

О. В. Кравченко, О. С. Панченко, О. В. Кравченко  
Державне підприємство “Науково-дослідний та  
конструкторсько-технологічний інститут  
міського господарства”, м. Київ,  
відділ водопостачання,  
akravchenko@nikti.kiev.ua

## ОЦІНКА РОЛІ БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ТРАДИЦІЙНИХ МЕТОДАХ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ТА ДЕМАНГАНАЦІЇ ВОДИ

© Кравченко О. В., Панченко О. С., Кравченко О. В., 2016

Розглянуто традиційний процес фільтрації підземних вод з підвищеним вмістом сполук Феруму і Мангану. Наведено методику проведення експерименту. За результатами досліджень доведено, що за низьких концентрацій окисників домінують біологічні процеси, а за вищих зростає роль хімічних. Також показано, що використання як окисників хлорвмісних сполук (які також є дезінфектантами) призводить до заміни одного процесу іншим (біологічного хімічним), тоді як у разі застосування кисню ефективність обох процесів поступово зростає зі збільшенням його вмісту.

Ключові слова: деферизація, деманганация, цеолітове завантаження, кисень, натрію гіпохлорит.

O. Kravchenko, O. Panchenko, O. Kravchenko

## APPRAISAL OF THE ROLE OF BIOLOGICAL PROCESSES IN THE TRADITIONAL METHOD OF IRON AND MANGANESE FROM WATER

© Kravchenko O., Panchenko O., Kravchenko O., 2016

In this article the traditional filtration process of groundwater with high content of iron and manganese compounds is studied. Scheme of laboratory unit for iron removal and methodology of the experiment are shown. The paper presents evidence that at low concentrations of oxidants biological processes are dominated, while at higher the role of the chemical processes increases. Also it is indicated that the use of chlorinated compounds which also can be disinfectants as oxidants results in the replacement of one process by another (biological – chemical), whereas, when using oxygen, efficiency of both processes gradually increases with its contents.

Key words: iron removal; demanganation; zeolite bed; oxygen; sodium hypochlorite.

**Постановка проблеми.** На території України практично у всіх регіонах зустрічаються підземні води з підвищеним вмістом сполук Феруму та Мангану. Їх концентрація коливається в широкому діапазоні і іноді досягає 20–30 і 5–6 мг/дм<sup>3</sup>, відповідно. Згідно з чинним в Україні ДСанПіН 2.2.4-171-10 “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” вміст показників заліза і марганцю у воді встановлений на рівні 0,2 (1,0) і 0,05 (0,5) мг/дм<sup>3</sup>, відповідно (нормативи в дужках можуть встановлюватися за певних умов).

У разі недостатньо глибокого очищення води від сполук Феруму і Маргану вона є некондиційною для споживання людиною, адже сполуки Феруму погіршують органолептичні показники, викликаючи буревате забарвлення води, неприємний металічний присмак та призводить до заростання водопровідних мереж і водозабірної арматури. Згідно із Керівництвом ВОЗ тривале використання води з підвищеним вмістом Маргану сприяє утворенню чорних відкладень у трубах [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомі численні методи очищення води (як хімічні, так і біологічні) від сполук Феруму та Мангану, які розрізняються за ступенем технологічної надійності, економічності, простоти експлуатації тощо [2–6]. Зазвичай технологія знезалізнення і деманганації передбачає окислення сполук Феруму та Мангану з подальшим відділенням утвореного осаду на фільтрах. Як окисники можна використовувати кисень, озон, хлорвмісні та інші сполуки, а для завантаження фільтрів – кварцовий пісок, цеоліт, кізельгур, марганцеві руди тощо [7, 8]. Хоча таку технологію широко застосовують у практиці водопідготовки, процеси, що відбуваються під час вилучення Феруму та Мангану, залишаються недостатньо вивченими.

Експериментальні дані, отримані нами раніше [9], розширюють уявлення про вищевказані процеси і дають змогу запропонувати гіпотезу про важливу роль у них мікроорганізмів. Поглиблене вивчення ролі фізико-хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в шарі фільтрувального завантаження під час знезалізнення та деманганації води, залишається актуальним питанням і сьогодні.

