



Биохимическая очистка подземных вод от железа, марганца и сероводорода: проблемы и решения

Ю. П. Седлухо, С. А. Иванов,
М. И. Лемеш, Ю. О. Станкевич

Множеством исследований и опытом эксплуатации доказано, что эта пленка позволяет значительно интенсифицировать процесс обезжелезивания воды. При этом отмечается, что механизм окисления двухвалентного железа кислородом при фильтровании воды через зернистую загрузку нельзя считать полностью установленным [1].

В то же время рядом зарубежных исследователей отмечалось значительное, а, иногда, и решающее влияние развивающихся или специально организуемых биологических процессов на эффективность удаления железа и марганца из подземных вод.

Так, на станции обезжелезивания воды в штате Иллинойс (США) в результате развития в загрузке фильтров нитрифицирующих бактерий содержание железа в фильтрах увеличивалось иногда до концентраций, превышающих его содержание в исходной воде [1, стр. 14]. Это связано с высоким потреблением кислорода на процессе нитрификации и создание в загрузке условий для восстановления двухвалентного железа из ранее образовавшейся на зернах загрузки его гидроокиси. Такое явление неоднократно наблюдалось и в нашей практике при обезжелезивании подземных вод, содержащих значительные концентрации аммония.

При развитии железобактерий процесс обезжелезивания практически всегда значительно интенсифицируется. Это отмечается в работах Г. Киттнера, М. Н. Менча, М. Г. Журбы и других исследователей [1,3–5].

Известно, что окисление марганца кислородом с заметной скоростью возможно лишь при $pH < 8,5$ и высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала Eh . Поэтому для его удаления из воды применяются сильные окислители (перманганат калия, озон, хлор), подщелачивание и другие физико-химические методы [1,2]. Но еще в 70-х годах прошлого века в ГДР был успешно применен биохимический метод удаления марганца. Для этого фильтры, загруженные песком, засеивались марганцеоокисляющими бактериями типа *Metallogenium* или *Cauloscoceus manganifer*. При скоростях фильтрования до 30 м/ч достигалось пол-

Практически до конца прошлого века в странах бывшего СССР для удаления железа и марганца из подземных вод использовались исключительно физикохимические методы [1,2]. Все кинетические закономерности протекающих процессов основывались на химических реакциях окисления этих веществ кислородом воздуха или другими окислителями. Разработчиков этих теорий не смутило то, что их экспериментальная проверка показала, что «константа скорости реакции не является постоянной величиной». Даже при незначительном изменении температуры и pH она изменялась в 3 и более раз [1, стр. 26]. Вывод о том, что «... лимитирующее влияние начинает оказывать не собственно химическая реакция окисления двухвалентного железа кислородом, а другие процессы», послужил основанием для разработки метода упрощенной аэрации с последующим фильтрованием. Основная роль в этом методе отводится каталитическому взаимодействию кислорода и ионов растворенного железа с гидроокисной пленкой, образующейся на поверхности зерен фильтрующего материала.

ное удаление из воды не только марганца, но и железа [1, стр. 103]. Т. П. Пейчевым был предложен метод очистки воды от железа и марганца с использованием двухступенчатых аэрируемых биофильтров, загруженных песком различной крупности. При фильтровании воды со скоростью 16–28 м/ч достигалось стабильное снижение железа до 0,2 мг/л и марганца до 0,005 мг/л [2, стр. 333].

В подземных водах сернистые соединения находятся в виде молекулярного сероводорода H_2S , гидросульфид-иона HS^- и, весьма редко сульфид-иона S^{2-} . Их соотношение зависит от pH среды. При $pH < 5$ более 99% сернистых соединений находится в виде растворенного сероводорода, в нейтральной среде растворенный сероводород и гидросульфиды распределяются примерно поровну, а при $pH < 9$ в воде содержатся более 99% гидросульфидов. Заметное количество сульфид-ионов появляется только при $pH < 10$.

Так как при аналитическом определении сероводорода учитывается суммарное содержание всех указанных соединений, а допустимая его концентрация в питьевой воде составляет 0,003 мг/л, эта особенность сероводорода сводит к минимуму эффективность его удаления физическими методами (дегазацией), которые часто рекомендуются [2].

