

ВЕМБЕР В. В., к.б.н., с.н.с.; ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; ПЕТРИЧЕНКО О. І., аспірант
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПІД ЧАС ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ АМОНІЮ З ВОДИ

В роботі досліджена можливість інтенсифікації процесів вилучення сполук амонію з води за умови проведення процесів нітрифікації та денітрифікації в межах одного реактору. Вивчено доцільність вилучення окремих фізіологічних груп мікроорганізмів та їхніх асоціацій з різних середовищ та екологічних зон та проведено порівняння різних матеріалів завантаження щодо їхнього впливу на ефективність вилучення мікроценозом біореактора іонів амонію з води; досліджено також зміни в динаміці мікробних популяцій, що супроводжували процеси підвищення ефективності вилучення амонію з води.

Ключові слова: іони амонію, нітрифікація, денітрифікація, біореактор, мікроорганізми.

© Вембер В. В., Гомеля М. Д., Петриченко О. І., 2017.

Постановка проблеми. Проблема чистої води є однією з найактуальніших проблем сучасності. Стрімке зростання населення Землі, розвиток промисловості та сільського господарства, які крім корисної продукції виробляють великі об'єми відходів та стічних вод, призводить до порушення екологічної рівноваги та забрудненню водою та ґрунтових вод, що виступають джерелами питної води. Глобальна проблема питної води нерозривно пов'язана з проблемою якісної очистки стічних вод та запобіганням забрудненню джерел чистої прісної води.

На даний час однією з головних проблем в області очищення природних та стічних вод є видалення з них біогенних елементів – сполук азоту і фосфору, що викликають евтрофікацію водних об'єктів [1].

Необхідність у вирішенні даної проблеми пов'язана не лише з природоохоронними і рибогосподарськими цілями, але і з подоланням великих труднощів, що виникають при водопідготовці для питного і промислового водопостачання з евтрофних водоймищ. Існуючі сьогодні міські очисні споруди були побудовані за традиційною схемою (повне біологічне очищення, в деяких випадках з доочисткою) в той час, коли забруднення води біогенними елементами ще не було таким інтенсивним, тому зараз вони не справляються із завданням очищення стічних вод від цих речовин і не забезпечують нормативну якість води. У зв'язку з цим в багатьох країнах світу, в тому числі і в нашій країні, ведуться розробки методів очищення міських стічних вод від сполук азоту й фосфору [1, 2].

Видалення біогенних елементів необхідне також при створенні оборотних і замкнених систем водопостачання промислових підприємств, що використовують біологічно очищені міські стічні води як джерело технічного водопостачання. Наявність сполук фосфору й азоту викликає біологічне обростання трубопроводів, колекторів і іншого каналізаційного устаткування, а присутність амонійного азоту, нітриту і нітратів призводить до розвитку корозійних процесів.

Отже, дослідження процесів, що зможуть забезпечити інтенсифікацію вилучення біогенних сполук з водних джерел та стічних вод мають високу актуальність.

Аналіз попередніх досліджень. По відношенню до сполук азоту, існує ряд способів їхнього вилучення з води. Так, амоній можна перевести в аміак, а потім віддути його з піддуваної води повітрям, окиснювати електролітично, озоном або хлором з наступним фільтруванням через активоване вугілля, нітриту та нітрати – відновлювати хімічно до молекулярного азоту, застосовувати дистиляцію або прибирати електролізом. Всі три зазначені сполуки азоту можна прибирати іонним обміном або ультрафільтрацією. Однак всі перераховані способи вимагають дорогих реагентів і обладнання, вони складні в експлуатації та малоефективні [3–5].

