елементами антропогенного навантаження.

Нами наведено області активної життєдіяльності хемотрофних мікроорганізмів у координатах r_{H} , E (рис. 2). Вони надзвичайно широкі як за умовами r_{H} , E , r_{H} , так і відносно вмісту кисню від аеробів до анаеробів, а також за спектром використовуваних у процесі життєдіяльності елементів і сполук. Тому ми вважаємо за доцільне для багатокомпонентних вод застосовувати водоочисні споруди з декількох модулів. Модуль первинного біореактора (для вод північно-західного регіону аеробний багатоциклічний крапельний біофільтр з

носієм біоценозу на нетканих пропіленових трубах чи на волокнистому завантаженні типу «ВІЯ»), модуль фізико-хімічного очищення (фільтр з плаваючим фільтрувальним завантаженням та підфільтровим шаром завислого осаду) і аноксидний біосорбційний модуль із завантаженням активованим вугіллям чи цеолітом. Ця гіпотеза показала свою життєздатність на станції очищення багатокомпонентних вод мотельно-заправного комплексу на 102-му кілометрі траси Київ – Чоп. Практика довела надійність системи – аварійна зупинка станції взимку 2006 р. з перемерзанням технологічних трубопроводів. Після відновлення теплопостачання і ремонтних робіт система автономно вийшла у робочий режим приблизно за тиждень. Також цей досвід дає змогу визначити такі станції як невибагливі до кваліфікації експлуатуючого персоналу.

У разі підвищеного вмісту сульфатів ми вважаємо, що перший біореактор необхідно робити анаеробним, а далі вилучати отриманий відновленням H_2S на модулі фізико-хімічного очищення.

Також наш досвід реконструкції існуючих споруд очищення підземних вод засвідчив їхню спроможність переходити від технології фізико-хімічного очищення на змішане з участю біологічних чинників і паралельним розширенням спектра сполук, що вилучаються при очищенні.

Висновки. 1. При знезалізненні багатокомпонентних підземних вод із складними фізико-хімічними параметрами необхідно враховувати характеристики рН і Е води (рис. 2), оскільки у багатьох випадках окиснення заліза Fe^{2+} до Fe^{3+} неможливе методом спрощеної аерації. 2. У системах сільськогосподарського водопостачання при очищенні таких вод доцільно застосовувати біологічні системи водопідготовки, що складаються з декількох модулів. Практика їхньої експлуатації показала високу надійність процесів вилучень забруднень із підземних вод.

Література

1. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2003 році.* – Рівне: НУВГП, 2005. – 143 с.
2. *Національна доповідь про стан техногенної та природної*

безпеки в Україні у 2008 році / МНС. Режим доступу:
http://www.mns.gov.ua/content/annual_report_2008.html.

3. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2008 році* / Міністерство з питань житлово-комунального господарства України. Режим доступу:
<http://www.minjkg.gov.ua/about/branch/branch-vv/576-nacionalna-dopovid-pro-yakist-pitnoyi-vodi-ta.htm>.

4. *Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2007 році* / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу:
<http://www.menr.gov.ua/cgi-in/go?node=NAC%20dor%20p%20NPS>.

5. *Теоретические основы очистки воды* : учеб. пособ. – В 2 ч. Ч. 2: Деструктивная очистка / Г.И. Воловник, Л.Д. Терехов. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2007. – 114 с.

6. *Лекции по природоведческой микробиологии* / Г.А. Заварзин; отв. ред. Н.Н. Колотилова; Ин-т микробиологии. – М.: Наука, 2003. – 348 с.

7. *Гусев М.В., Минеева Л.А. Микробиология: учеб.* – 2-е изд. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.

8. *Мушэ П. Биологическая дефферизация воды: обоснование и реализация* / П. Мушэ, Г.Н. Герасимов // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 2006. – № 11.4.2. – С. 40–46.

9. *Чарний Д.В., Рубан О.В., Яковенко Ю.П. Застосування біонічних технологій в системах водопідготовки* // *Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очищення природних і стічних вод м. Миргород.* – К.: ТОВ «Знання України», 2008. – С. 86–91.

Приведено обоснование использования в условиях сельскохозяйственных систем водоподготовки биологических факторов для обезжелезивания, деамонизации, десульфатизации подземных вод. Показаны области целесообразности использования биологических систем обезжелезивания в зависимости от рН, E, rH, и перспективная конструкция системы водоподготовки.

It is given the grounds for the use of water conditioning and purification biological factors of deferrization, deamonification, desulphation of grand water. For agricultural water supply it is proved the appropriateness of deferrization biological systems use subject to pH, E, rH. Also it is given a future proof design op the conditioning and purification system.