**Мета роботи.** Метою роботи було визначення ролі мікроорганізмів у процесах знезалізнення і деманганації підземної води. Дослідження проводили шляхом фільтрування через шар зернистого завантаження (природний цеоліт – кліноптилоліт) з попередньою обробкою води окисниками – киснем у таких дозах: 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6 мг/дм<sup>3</sup> та натрію гіпохлоритом у дозах: 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10 мг/дм<sup>3</sup>. Крім того, роль мікроорганізмів досліджували зіставленням зміни ефективності видалення Феруму та Мангану після промивання фільтра водою з натрію гіпохлоритом і без нього.

**Виклад основного матеріалу і обговорення результатів.** Об'єктом експериментів була вода з діючої свердловини. Показники якості води наведено в табл. 1.

Таблиця 1

#### Характеристика якості води

Показник	Значення	Показник	Значення
Запах, бали	відс.	Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	<0,005
Забарвленість, градуси	відс.	Аміак, мг/дм <sup>3</sup>	0,21
Каламутність, мг/дм <sup>3</sup>	1,7	Миш'як, мг/дм <sup>3</sup>	<0,02
Водневий показник, од. рН	7,3	Молібден, мг/дм <sup>3</sup>	<0,002
Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	6,4	Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	9,7
Загальна жорсткість, ммоль/дм <sup>3</sup>	7,3	Нітриги, мг/дм <sup>3</sup>	0,018
Загальна лужність, ммоль/дм <sup>3</sup>	5,5	Свинець, мг/дм <sup>3</sup>	<0,01
Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,32	Перманганатна окиснюваність, мг/дм <sup>3</sup>	2,6
Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	<0,02	Селен, мг/дм <sup>3</sup>	<0,0005
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	133	Берилій, мг/дм <sup>3</sup>	<0,0001
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	23	Стронцій, мг/дм <sup>3</sup>	1,4

Досліджували процес деферизації на лабораторній установці, яка складалась з аератора, закритої контактної ємності і безнапірного фільтру з цеолітовим завантаженням [9]. У аераторі вода насичувалась киснем, а потім надходила в закриту контактну ємність. Оброблена вода надходила в безнапірний фільтр, де в шарі фільтрувального завантаження відбувались каталітичне окиснення сполук Феруму та Мангану, і затримання утворених гідроксидів феруму і маргану(IV) оксиду.

У ході дослідження вимірювалися середні значення показників: концентрація кисню, концентрація загального Феруму і Мангану на вході в установку і на виході з неї.

Для перевірки ролі мікроорганізмів у процесах знезалізнення і деманганації було проведено серію досліджень, які містили кілька фільтроциклів з використанням кисню як окисника. В одній серії експериментів промивали фільтрувальний матеріал очищеною водою, в іншому – водою з хлорвмісними реагентами (натрію гіпохлоритом). Одержані результати наведено на рис. 1, 2.

