

УДК 628.16:579.222

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.3.65600

О.В. Кравченко

Державне підприємство “Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут міського господарства”, Київ, Україна

ЗАСТОСУВАННЯ ОКИСНИКІВ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ БІОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПРОЦЕСІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ І ДЕМАНГАНЦІЇ ВОДИ

Background. Iron and manganese groundwater are found in almost all regions of Ukraine. The concentration of these elements varies within a very wide range, and in some regions it is 20–30 mg/dm³ for iron and 2–3 mg/dm³ for manganese. The high content of these compounds in water impairs its organoleptic characteristics, leads to the formation of color films and precipitation and, therefore, to overgrowing water supply systems, water intake valves, sanitary products. That is why the improvement of existing or development of new iron and manganese removal technology remains an important issue of our time.

Objective. The aim is to test the effect of oxidizing – ozone and hydrogen peroxide – on the efficiency of iron and manganese removal from water.

Methods. The studies were conducted in laboratory columns filled with zeolite from Sokirnitskiy deposit fraction 1–4 mm. Columns are settled with pure cultures of microorganisms *Leptothrix*, as well as mixed cultures *Leptothrix* and *Sphaerotillus*. Model solutions of different compositions were passed through the columns, before treated with ozone (1 mg/dm³) and hydrogen peroxide solution (1 mg/dm³).

Results. The addition of low concentrations of oxidizing agents intensifies the process of iron and manganese removal by pure and mixed cultures of bacteria which can remove iron and manganese (up to 98 %). These results confirm the fact that the removal of iron and manganese from water is intensified biological component of the process, rather than chemical-physical.

Conclusions. Conclusions regarding that the ozonation is efficiency for iron and manganese removal from water. Considerable increase in removal efficiency of iron and manganese from solutions treated with ozone. Technologically the process is convenient to implement ozonation before filter loading settled with bacteria capable of oxidizing iron and manganese.

Keywords: iron removal; manganese removal; ozone; hydrogen peroxide.

Вступ

Залізо- та марганцевмісні підземні води зустрічаються практично у всіх регіонах України. Концентрація відповідних елементів коливається у дуже широкому діапазоні, і у деяких регіонах сягає 20–30 мг/дм³ заліза та 2–3 мг/дм³ марганцю.

Високий вміст у воді сполук заліза та марганцю насамперед погіршує її органолептичні показники, викликаючи забарвлення, неприємний металевий присмак, призводить до утворення кольорових плівок та осадів і, як наслідок, до заростання водопровідних мереж, водозабірної арматури, сантехнічних виробів тощо. Саме з цих причин у Керівництві ВООЗ рекомендовано обмежити концентраційний рівень вказаних елементів у питній воді [1].

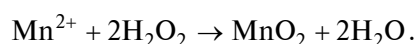
З урахуванням широкого застосування залізо-марганцевих вод у системах водопостачання удосконалення існуючих або розроблення нових технологій знезалізнення та деманганції води залишається актуальним питанням сьогодення.

Відомо достатньо методів (як хімічних, так і біологічних) очищення води від сполук заліза

та марганцю, які різняться за ступенем технологічної надійності, економічності, простоти експлуатації тощо. Але прогресуючий розвиток біотехнологічних процесів, і головне – розширення можливостей їх практичної реалізації, робить біотехнологічні методи одним із найперспективніших напрямів кондиціювання води з підвищеним вмістом сполук заліза та марганцю [2–5].

Експериментальні дані, що були отримані раніше [6], розширюють уявлення про названі вище процеси і дають змогу запропонувати гіпотезу щодо важливої ролі мікроорганізмів у традиційному способі видалення заліза та марганцю при фільтруванні на швидких фільтрах.

Деякі дослідники [2, 7, 8] вважають, що мікроорганізми р. *Leptothrix* здатні виділяти перекис водню, та звертають увагу на можливість використання цього фактору для окиснення розчиненого у воді заліза і марганцю:



Автором праці [9] експериментально доведено, що окиснення марганцю у нитчастих залізобактерій регулюється інтенсивністю утворення H_2O_2 в дихальному ланцюзі під час окиснення органічного субстрату й активністю каталази.

З урахуванням сказаного вище нами запропоновано для інтенсифікації процесу знезалізнення та деманганзації дослідити вплив невисоких концентрацій деяких окисників, зокрема перекису водню та озону, на видалення заліза і марганцю із модельних розчинів.