Насьогодні найдешевшим, екологічно бездоганим, а тому найбільш вживаним способом очищення води від сполук азоту вважається біологічний метод [6]. Але традиційні технологічні схеми їхнього вилучення вимагають участі двох мікробіологічних процесів – нітрифікації (окислення іонів амонію до нітрат-іонів) і денітрифікації (відновлення нітрат-іонів до газоподібного азоту). Ці два процеси характеризуються протилежними вимогами по присутності у водному середовищі кисню, органічних сполук та багатьом іншим параметрам. У зв'язку з цим найпоширенішою схемою вилучення з води сполук азоту є комбінація класичних процесів нітрифікації та денітрифікації, коли ці процеси протікають окремо. Недоліки розділених систем – великі затрати на будівництво окремих (аеробних та анаеробних) біореакторів, необхідність будівництва вторинних відстійників після кожного ступеня очищення, що вимагає спорудження додаткових насосних станцій, які призводять до високих енерговитрат для підтримки необхідної концентрації кисню при нітрифікації та ін. Тому, зараз найбільш перспективною вважається комбінована система очищення від азоту. В таких схемах процеси нітрифікації та денітрифікації відбуваються в одній споруді (біореакторі) одночасно [1, 3, 6].

Невирішеною та дискусійною частиною наукової проблеми залишається оптимізація процесу вилучення сполук азоту з води при одночасному протіканні аеробно-анаеробного процесу нітрифікації та

денітрифікації в одному і тому ж реакторі (явище ОНД), яке до цього часу не знайшло адекватного пояснення. У порівнянні з класичними схемами, процеси очищення з використанням цього явища вимагають менших концентрацій розчиненого кисню, відсутня необхідність додавання органічних речовин, скорочуються витрати на апаратне забезпечення й т. ін. Однак, являючись привабливим з економічної точки зору, такі процеси досить «примхливі» при їх практичному застосуванні [6, 7].

Таким чином, дослідження способів очищення води від сполук азоту є актуальними і своєчасними. Найбільший інтерес та перспективу при цьому мають природні та дешеві методи біологічної очистки, що являють собою інтенсифікацію природних процесів розкладання органічних сполук мікроорганізмами в аеробних та анаеробних умовах.

Одночасно в більшості робіт підкреслюється незрозуміння на сучасному етапі основних процесів, які відбуваються в середині біологічних реакторів, що не дозволяє створити ефективні технології вилучення сполук азоту із природних та стічних вод [7].

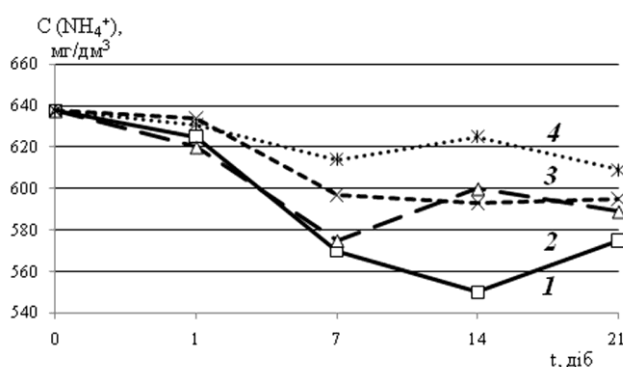
Виходячи із зазначеного вище, **метою нашої роботи** був пошук основних принципів оптимізації та інтенсифікації біологічних процесів, які призводять до вилучення сполук азоту з води при одночасному проходженні нітрифікації та денітрифікації в одному біореакторі.

Методика роботи. Дослідження проводили у 3-х повторностях у періодичних стаціонарних біореакторах об'ємом 0,5–1,25 дм³. Проби для аналізу відбирали регулярно кожні 1–7 діб, контролюючи при цьому показники рН, температуру, концентрацію іонів амонію, нітрит- та нітрат- іонів. Нітрат визначали колориметрично по методиці [8], нітрит – за стандартною методикою [9], амоній – потенціометричним методом [10]. Дослідження впливу температури на швидкість процесу елімінації іонів амонію проводили в інтервалі температур від 13 до 32 °С. Культивування мікроорганізмів здійснювали загальноприйнятими методами. Для отримання накопичувальних культур бактерій-нітрифікаторів та денітрифікаторів використовували селективні середовища Виноградського та Гільтая [11]. Визначення відносної чисельності аеробних та анаеробних мікроорганізмів в різних зонах реакторів проводили методом граничних розведень.