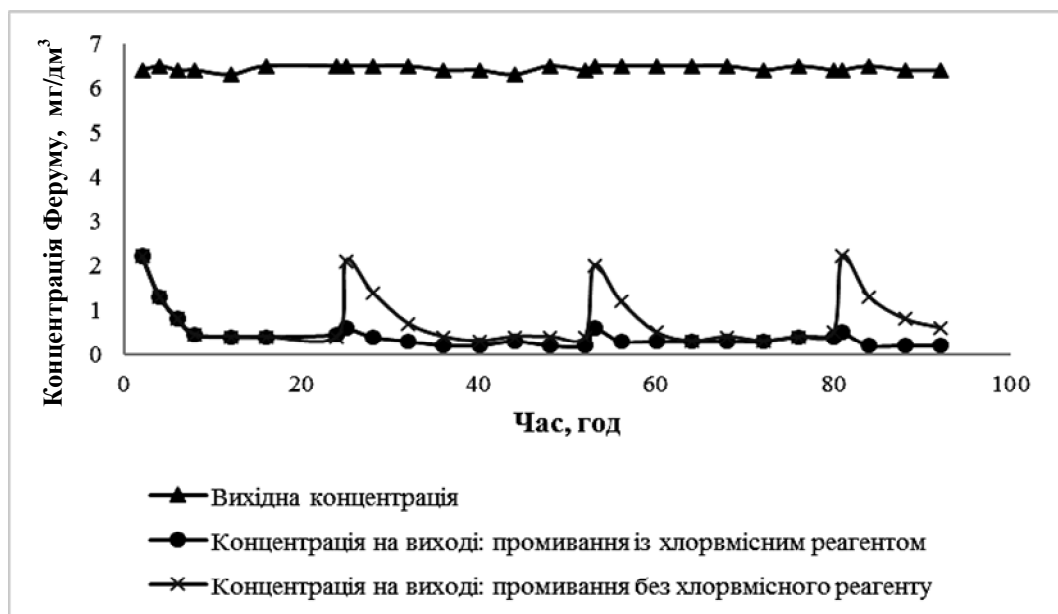


Рис. 1. Залежність концентрації іонів Феруму від часу

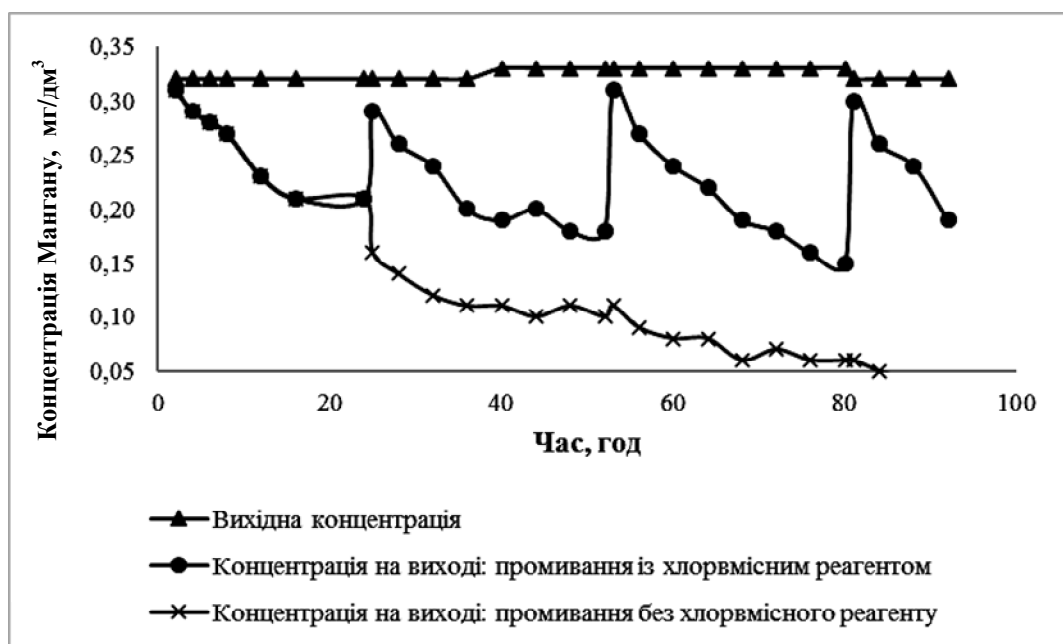


Рис. 2. Залежність концентрації іонів Мангану від часу

За експериментальними даними було побудовано залежності, що ілюструють зміну ефективності видалення іонів Феруму та Мангану у разі промивання фільтра водою з натрію гіпохлоритом і без нього (рис. 3, 4).

Аналіз даних на рис. 3, 4 повністю підтверджує наведену вище гіпотезу про значну роль мікроорганізмів в процесах знезалізнення і деманганізації води. Так, ефективність і деманганізації, і знезалізнення зростала в першому фільтроциклі до максимуму, який для сполук Феруму становив приблизно 8 год, для Мангану – 18.

У кінці кожного фільтроциклу на кривих ефективності видалення іонів Феруму (рис. 3) спостерігалось зниження ефективності очищення, яке зумовлено насиченням фільтрувального завантаження і яке, власне, і є причиною необхідності його періодичного промивання. Але ефективність знезалізнення після промивання фільтра залежала від наявності або відсутності в

промивній воді дезінфікуючого реагенту. У присутності дезінфектанту форми кривих у кожному фільтроциклі були аналогічними, а саме: спочатку ефективність була дуже низькою, а потім протягом 8 годин збільшувалася. У разі відсутності дезінфектанту в промивній воді ефективність процесу після промивання була низькою і відновлювалася повністю вже протягом перших чотирьох годин.