Постановка задачі

Метою досліджень є перевірка впливу окисників – озону та перекису водню – у різних дозах на ефективність знезалізнення та деманганзації чистими і змішаними культурами залізо- та марганцевоокисних бактерій.

Матеріали і методи дослідження

Дослідження проводили на лабораторних колонках, заповнених цеолітом Сокирницького родовища фракцією 1–4 мм. Колонки заселяли чистою культурою мікроорганізмів р. *Leptothrix*, а також змішаними культурами мікроорганізмів р. *Leptothrix* і р. *Sphaerotillus*, виділених нами раніше [10]. Вирощування та ідентифікацію культур залізо- та марганцевоокисних організмів здійснювали згідно з методиками, наведеними в [10]. Завантаження колонок інокулювали змитами з твердого живильного середовища колоніями мікроорганізмів перед проведенням експериментів.

Модельні розчини були приготовані на підземній воді зі штучним доведенням вмісту заліза та марганцю до таких значень: розчин № 1 – $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II)}$; розчин № 2 – $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mn (II)}$; розчин № 3 – $5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe (II)} + 2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mn (II)}$. У першій серії експериментів розчини обробляли озоном у концентрації 1 мг/дм^3 ; у другій – розчином перекису водню у концентрації 1 мг/дм^3 . Вказані модельні розчини пропускали через колонки, заселені чистою та змішаною культурами в режимах, близьких до оптимального.

Контролем для оцінки ролі окисників були показники вмісту заліза та марганцю в модельних розчинах, не оброблених окисниками, після пропускання через колонки, заселені мікроорганізмами.

Концентрації заліза та марганцю вимірювали за загальноприйнятими методиками, рекомендованими у ДСанПіН 2.2.4-171–10 “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною”.

Результати і їх обговорення

Результати проведених досліджень наведені у таблиці.

Діаграми, що ілюструють ефективність видалення заліза та марганцю при фільтруванні модельних розчинів через цеоліт, необроблений мікроорганізмами, при додаванні перекису водню і озону та без них, зображені на рис. 1.

Як видно із рис. 1, ефективність видалення заліза і марганцю за вказаних умов була практично однаковою. Для заліза ефективність видалення становила 93,3–97,3 %, для марганцю – 51,3–56 %.

На рис. 2 наведено діаграми динаміки зміни ефективності видалення заліза та марганцю із модельних розчинів при пропусканні через цеоліт, заселений чистою культурою мікроорганізмів р. *Leptothrix* з обробкою окисниками – перекисом водню і озоном – та без них.

Ефективність видалення заліза і марганцю чистою культурою мікроорганізмів р. *Leptothrix* при обробленні води окисниками була вищою, ніж за таких самих умов, але з використанням незаселеного фільтрувального матеріалу. Для заліза цей показник сягав 94,9 % (для модельного розчину лише із залізом) та 98,1 % (для модельного розчину із залізом та марганцем).

Ефективність видалення марганцю без обробки окисниками у модельному розчині, що не містив заліза, залишалась низькою – 56,5 %. При сумісній наявності заліза та марганцю ефективність видалення останнього також була невисокою – 71,1 %. Проте при додаванні перекису водню чи обробленні води озоном ефективність видалення марганцю зростала до 94,9 і 90,6 % (для модельного розчину лише з марганцем) та до 90,3 і 90,7 % (для модельного розчину із залізом та марганцем) при застосуванні перекису водню та озону відповідно.

При використанні змішаної культури (рис. 3) ефективність видалення заліза як з окисником, так і без нього була достатньо високою і коливалась у межах 94,0–97,6 %. Також було відзначено зростання ефективності видалення марганцю із модельного розчину, що містив тільки марганець – до 89,6 і 88,7 % при обробці перекисом водню та озоном відповідно.