Кислород воздуха даже при обычных условиях способен частично окислять растворимый в воде сероводород с образованием коллоидной серы. Однако низкая скорость и недостаточная полнота его окисления делает невозможным использование этого простого метода для глубокой очистки воды от сероводорода [1,6].

Наибольшее применение для удаления сероводорода из подземных вод нашли реагентные методы с использованием хлора и его производных, гидроокиси железа, перманганата калия, озона и других реагентов. В зависимости от условий обработки (pH , Eh и др.) в очищаемой воде образуются коллоиды элементарной серы, сульфиды железа или промежуточные соединения. Для их удаления необходимо использовать процессы коагуляции-флокуляции с последующим осветлением. Громоздкость технологической схемы, плохая управляемость процессами и высокий расход реагентов делает такую обработку дорогостоящей, а при значительном начальном содержании сероводорода эта стоимость становится неприемлемой [6,7].

Первые исследования биохимического метода удаления сероводорода из подземных вод были проведены В. Д. Плешаковым в 60-х годах прошлого века [8]. Их результаты были внедрены на станции водоподготовки в г. Ейске. В ее состав входили биофильтры с принудительной аэрацией (аэроокислители), хлораторы и песчаные фильтры. Опыт работы станции показал, что вода после аэроокислителя нуждается в дальнейшей очистке: удалении образовавшейся коллоидной серы и остаточных концентраций сероводорода, осветлении и обеззараживании. Кроме того, загрузка аэроокислителя зарастала карбонатом кальция и серой, вследствие нарушения сульфид-карбонатного равновесия при аэрации и десорбции углекислоты [6].

Г. Ю. Ассучел эти обстоятельства и предложил биореактор с затопленной загрузкой и подачей воды и воздуха снизу-вверх [9].



ВОДЯНОЙ

С умом и сердцем...

По его рекомендациям запроектирована и построена станция очистки подземных вод от сероводорода в г. Великие Луки. При исходной концентрации сероводорода до 20 мг/л, времени пребывания воды в биореакторе 0,5 часа и расходе воздуха 2–5 м³/м³ воды обеспечивалось снижение содержания сероводорода до 0,1–0,3 мг/л (95–99%). Для более глубокого удаления сероводорода рекомендуется предусматривать фильтрование прошедший через биореактор воды с предварительной коагуляцией и последующим хлорированием, так как предотвратить образование коллоидной серы и обеспечить нормативное качество питьевой воды в одноступенчатом биореакторе не удалось [10].

Не смотря на доказанность массового проявления биологических процессов в системах водоснабжения и их положительной роли в технологиях водоподготовки, широкого распространения при решении конкретных задач очистки природных вод они не получили. Причиной этого является недостаточная изученность процессов биологического окисления извлекаемых минеральных веществ и определенная настороженность их использования при подготовке питьевой воды. Являясь естественными природными процессами (так или иначе, в той или иной мере проявляющиеся практически на всех ступенях водоподготовки при использовании аэрационных методов удаления железа, марганца, сероводорода и др.), биологические процессы не продуцируют каких-либо токсичных веществ или опасных для человека микроорганизмов. Они являются одними из немногих, позволяющих избирательно извлекать из воды загрязняющие вещества без применения химических реагентов. При правильной их организации и конструктивном оформлении, как правило, достигается высокая эффективность удаления извлекаемых веществ и микробиологически безупречное качество очищенной воды. Наиболее авторитетным профессиональным справочником компании Дегремон биологические методы очистки подземных вод отнесены к наиболее эффективным и экономичным методам [7]. Но при этом отмечается, что они недостаточно исследованы и для определения оптимальных технологических параметров их реализации, как правило, требуется проведение предварительных пилотных испытаний.

Очевидно, что разработка эффективных биохимических технологий водоподготовки невозможна без глубокого изуче-

ния и анализа фундаментальных исследований железобактерий, серобактерий и других микроорганизмов, участвующих в процессах преобразования удаляемых веществ.