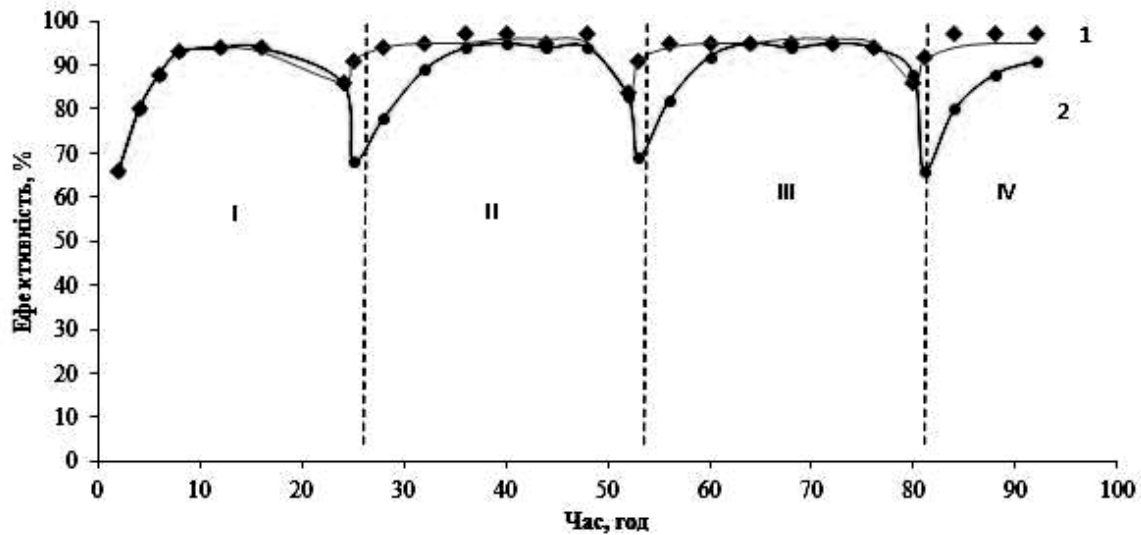


Рис. 3. Залежність ефективності видалення сполук Феруму від часу за різних умов промивання фільтрувального матеріалу: 1 – без використання натрію гіпохлориту; 2 – з використанням натрію гіпохлориту; I, II, III, IV – фільтроцикли

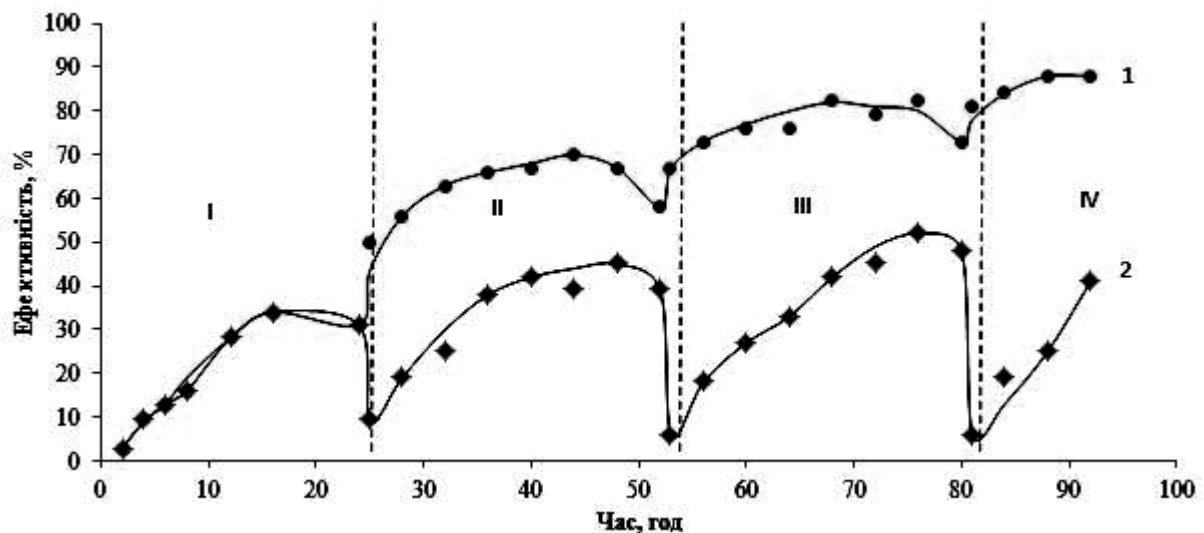


Рис. 4. Залежність ефективності видалення сполук Мангану від часу за різних умов промивання фільтрувального матеріалу: 1 – без використання натрію гіпохлориту; 2 – з використанням натрію гіпохлориту; I, II, III, IV – фільтроцикли