Таблиця. Вміст заліза і марганцю на виході із колонок при пропусканні модельних розчинів

Окисник	Концентрація окисника, мг/дм ³	Концентрація на вході, мг/дм ³		Концентрація на виході, мг/дм ³	
		Fe (II)	Mn (II)	Fe (II)	Mn (II)
Колонки із незаселеним завантаженням					
–	–	10	–	0,66	–
		–	2	–	0,97
		5	2	0,2	0,96
Перекис водню	1	10	–	0,67	–
		–	2	–	0,94
		5	2	0,14	0,96
Озон	1	10	–	0,65	–
		–	2	–	0,74
		5	2	0,14	0,88
р. <i>Leptothrix</i>					
–	–	10	–	1,5	–
		–	2	–	0,87
		5	2	0,11	0,58
Перекис водню	1	10	–	0,51	–
		–	2	–	0,16
		5	2	0,10	0,19
Озон	1	10	–	0,51	–
		–	2	–	0,19
		5	2	0,09	0,19
Змішана популяція р. <i>Leptothrix</i> і р. <i>Sphaerotillus</i>					
–	–	10	–	0,34	–
		–	2	–	0,40
		5	2	0,12	0,12
Перекис водню	1	10	–	0,3	–
		–	2	–	0,21
		5	2	5	0,12
Озон	1	10	–	0,31	–
		–	2	–	0,23
		5	2	5	0,12

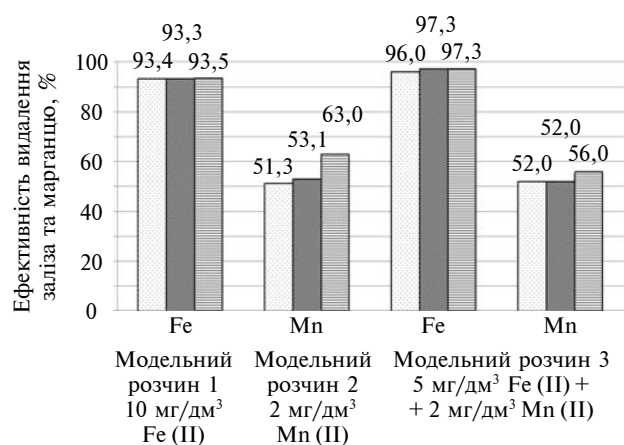
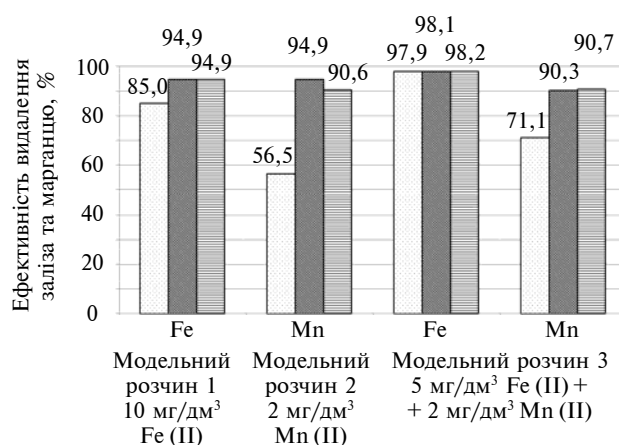


Рис. 1. Ефективність видалення заліза і марганцю при пропусканні модельних розчинів через "незаражений" фільтрувальний матеріал: □ – без обробки окисником; ▨ – перекис водню; ▩ – озон

Рис. 2. Ефективність видалення заліза і марганцю при пропусканні модельних розчинів через фільтрувальний матеріал, заселений чистою культурою мікроорганізмів р. *Leptothrix*: □ – без обробки окисником; ▨ – перекис водню; ▩ – озон

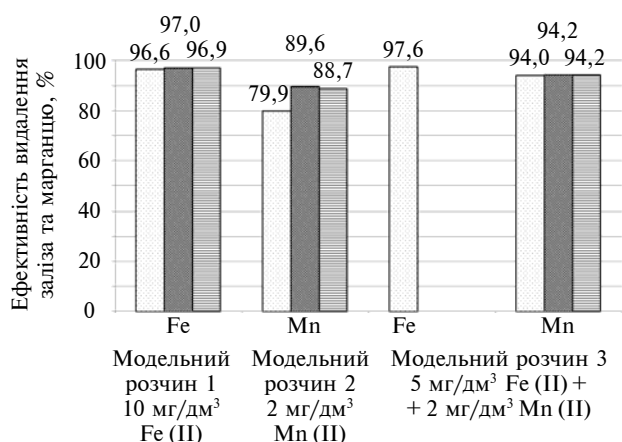


Рис. 3. Ефективність видалення заліза і марганцю при пропусканні модельних розчинів через фільтрувальний матеріал, заселений змішаною культурою мікроорганізмів р. *Leptothrix* і р. *Sphaerotillus*: □ – без обробки окисником; ■ – перекис водню; ▨ – озон

Особливо треба відзначити результати, отримані при видаленні заліза у необроблених окисниками пробах (рис. 4). Ефективність видалення цього компонента змішаною культурою залишалась достатньо високою і становила 97,6 % для всіх модельних розчинів.