Микроорганизмы, способные в водной среде окислять и осаждать на их поверхности окислы железа и марганца, были открыты Эренбергом в 1836 году. В своем первом очерке, опубликованном в 1888 году, знаменитый русский микробиолог С. Н. Виноградский назвал их железобактериями [11, стр. 55–68]. Являясь открывателем явления хемосинтеза, он в этой и последующих работах относил к железобактериям микроорганизмы, развивающиеся в чисто минеральных средах и способных окислять неорганические вещества, для которых единственным источником углерода является углекислота, ассимилируемая в процессе фотосинтеза, т.е. относил их к автотрофам.

Позже Н. Г. Холодный [12] в своем капитальном труде о железобактериях, соглашаясь с доводами Х. Молиша, высказал сомнение в обоснованности этого вывода. Он предположил, что наряду с автотрофами существуют и другие железобактерии, относящиеся к гетеротрофам или миксотрофам, т.е. смотря по обстоятельствам использующие в качестве источника углерода, то органические соединения, то углекислоту [12, стр. 23].

Это предположение полностью подтвердилось исследованиями Г. А. Дубининой и др. [13,14]. К группе автотрофных железобактерий относится сравнительно немногочисленная группа ацидофильных бактерий вида *Thiobacillus ferrooxidans*, активно развивающихся в кислых рудничных и шахтных водах. Они являются главными возбудителями аэробной коррозии металлов. Этот вид и другие относящиеся к этой группе бактерии практически не встречаются в сооружениях обезжелезивания подземных вод, имеющих, как правило, нейтральную или слабощелочную реакцию [14,15].

В настоящее время можно считать установленным, что практически все известные виды железобактерий, развивающиеся в обычных условиях водной среды, обладают гетеротрофным механизмом обмена и окисление закисного железа и марганца не служит источником энергии для целей ассимиляции углекислоты [13–15].

Для разработки биохимических технологий водоподготовки не так важны проблемы систематики, морфологии и чисто микробиологические тонкости отдельных

микроорганизмов. Но крайне важным является механизм процессов биоокисления удаляемых веществ, физиология и экология сообщества, как правило, самопроизвольно развивающихся микроорганизмов для создания оптимальных условий их существования. С этой точки зрения наиболее важным является установление механизма окисления и образования окислов металлов на поверхности микробных клеток. В его основе лежат процессы биологической и физико-химической природы [13–15].

В основе биологических процессов окисления сорбированного железа и марганца лежит перекисный механизм. Он представляет собой реакции между продуктом метаболизма H₂O₂ и переменновалентными металлами. Физиологический смысл этого процесса заключается в детоксикации вредного воздействия перекиси водорода, выделяющейся в метаболических процессах жизнедеятельности бактерий. Это определяет развитие железо- и марганцеокисляющих бактерий в особых экологических условиях, где присутствуют восстановленные соединения этих металлов. В среде их окисленных форм железобактерии не развиваются.

Физико-химические процессы, в основе которых лежит процесс сорбции, включает механизм связывания соединений металлов внеклеточными экзополимерами с образованием слизистых чехлов, капсул, нитей и т.п. Экзополимеры играют важную роль в образовании бактериальных пленок на поверхности различных загрузок биореакторов и фильтров, а также осадков, отличающихся более плотной структурой, высокой скоростью осаждения и уплотнения.

Суммируя имеющиеся сведения о железобактериях можно выделить наиболее важные факты, учет которых необходим для успешной реализации биохимических технологий очистки подземных вод от соединений железа и марганца.

1. К железобактериям относятся все виды микроорганизмов, способные окислять закисные формы железа и марганца, осаждать их окислы на поверхности клеток и (или) образовывать осадки независимо от их видовой принадлежности и морфологических особенностей.

2. Подавляющее количество железобактерий способно окислять не только закисное железо, но и марганец (за исключением *Gallionella* и некоторых других видов). Ввиду большей устойчивости марганца к окислению, при их совместном при-



существовании происходит последовательное окисление этих металлов: марганец начинает окисляться только после практически полного окисления железа. Предложенный термин «железомарганцевые бактерии» признания не получил.