Це можна пояснити тільки значною роллю мікроорганізмів у процесі знезалізнення. У першому фільтроциклі відбувалося поступове нарощування кількості мікроорганізмів і в міру їх накопичення ефективність знезалізнення зростала. Обробка дезінфектантом під час промивання фільтрувального матеріалу призводила до загибелі мікроорганізмів і, отже, в наступному

фільтроциклі їх нарощування повинно було повторюватися (через що на початку ефективність очищення була низькою). У разі промивання без дезінфектанту чисельність бактерій у шарі фільтрувального завантаження зменшувалася (певна їх кількість виносилася з промивною водою), але значна кількість залишалася у фільтрувальному шарі. Тому ефективність знезалізнення на початку другого і наступних фільтроциклів практично не знижувалася.

Ще більш показовою є роль мікроорганізмів під час деманганациї води (рис. 4). Якщо в разі застосування промивної води з дезінфектантом фактично повторювалася картина першого фільтроциклу, то під час промивання без реагенту в кожному фільтроциклі спостерігалось поступове збільшення ефективності деманганациї. Враховуючи, що натрію гіпохлорит є недостатньо сильною речовиною для впливу на каталітичну активність мангану оксидів, такий його значний вплив пояснюється дезінфікувальною дією.

Тобто, в разі, коли фільтрувальне завантаження промивали водою без дезінфектанту, відбувалось поступове нарощування біомаси бактерій, здатних окиснювати сполуки Мангану. У присутності дезінфектанту накопичення біомаси не відбувається, що призводить до низької ефективності процесу деманганациї загалом.

Під час експериментів було також зафіксовано зменшення концентрації сульфат-іонів та амонію. Оскільки сульфат-іони зазвичай не затримуються в фільтрувальному завантаженні, їх зменшення можна пояснити наявністю у воді сульфат-редуючих бактерій.

Ці бактерії, на нашу думку, можуть сприяти окисненню іонів Феруму(III) поряд з розчиненим киснем. Зниження вмісту амонію, який є джерелом Нітрогену, також додатково свідчить про життєдіяльність бактерій.

Раніше вважали, що низька ефективність знезалізнення на початку фільтроциклу (2–12 год) зумовлена відсутністю на поверхні зерен фільтрувального матеріалу особливої каталітичної плівки, утвореною гідроксидами феруму, яка інтенсифікує процеси окиснення і видалення з води іонів Феруму під час фільтрування [7]. Під час накопичення сполук Феруму в фільтрувальному завантаженні їх каталітична активність збільшується, що і призводить до підвищення ефективності всього процесу знезалізнення.

Водночас отримані нами експериментальні дані, зокрема дані щодо зниження концентрації сульфат-іонів, дають змогу інакше пояснити ці процеси. Низька ефективність очищення “чистого” фільтрувального завантаження пов’язана не тільки з поступовим накопиченням гідроксидів Феруму, але й з часом, необхідним для утворення достатньої кількості колоній мікроорганізмів, які відіграють значну роль у знезалізнення води.

Довести або спростувати гіпотезу про роль мікроорганізмів у процесі видалення сполук Феруму з води можна, з’ясовуючи зміну загального мікробного числа (ЗМЧ) у промивній воді під час промивання фільтра. Тому на наступному етапі експериментів визначали саме цей показник. Відповідні результати аналізів щодо його зміни наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Зміна величини ЗМЧ у промивній воді під час промивання фільтра залежно від тривалості фільтроциклу**

Фільтроцикли, год.	Загальне мікробне число, КУО/см <sup>3</sup>
12	300
24	2000
48	4500
60	4300

Як видно з наведених даних, загальне мікробне число зростало зі збільшенням фільтроциклу, а починаючи з фільтроциклу тривалістю 48 год і більше – стабілізувалось. Якщо порівняти ці дані з даними, наведеними на рис. 3, то приблизно такий самий час відповідає переходу до стабільно

ефективного процесу очищення води від сполук Феруму. Це підтверджує, що при видаленні з води сполук Феруму за їх високих концентрацій значну роль відіграють саме мікроорганізми.