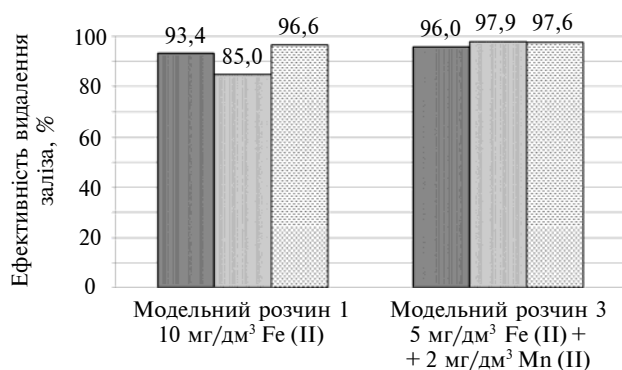


Рис. 4. Ефективність видалення заліза при пропусканні модельних розчинів через фільтрувальний матеріал без обробки окисниками: ■ – завантаження без мікроорганізмів; ▨ – завантаження з мікроорганізмами р. *Leptothrix*; □ – завантаження з мікроорганізмами р. *Leptothrix* та *Sphaerotillus*

Такі дані можуть свідчити про те, що, ймовірно, наявність заліза стимулює ріст мікроорганізмів р. *Sphaerotillus*, а також про утворення мікроорганізмами р. *Leptothrix* перекису водню (або іншого джерела атомарного кисню). Виділений мікроорганізмами перекис водню своєю чергою інтенсифікує процес видалення із води сполук заліза та марганцю.

Результати експериментів, наведені на рис. 1–4, дають змогу зробити висновок, що додавання окисників, зокрема перекису водню

та озону в невеликих концентраціях, сприяє інтенсифікації процесу знезалізнення та деманганізації чистими та змішаними культурами залізо- та марганецьокисних бактерій.

Отримані під час експериментальних досліджень результати ще раз підтверджують той факт, що при видаленні заліза та марганцю із води інтенсифікується саме біологічна, а не фізико-хімічна складова процесу.

Висновки

Було оцінено вплив окисників – озону та перекису водню – на перебіг процесів знезалізнення та деманганізації води у швидких фільтрах з цеолітовим завантаженням при застосуванні чистих і змішаних культур залізо- та марганецьокисних бактерій.

Експериментально підтверджено, що наявність невеликих доз окисників (1 мг/дм³) сприяє окисненню заліза та марганцю, росту мікроорганізмів. Вірогідно, окисники можуть бути субстратом для бактерій р. *Leptothrix*. Вказані процеси (хімічне окиснення заліза та марганцю, ріст мікроорганізмів та використання мікроорганізмами як субстрат перекису водню) діють одночасно та створюють синергетичний ефект, підвищуючи таким чином ефективність очищення (до 98 %).

Відзначено, що необроблена окисниками вода з марганцем без заліза недостатньо очищувалась мікроорганізмами: ефективність видалення марганцю не перевищувала 79 %. При додаванні окисника процес пришвидшувався і ефективність видалення марганцю збільшувалась до 94,9 %.

При застосуванні чистої культури мікроорганізмів р. *Leptothrix* без обробки модельного розчину окисником видалення марганцю відбувалось повільно – ефективність становила 56,6 %. Цей показник зростав (до 96,6 %) при застосуванні змішаної культури. Вірогідно, видалення марганцю стимулюється за наявності перекису водню, який утворюється мікроорганізмами змішаної культури. Наявність заліза стимулює ріст мікроорганізмів р. *Sphaerotillus* та утворення перекису водню або іншого джерела атомарного кисню.

Отже, застосування окисників сприяє підвищенню ефективності біотехнологічного процесу знезалізнення та деманганізації води. Технологічно цей процес можна реалізувати попереднім озонуванням перед фільтром із заселеним залізо- та марганецьокисними мікроорганізмами завантаженням.