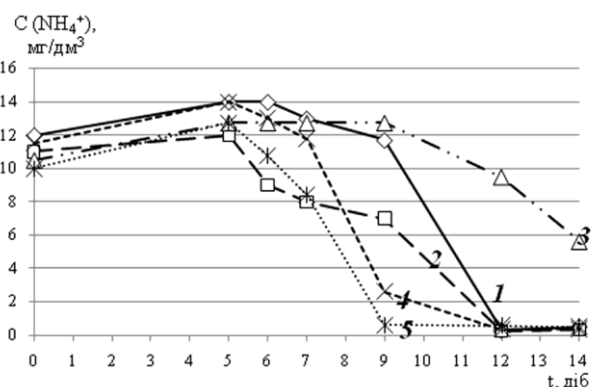
Виклад основного матеріалу. Одним з найскладніших та найтриваліших етапів при розробці технологій, що ґрунтуються на біологічних методах очистки, є етап формування специфічної мікрофлори, здатної до максимально швидкого та глибокого вилучення забруднювачів з води. В літературі даному питанню приділяється недостатньо уваги, тому на першому етапі досліджень ми провели вивчення доцільності вилучення окремих фізіологічних груп мікроорганізмів та їхніх асоціацій з різних середовищ та екологічних зон. Нами порівнювалася якість інокуляційного матеріалу, отриманого з ґрунтової суспензії, активного мулу, гіполімініотичної зони озера, а також асоціація мікроорганізмів, одержаних методом накопичувальної культури. Критерієм якості вважали швидкість утилізації амонійних сполук при первинному завантаженні біореактора (без попередньої адаптації культур до високих концентрацій іонів амонію). Початкова концентрація модельної води за амонієм складала 637,5 мг/дм³.

В порядку зниження потенційних можливостей до вилучення сполук амонію, вивчені інокуляти можна розмістити в наступній послідовності: мікробний консорціум з гіполімініотичної зони озера > активний мул > ґрунтова мікрофлора > мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів (рис. 1). Так, в окремих реакторах максимальне зниження концентрації іонів амонію за семидобовий період при використанні мікроорганізмів, виділених з глибинних шарів озера, досягало 67,5 мг/дм³.

В процесі адаптації культур до підвищення концентрації амонію у воді, вилучення останнього проходило більш швидкими темпами, але тенденція щодо розподілу ефективності роботи мікроценозу біореактора відносно певного типу завантаження не змінилася (рис. 3).



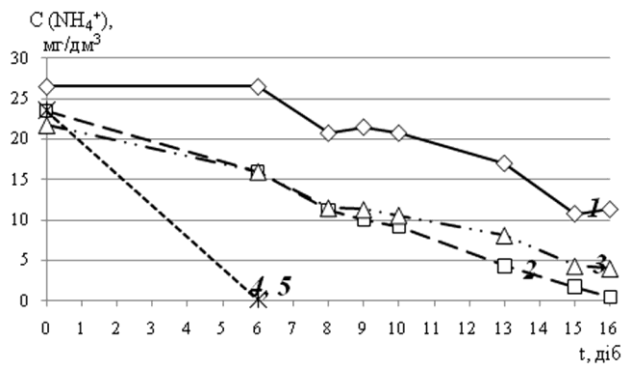
(1) гіполімініотична зона озера; (2) активний мул з очисних споруд; (3) ґрунтова мікрофлора; (4) мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів



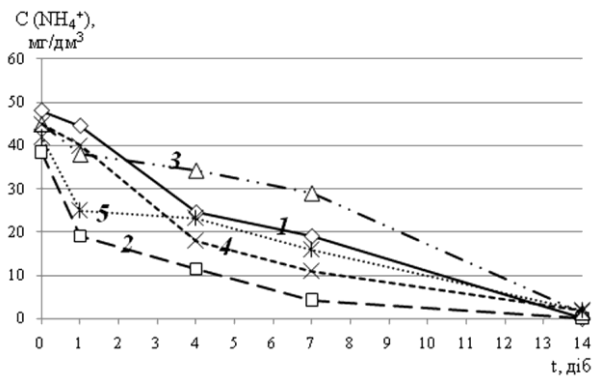
(1) завантаження відсутнє; (2) керамзитові гранули; (3) керамзит+глина; (4) пінополістирольні блоки; (5) пінополістирол+глина; початковий вміст іонів NH₄⁺ – 10-12 мг/дм³

Рис. 2 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, імобілізованим на різних типах завантаження

Рис. 1 – Ефективність вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозами, отриманими з різних середовищ та екологічних зон



(1) завантаження відсутнє; (2) керамзитові гранули; (3) керамзит+глина; (4) пінополістирольні блоки; (5) пінополістирол+глина; початковий вміст іонів NH_4^+ – 21,75-23,5 мг/дм³



(1) пінополістирольні блоки; (2) пінополістирол+глина; (3) пінополістирол+керамзит; (4) пінополістирол+керамзит+глина; (5) глина; початковий вміст іонів NH_4^+ – 42-48 мг/дм³

Рис. 3 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, імобілізованим на різних типах завантаження

Рис. 4 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, імобілізованим на різних типах завантаження

Після проведення кореляційного аналізу пінополістирольні блоки були обрані в якості основного компонента завантаження біореактора аеробно-анаеробного типу для вилучення іонів амонію. Для підсилення очисного ефекту до реактору окрім пінополістиролу вводили додаткові компоненти (глину та керамзит в різних співвідношеннях), що дозволило розділити робочу зону на частини, які різнилися за низкою фізико-хімічних умов, основною з яких є концентрація кисню, а також надавали можливість клітинам мікроорганізмів імобілізуватись в оптимальному для себе оточенні (рис. 4).

В процесі адаптації мікроценозу біореактора до нарощування концентрації амонію, нами також проводився контроль за співвідношенням в його робочій зоні основних фізіологічних груп мікроорганізмів: аеробних та анаеробних бактерій, мікроскопічних грибів та ін. В результаті 3-місячних спостережень за даним показником було виявлено наступні зміни в динаміці мікробних популяцій, які супроводжували процеси підвищення ефективності вилучення амонію з води:

1) На початку культивування з води було вилучено 10 видів аеробних та 2 види анаеробних бактерій, а також один вид мікроскопічного гриба, який було віднесено до родини *Moniliaceae*; загальне мікробне число, отримане методом посіву на поживні середовища, складало при цьому $4,7 \times 10^5$ КУО/дм³ (при відборі зразків води з центральної частини біореактора, в якій переважали незакріплені (неімобілізовані) на носії мікроорганізми).

2) Після підбору оптимального завантаження біореактора та 3-місячної адаптації мікроценозу до підвищеного рівня іонів амонію, у біореакторі з високим рівнем вилучення амонію кількість видів мікроорганізмів знизилась вдвічі, при цьому відсоток анаеробної мікрофлори зберігся приблизно на тому ж самому рівні; загальне мікробне число (при відборі зразків з тієї ж частини реактора) суттєво зросло і становило $2,4 \times 10^7$ КУО/дм³.

Висновки. В роботі досліджена можливість інтенсифікації процесів вилучення сполук амонію з води за умови проведення процесів нітрифікації та денітрифікації в межах одного реактору.