**Висновки.** У цій роботі вивчено вплив кисню на перебіг процесів фільтрації підземних вод зі значним вмістом сполук Феруму та Мангану і встановлено, що поряд з хімічними процесами значну роль відіграють біологічні.

Показано, що у разі низьких концентрацій окисників домінують біологічні процеси, а за вищих – зростає роль хімічних. Причому, використання як окисників хлорвмісних сполук (які також є дезінфектантами) призводить до заміни одного процесу іншим (біологічного – хімічним), тоді як під час застосування кисню ефективність обох процесів поступово зростає зі збільшенням його вмісту.

Показано, що промивання фільтрувального завантаження водою з натрію гіпохлоритом призводить до запобігання розвитку мікроорганізмів, що, своєю чергою, негативно впливає на видалення сполук Феруму та Мангану в перші години фільтроциклу; промивання водою без дезінфектанту так негативно не впливає.

Експериментально визначено, що оскільки час, необхідний для нарощування біомаси бактерій (здатних видаляти іони Мангану), довший ніж фільтроцикл, застосування для промивання води з дезінфектантом не дає змоги здійснити достатньо глибоке очищення від сполук Мангану.

Усі наведені вище факти свідчать про значну роль мікроорганізмів у процесах знезалізнення і, особливо, деманганації під час фільтрування води через зернисте завантаження.

Впродовж фільтроциклу зафіксовано зниження концентрації сульфат-іонів, що вказує на можливу участь сульфат-редуючих бактерій у процесі знезалізнення води. З практичного погляду отримані результати показали, що кисень є ефективним окисником для сполук Феруму та Мангану, присутніх у підземних водах. Крім того, доведено доцільність використання для промивання фільтрів знезалізнення/деманганації води без її оброблення дезінфектантами.

1. *Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition* // Geneva: WHO Press, 2011. 2. Dubinina G. A. *Modelling and Optimization of Processes for Removal of Dissolved Heavy Metal Compounds from Drinking Water by Microbiological Methods* / G. A. Dubinina, A. Yu. Sorokina, A. E. Mysyakin, M. Yu. Grabovich, A. T. Eprintsev, V. Yu. Bukreeva // *Water Resources*. – 2012. – Vol. 39, Issue 4. – P. 398–404. doi: 10.1134/s0097807812030037. 3. Barloková D. *Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials* / D. Barloková, J. Ilavský // *Polish J. of Environ. Stud.* – 2010. – Vol. 19(6). – P. 1117–1122. 4. Chang Li Zhang. *The Removal of Manganese from Underground Water by the Immobilized Manganese-Oxidizing Bacteria* / Chang Li Zhang Jing Jing Wang, Qing Mei, & Hong Yang // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 668. – P. 317–320. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.668.317. 5. Granger H. *Direct Biofiltration for Manganese Removal from Surface Water* / H. Granger, A. Stoddart, G. Gagnon // *J. Environ. Eng.* – 2014. – Vol. 140(4). doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000819. 6. Квартенко А. Н. Роль закрепленной микрофлоры при очистке подземных вод сложного физико-химического состава / А. Н. Квартенко // *Коммунальное хозяйство городов: научн.-техн. сборник*. – 2010. – Вып. 93. – С. 115–120. 7. Тарасевич Ю. И. Упрощенная модель обезжелезивания и деманганации воде на клиноптилолитовой загрузке фильтров / Ю. И. Тарасевич, А. Е. Кулишенко, В. Е. Поляков, Р. В. Остапенко, В. Т. Остапенко, Т. Б. Кравченко // *Химия и технология воды*. – 2013. – Т. 32, № 5. – С. 98–109. 8. Farkas A. *Microbial activity in drinking water-associated Biofilms* / A. Farkas, M. Dragan-Bularda, V. Muntean, D. Ciataras, S. Tigan // *Cent. Eur. J. Biol.* – 2013. – Vol. 8, Issue 2. – P. 201–214. doi: 10.2478/s11535-013-0126-0. 9. Кравченко О. В. Роль мікроорганізмів при видаленні із води високих концентрацій заліза на фільтрах з цеолітовим завантаженням / О. В. Кравченко // *Вісник Нац. ун-ту водного господарства та природокористування. Збірник наукових праць. Технічні науки*. – 2015. – № 1 (69). – С. 58 – 65.