3. У типичных представителей родов *Leptothrix*, *Metallogenium*, *Siderocapsa* и др., развивающихся в пресных водах с нейтральной или слабощелочной средой, окисление железа и марганца происходит в результате взаимодействия выделяющейся перекиси водорода с ионами металлов (перекисный механизм). Отсутствие растворенных форм этих металлов не только ингибирует рост бактерий, но и вызывает лизис клеток.

4. Железобактерии могут использовать устойчивые к химическому окислению комплексорганические соединения железа с накоплением их окислы в капсулах клеток независимо от образования перекиси водорода, хотя ее присутствие ускоряет процесс окисления закисного железа.

5. Железобактерии могут развиваться при низких концентрациях закисного железа или марганца. Коэффициент накопления удаляемых металлов достигает 10^6 – 10^7 , что на 2–4 порядка выше значений для известных активных химических сорбентов.

6. Развитие подавляющего большинства железобактерий не зависит от абсолютной концентрации растворенного кислорода и может интенсивно происходить как при высоком, так и минимальном его содержании.

7. Активная реакция воды не оказывает существенного влияния на развитие железобактерий в широком диапазоне pH (от слабокислой до слабощелочной). Предпочтительное развитие *Siderocapsa* = *Arthrobacter* при pH 7,5–8,5 обусловлено их способностью окислять комплексорганические соединения железа, в виде которых оно может находиться в щелочной среде.

8. Большинство железобактерий относится к типичным психрофилам, т.е. предпочитают низкую температуру с оптимумом 4–8 °С. Отмечается их активный рост при таянии снега весной при 1–3 °С.

9. Железобактерии способны окислять и концентрировать железо и марганец при условиях, когда их химическое окисление исключается. Скорость биологических процессов окисления железа и, особенно, марганца, во много раз превышает химическое окисление.

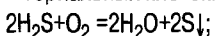
С. Н. Виноградский является одним из первых последователей, который еще

в 1887 году открыл уникальную способность серобактерий окислять сероводород с накоплением элементарной серы внутри клеток. С точки зрения очистки сероводородсодержащих вод наибольший интерес вызывают бесцветные и тионовые серобактерии. Фототрофные (зеленые, пурпурные и другие окрашенные бактерии), участвуя в процессах фотосинтеза, развиваются только на свету, что в условиях большинства сооружений водоподготовки практически исключается.

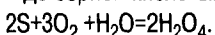
Бесцветные и тионовые бактерии, в отличие от сульфатредуцирующих, являются аэробами и развиваются только в присутствии растворенного в воде кислорода и сероводорода.

Исследуя бесцветные нитчатые серобактерии родов *Beggiata* и *Thiothrix*, С. Н. Виноградским было установлено, что сероводород окисляется в две стадии [11]:

- в первой стадии сероводород окисляется до элементарной серы, которая в виде глобул накапливается внутри бактериальных клеток:



- во второй стадии, при недостатке сероводорода, серобактерии начинают окислять внутриклеточную серу до серной кислоты:



В настоящее время известно около 50 видов бесцветных серобактерий, принадлежащих к 8 видам, но изучены они слабо. В одну группу они объединены на основании одного признака – способности к окислению сероводорода с накоплением элементарной серы внутри клеток [15]. Это обстоятельство, с учетом стадийности процесса, является важнейшим при разработке технологии биохимической очистки сероводородсодержащих вод, т.к. этот процесс может обеспечить окисление сероводорода без применения химических окислителей и образования трудноудаляемой коллоидной серы. А реакция второй стадии процесса позволяет окончательно нейтрализовать токсичные сероводород и сульфиды, переводя их в безвредные сульфаты.

Механизм окисления бактериями различных соединений серы весьма сложен и далеко не все реакции выяснены до конца. В последние годы появляется все больше сведений в пользу перекисного механизма окисления сероводорода серобактериями, аналогичного железобактериям [15].

Одним из основных показателей, характеризующих окисление тех или иных

соединений как физико-химическими, так и биохимическими методами, является окислительно-восстановительный потенциал (Eh), который при определенном значении pH определяет состояние системы (диаграммы Пурбе). Более определенным показателем окислительных или восстановительных свойств системы является величина rH_2 , которая нивелирует влияние pH: $\text{rH}_2 = \text{Eh}/0,29 + 2 \text{pH}$.