Список літератури

1. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. – 4th ed. – Geneva: WHO Press, 2011.
2. *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 et al. // *Water Resources*. – 2012. – **39**, № 4. – P. 398–404. doi:10.1134/s0097807812030037
3. *Barloková D.* Removal of iron and manganese from water using filtration by natural materials // *Polish J. Environ. Stud.* – 2010. – **19**, № 6. – P. 1117–1122.
4. *The Removal of manganese from underground water by the immobilized manganese-oxidizing bacteria* / C.L. Zhang, J.J. Wang, Q. Mei, H. Yang // *Adv. Mater. Resh.* – 2013. – **668**. – P. 317–320. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.668.317
5. *Granger H., Stoddart A., Gagnon G.* Direct biofiltration for manganese removal from surface water // *J. Environ. Eng.* – 2014. – **140**, № 4. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000819, 04014006.
6. *Кравченко О.В.* Роль мікроорганізмів при видаленні із води високих концентрацій заліза на фільтрах з цеолітовим завантаженням // *Вісник НУВГП. Сер. Технічні науки*. – 2015. – № 1 (69). – С. 58–65.
7. *Квартенко А.Н.* Роль закрепленной микрофлоры при очистке подземных вод сложного физико-химического состава // *Коммунальное хозяйство городов*. – 2010. – Вып. 93. – С. 115–120.
8. *Manganese (Mn) oxidation increases intracellular Mn in pseudomonas putida GB-1* / A. Banh, V. Chavez, J. Doi et al. // *PLoS One*. – 2013. – **8**, № 10. – P. 1–8. doi:dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0077835
9. *Квартенко О.М.* Використання закріпленої мікрофлори для очистки підземних вод з підвищеним вмістом заліза: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Рівне, 1997. – 23 с.
10. *Кравченко О.В.* Розробка методики ідентифікації культур мікроорганізмів, які здатні окислювати сполуки заліза та марганцю у природних водах // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*. – 2014. – Вип. 24. – С. 140–145.

References

1. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4 ed. Geneva, Switzerland: WHO Press, 2011.
2. G.A. Dubinina et al., “Modelling and optimization of processes for removal of dissolved heavy metal compounds from drinking water by microbiological methods”, *Water Resources*, vol. 39, no. 4, pp. 398–404, 2012. doi:10.1134/s0097807812030037
3. D. Barloková and J. Ilavský, “Removal of iron and manganese from water using filtration by natural materials”, *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 19, no. 6, pp. 1117–1122, 2010.
4. C.L. Zhang et al., “The removal of manganese from underground water by the immobilized manganese-oxidizing bacteria”, *Adv. Mater. Res.*, vol. 668, pp. 317–320, 2013. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.668.317
5. G. Granger et al., “Direct biofiltration for manganese removal from surface water”, *J. Environ. Eng.*, vol. 140, no. 4, 2014. doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000819, 04014006
6. O.V. Kravchenko, “The role of microorganisms during high content iron and manganese removal on filters with zeolite loading”, *Visnyk NUVHP. Ser. Tekhnichni nauky*, vol. 1, no. 69, pp. 58–65, 2015 (in Ukrainian).
7. A.N. Kvartenko, “The role of the fixed microflora for cleaning groundwater complex physical and chemical composition”, *Kommunal'noe Hozhajstvo Gorodov*, iss. 93, pp. 115–120, 2010 (in Russian).
8. A. Banh et al., “Manganese (Mn) oxidation increases intracellular Mn in pseudomonas putida GB-1”, *PLoS One*, vol. 8, no. 10, pp. 1–8, 2013. doi:dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0077835
9. O.M. Kvartenko, “Using fixed microflora for cleaning groundwater with high iron content”, Ph.D. thesis, National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, Ukraine, 1997 (in Ukrainian).
10. O.V. Kravchenko, “Development of methods for identification of microbial cultures that are able to oxidize iron and manganese compounds in natural waters”, *Problemy Vodopostachannya, Vodovidvedennya ta Hidravliky*, no. 24, pp. 140–145, 2014 (in Ukrainian).