Вивчено доцільність вилучення окремих фізіологічних груп мікроорганізмів та їхніх асоціацій з різних середовищ та екологічних зон. Встановлено, що середовищем, в межах, якого формується мікробне співтовариство, найбільш придатне для ефективного вилучення з води іонів амонію методом одночасної нітри-денітрифікації, є гіполімніотична зона водойм.

Проведено порівняння різних матеріалів завантаження щодо їхнього впливу на ефективність вилучення мікроценозом біореактора іонів амонію з води. Показано, що найкращим завантаженням для аеробно-анаеробного біореактору є полістирольні блоки з додаванням глинистих мінералів.

Досліджено також зміни в динаміці мікробних популяцій, що супроводжували процеси підвищення ефективності вилучення амонію з води. Так, в результаті 3-місячної адаптації мікроценозу біореактору до підвищеного рівня іонів амонію зафіксовано зниження кількості видів мікроорганізмів у біореакторі вдвічі при збереженні відсотку анаеробної мікрофлори та збільшенні загального мікробного числа. Це свідчить про те, що в процесі формування ефективного консорціуму мікроорганізмів, здатних вилучати іони амонію з водного середовища, відбувається значна перебудова видових та функціональних зв'язків у співтоваристві.

Перспективи подальших досліджень. В подальшому нами передбачається більш докладно дослідити можливості нарощування очисної спроможності сформованого мікробіоценозу за рахунок його іммобілізації на різноманітних носіях та завантаженнях, в умовах періодичного та безперервного культивування, а також вивчити вплив на ефективність вилучення іонів амонію ряду мінеральних сполук та косубстратів

Список використаної літератури

1. *Айрапетян Т. С.* Конспект лекцій з дисципліни «Спецкурс з очистки стічних вод» (для студентів 5 курсу денної форми навчання та слухачів другої вищої освіти спеціальностей 7.092601, 7.06010108, 8.06010108 – «Водопостачання та водовідведення», 8.06010302 – «Раціональне використання і охорона водних ресурсів») / Т. С. Айрапетян; Харк. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Х. : ХНУМГ, 2014. – 90 с.
2. *Долина Л. Ф.* Очистка сточных вод от биогенных элементов: Монография. – Днепропетровск: Континент, 2011. – 198 с.
3. *Хенце М.* «Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: Пер. с англ. / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – М.: Мир, 2004. – 480 с.
4. *Ставицький Е. А.* Стратегія використання ресурсів питних природних вод для водопостачання: в 2-ох томах / за ред. Е. А. Ставицького, Г. І. Рудька, Є. О. Яковлева. – Чернівці: Букрек, 2011. – Том. 2. – С. 323–368.
5. *Ivanova E.* Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite / E. Ivanova, M. Karsheva, B. Koumanova // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2010 p. – Vol. 45, 3. – P. 295–302.
6. *Безкровна М. В.* Очищення стічних вод від мінерального азоту в проточних біореакторах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01 / М. В. Безкровна; Донецький національний університет. – Д., 2009. – 22 с.
7. *Нездоймінов В. І.* Одномулова нітрифікація-денітрифікація в біологічних реакторах із затопленою ерліфтною системою аерації: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.04 / В. І. Нездоймінов; Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2013. – 34 с.
8. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Г. Шарло; пер. с франц. – М. : Химия, Ч. 2. – 1969. – 1206 с.
9. *Лурье Ю. Ю.* Унифицированные методы анализа вод: Издание 2-е исправленное. – М. : Химия, 1973. – 376 с.
10. Національний стандарт України: Визначення активності іонів калію, амонію, нітрату і хлору потенціометричним методом / Держспоживстандарт України: Видання офіційне: ДСТУ 4725:2007; БЗ № 10–2006/679; Міністерство аграрної політики України; Технічний комітет «Ґрунтознавство» (ТК 142); Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського». – Київ, 2008. – 18 с.
11. *Векірчик К. М.* Практикум з мікробіології: Навч. посібник. – К. : Либідь, 2001. – 143 с
Надійшла до редакції 25.06.2016