По данным [16], оптимальными условиями для развития серобактерий являются: pH 8,5–9,8; rH_2 10–16. Имеются сведения о том, что Eh не влияет на жизнедеятельность микроорганизмов, а наоборот, его изменение является следствием их развития. Во многих работах отмечается, что биохимическое окисление закисных соединений, как железа и марганца, так и сероводорода, эффективно происходит при значительно более низких значениях pH/Eh, чем это возможно при их физико-химическом окислении [4,5,7].

В Беларуси биохимические технологии очистки подземных вод начали развиваться в 90-х годах прошлого века. Первая такая крупная станция обезжелезивания производительностью более 40000 м³/сутки была введена в эксплуатацию в 1991 году. Она была построена по типовому проекту с реализацией метода упрощенной аэрации и фильтрования на открытых скорых фильтрах. В связи с тем, что этот метод не обеспечивал нормальное качество очищенной воды (даже при скоростях фильтрования 3–4 м/ч остаточная концентрация железа составляла не менее 1,0–2,0 мг/л при исходной 9,0 мг/л), после проведенных исследований было принято решение о переводе ее на технологию биохимического окисления железа [17]. Идея такого перевода заключалась в наращивании на поверхности песчаной загрузки фильтров слоя биомассы в виде гранул шарообразной формы диаметром до 5 мм, состоящих из железобактерий и продуктов их жизнедеятельности (биологически активная загрузка – БАЗ) [18]. В оптимальном режиме все процессы окисления не только железа, но, частично, и присутствующего аммония, протекают в слое БАЗ, обеспечивая эффективное и стабильное снижение железа до концентраций не более 0,15–0,20 мг/л. Впоследствии этот метод получил развитие как в реконструкции существующих станций напорного и безнапорного типа, так и в строительстве новых.

Результаты исследований и опыт эксплуатации таких станций показал, что при



активном протекании биологических процессов эффективность удаления железа в течение фильтроцикла увеличивается, но по предельным потерям напора фильтр приходится выводить на промывку. Таким образом, представляется нелогичным прерывать фильтроцикл. Тем более, что при промывке удаляется и часть наиболее активной биомассы железобактерий и в начале следующего фильтроцикла качество фильтрата заметно снижается. Нарушается стационарность биологического процесса и снижаются эксплуатационные показатели работы станции, особенно при очистке сложных по составу подземных вод (увеличивается расход промывных вод, электроэнергии и др.).

Таким образом, совмещение в одном сооружении (фильтре) двух совершенно разных процессов (биологического окисления и механического фильтрования) не может быть решено оптимальным образом без ущерба одному из них. Эта проблема была решена в новой технологии, реализованной заводом водоочистного оборудования УП «Полимерконструкция», в виде безнапорных станций водоподготовки серии «Кристалл-Б» [19]. В основу этой технологии положена двухступенчатая схема, предусматривающая усиленную аэрацию-дегазацию исходной воды, окисление железа в биореакторе и последующее фильтрование на фильтрах с плавающей загрузкой. Такая схема обеспечивает наиболее устойчивую и эффективную работу станции в широком диапазоне состава обрабатываемой воды с включением биологических процессов окисления железа, марганца и эффективного удаления растворенных газов (диоксида углерода, сероводорода и др.). В биореакторе предусмотрена отстойная зона для выделения избыточной биопленки и других продуктов процесса биоокисления, что существенно снижает нагрузку на фильтры и увеличивает продолжительность фильтроцикла [20].

Кроме железа, эта технология обеспечивает устойчивое удаление марганца до следовых значений при его исходном содержании до 1,0 мг/л. Отсутствие промежуточных перекачек, промывных насосов и полная автоматизация работы станции обеспечивает уникально низкие эксплуатационные затраты. Расход промывных вод не превышает 1,0% от производительности станции, удельный расход электроэнергии не более 0,015–0,02 кВт/м³ [20].