О.В. Кравченко

ЗАСТОСУВАННЯ ОКИСНИКІВ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ БІОЛОГІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПРОЦЕСІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ І ДЕ-МАНГАНЦІЇ ВОДИ

Проблематика. Залізо- та марганцевмісні підземні води зустрічаються практично у всіх регіонах України. Концентрація відповідних елементів коливається у дуже широкому діапазоні, і у деяких регіонах сягає 20–30 мг/дм³ для заліза та 2–3 мг/дм³ для марганцю. Високий вміст у воді вказаних сполук погіршує її органолептичні показники, призводить до утворення кольорових плівок та осадів і, як наслідок, до заростання водопровідних мереж, водозабірної арматури, сантехнічних виробів. Тому вдосконалення існуючих або розроблення нових технологій знезалізнення та деманганції води залишається актуальним питанням сьогодення.

Мета дослідження. Метою роботи є перевірка впливу окисників – озону та перекису водню – на ефективність знезалізнення та деманганізації води.

Методика реалізації. Дослідження проводили на лабораторних колонках, заповнених цеолітом Сокирицького родовища фракцією 1–4 мм. Колонки заселяли чистою культурою мікроорганізмів р. *Leptothrix*, а також змішаними культурами мікроорганізмів р. *Leptothrix* і р. *Sphaerotillus*. Через колонки пропускали модельні розчини різного складу, які обробляли, відповідно, озоном (1 мг/дм^3) та розчином перекису водню (1 мг/дм^3).

Результати дослідження. Додавання окисників у невеликих концентраціях сприяє інтенсифікації процесу знезалізнення та деманганізації чистими і змішаними культурами залізо- та марганцевоокисних бактерій (до 98 %). Отримані результати підтверджують той факт, що при видаленні заліза та марганцю із води інтенсифікується саме біологічна, а не фізико-хімічна складова процесу.

Висновки. Зроблено висновки щодо ефективності озонування для знезалізнення та деманганізації води. Показано значне підвищення ефективності видалення заліза і марганцю із розчинів, оброблених озоном. Технологічно цей процес зручно реалізувати попереднім озонуванням перед фільтром із заселеним залізо- та марганцевоокисними мікроорганізмами завантаженням.

Ключові слова: знезалізнення; деманганізація; озонування; перекис водню.

А.В. Кравченко

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ

Проблематика. Железо- и марганецсодержащие подземные воды встречаются практически во всех регионах Украины. Концентрация соответствующих элементов колеблется в очень широком диапазоне, и в некоторых регионах достигает $20\text{--}30 \text{ мг/дм}^3$ для железа и $2\text{--}3 \text{ мг/дм}^3$ для марганца. Высокое содержание в воде указанных соединений ухудшает ее органолептические показатели, приводит к образованию цветных пленок и осадков и, как следствие, к зарастанию водопроводных сетей, водозаборной арматуры, сантехнических изделий. Поэтому усовершенствование существующих или разработка новых технологий обезжелезивания и деманганации воды остается актуальным вопросом современности.

Цель исследования. Целью работы является проверка влияния окислителей – озона и перекиси водорода – на эффективность обезжелезивания и деманганации воды.

Методика реализации. Исследования проводились на лабораторных колонках, заполненных цеолитом Сокирицького месторождения фракцией 1–4 мм. Колонки заселяли чистой культурой микроорганизмов р. *Leptothrix*, а также смешанными культурами микроорганизмов р. *Leptothrix* и р. *Sphaerotillus*. Через колонки пропускали модельные растворы разного состава, обрабатывали, соответственно, озоном (1 мг/дм^3) и раствором перекиси водорода (1 мг/дм^3).

Результаты исследования. Добавление окислителей в небольших концентрациях способствует интенсификации процесса обезжелезивания и деманганации чистыми и смешанными культурами железо- и марганцевоокисляющих бактерий (до 98 %). Полученные результаты подтверждают тот факт, что при удалении железа и марганца из воды интенсифицируется именно биологическая, а не физико-химическая составляющая процесса.

Выводы. Сделаны выводы относительно эффективности озонирования для обезжелезивания и деманганации воды. Показано значительное повышение эффективности удаления железа и марганца из растворов, обработанных озоном. Технологически данный процесс удобно реализовать путем предварительного озонирования перед фильтром с загрузкой, заселенной бактериями, способными окислять железо и марганец.

Ключевые слова: обезжелезивания; деманганация; озонирование; перекись водорода.

Рекомендована Радою
факультету біотехнології та біотехніки
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
28 квітня 2016 року