Анализ фундаментальных исследований серобактерий [11, 15, 16], опыт их

использования в технологиях биохимической очистки подземных вод от сероводорода [6, 8, 9] и результаты проведенных полномасштабных лабораторных и полупромышленных пилотных испытаний, позволили разработать новую двухступенчатую технологию, реализующую в полной мере установленный С.Н. Виноградским двухступенчатый процесс полного окисления сероводорода бесцветными нитратными серобактериями [21, 22]. Эта технология позволяет решить две основные проблемы, которые выявились при реализации биотехнологий, предложенных В.Д. Плешаковым [8], Г.Ю. Ассом [9] и др.: исключить образование трудноудаляемой коллоидной серы и обеспечить снижение концентрации сероводорода до нормативных требований (ниже 0,003 мг/л) без применения химических реагентов.

Накопленный в Беларуси опыт исследований, разработки и реализации биохимических технологий очистки подземных вод, позволяют успешно решать задачи очистки сложных многокомпонентных вод с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами. Оптимизированное конструктивное оформление технологических процессов, заводское изготовление оборудования и полная автоматизация гарантируют высокую надежность и эффективность работы станций водоподготовки.

Список литературы:

1. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М., Стройиздат, 1975.
2. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. М., Высш.шк., 1987.
3. Менча М.Н. Железобактерии в системах питьевого водоснабжения из подземных источников//Водоснабжение и санитарная техника. –2006, № 7.
4. Журба М.Г., Говорова Ж.М., Квартенко А.Н., Говоров О.Б. Биохимическое обезжелезивание и деманганация подземных вод//Водоснабжение и санитарная техника. –2006, № 9, ч. 2.
5. Седлухо Ю.П., Лемеш М.И. Роль биохимических процессов в технологиях очистки подземных вод//Вестник БНТУ, Минск, 2008, № 1.
6. Линевиц С.Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод. М., Стройиздат, 1987.
7. Технический справочник по обработке воды. В 2-х т.Т. 2, пер.с фр. СПб, Новый журнал, 2007.

8. Плешаков В.Д. Удаление сероводорода из артезианских вод. М., изд-во МКХ РСФСР, 1956.

9. Асс Г.Ю. Рекомендации по проектированию станций для очистки природной воды от сероводорода. М., ВНИИ ВОДГЕО, 1980.

10. Пособие по проектированию сооружений для очистки и подготовки воды (к СНиП 2.04.02–84). М., ЦИТП, 1989.

11. Виноградский С.Н. Микробиология почвы: Проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований. М., изд-во АН СССР, 1952.

12. Холодный Н.Г. Железобактерии. М., изд-во АН СССР, 1953.

13. Дубинина Г.А. Биология железобактерий и их геохимическая деятельность/Автореф.дис....д-р биол.наук. М., ИНМИ, 1977.

14. Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И. Экология водных микроорганизмов. М., Наука, 1977.

15. Терентьев В.И., Павловец Н.М. Биотехнология очистки воды. В 2-х частях. Ч. 2. СПб, изд-во «Гуманистика», 2003.

16. Соколова Г.А., Каравайко Г.И. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. М., Наука, 1964.

17. Седлуха С.П., Сафинская О.С. Биологический метод очистки подземных вод от железа//Вода и экология: проблемы и решения. 2001, № 1 (6).

18. Седлуха С.П., Иванов С.А., Рудак А.В. Установка для обезжелезивания подземной воды. Патент РБ № 10695 от 13.01.2006.

19. Иванов С.А., Рудак А.В., Седлухо Ю.П. Опыт разработки и эксплуатации автоматизированных станций обезжелезивания серии «Кристалл-Б»/Тез. докл.межднар.НПК 17–20.05.2006. Витебск, 2006.

20. Седлухо Ю.П. Влияние аэрационно-дегазационных процессов на свойства подземных вод и технологии их биологического обезжелезивания и деманганации//Вода, 2012, № 7–8 (181).

21. Седлухо Ю.П., Иванов С.А. Двухступенчатый способ очистки подземных вод от сероводорода и устройство для его осуществления/Заявка на выд.патента на изобр. № а 20131073 от 12.09.2013.

22. Седлухо Ю.П., Станкевич Ю.О. Особенности биохимического удаления сероводорода из подземных вод/Матер.междунар.НПК 15–16.11.2012. Кишинэу, МТУ, 2012.

