

А. С. Чернова¹, магістрант,
[0000-0002-5027-6916] В. С. Гевод¹, д.х.н., доцент
e-mail: aquilegya@ua.fm

А. У. Ісаєва², д.б.н., професор, директор НДІ екології та біології

¹Український Державний хіміко-технологічний університет

просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

²НДІ екології та біології Шимкентського університету

просп. Таухе хана, 5, м. Шимкент, 160012, Казахстан

ПОРІВНЯННЯ ПРЯМОТОЧНОЇ І ВИТІСНЮВАЛЬНОЇ БІОФІЛЬТРАЦІЇ В ПРИСТРОЯХ ДЕЦЕНТРАЛІЗОВАНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Денітрифікація питної води досліджена методами прямої і витіснювальної біофільтрації в спеціально розроблених малогабаритних фільтруючих пристроях, призначених для систем децентралізованої водопідготовки. Показано, що заміна прямої режиму біофільтраційної денітрифікації на витіснювальний має суттєві переваги. Зникає необхідність використовувати периферійне обладнання для підтримки безперервного, повільного потоку води крізь біофільтр. Споживач отримує можливість періодично подавати великі порції води в біофільтр і синхронно отримувати таку ж кількість денітрифікованої води. Ефект досягається шляхом оптимізації конструкції пристрою та структури фільтруючого простору. Конструкція створених біофільтрів проста, для їх складання можуть використовуватися матеріали з мінімальним «вуглецевим відбитком».

Ключові слова: денітрифікація, біологічний реактор, витіснювальна фільтрація, екологічність, економічність.

Вступ. Нітроген належить до групи біогенних елементів, природний біогеохімічний цикл якого нині порушений інтенсивним застосуванням його сполук у низці галузей промисловості, сільського господарства, викидом у довкілля недостатньо очищених стічних вод різного походження. Це призводить до появи й накопичення у водах, переважно підземних, розчинних сполук нітрогену, зокрема нітратів. Така тенденція спостерігається в багатьох країнах світу [1].

Нітрати відносяться до 3-го класу небезпечних речовин, мають здатність накопичуватися в тканинах організму людини, провокувати розвиток онкологічних захворювань, автоімунних реакцій. Велику небезпеку високі концентрації солей нітрогену становлять для дитячого організму [2]. Саме тому вміст нітратів у питній воді нормується. Їхня концентрація не повинна перевищувати 50 мг/дм³ [3, 4].

За даними [5], централізованим водопостачанням забезпечено лише четверту частину сіл України. Решта сільського населення споживає воду з колодязів та індивідуальних свердловин. Питома вага досліджених моні-

торингом у 2018 р. проб питної води з джерел децентралізованого водопостачання, які не відповідали вимогам, становила 34,4 %.

Питома вага проб питної води на вміст нітратів, що не відповідали нормативам, становила від 10,9 % до 40,2 % залежно від типу джерела води.

Існує ряд методів очищення води від нітратів, однак найбільш поширеними є іонний обмін, зворотний осмос, хімічне відновлення та біологічна денітрифікація [1, 2]. Перші два методи ефективно видаляють нітрати з води, але їх застосування при децентралізованому очищенні стримується:

- *зворотний осмос:* високою вартістю обладнання та витратних матеріалів; необхідністю попереднього вилучення з води, що очищується, механічних домішок і солей жорсткості; вилученням не тільки шкідливих домішок, а й корисних солей і мінералів, через що питна вода втрачає свою біологічну цінність;

- *іонний обмін:* низьким показником гідрофільності іонообмінної смоли; високими витратами на її відновлення і необхідністю утилізації при виробленні ресурсу; також не-

обхідністю встановлення автоматизованої системи для визначення часу задля регенерації або ж його точного прорахунку, щоб смола не втратила фільтраційну здатність.

Мета роботи – експериментальна оцінка ефективності децентралізованого очищення нітратвмісної води методом витіснювальної біофільтрації. Ідея полягала в тому, що при певній структурі фільтрувального шару та конструкції біофільтра доцільна зміна режиму його роботи з постійного потоку на періодичну (витіснювальну) біофільтрацію.

Застосування дискретної (залпом) подачі води на біофільтрацію дає змогу, на відміну від безперервного потоку, суттєво зменшити засмічення (кольматацію) [2] біофільтра. Як результат, необхідний ступінь денітрифікації води отримується на біофільтрі, що стабільно функціонує без використання спеціальних дозувальних і промивних приладів.

Теоретична частина. Біофільтри з нерухомим фільтраційним завантаженням при співвідношенні їх висоти до поперекового перерізу більш ніж у 20 разів можна розглядати як реактори ідеального витіснення. У них відбувається «поршнева» течія рідини, що фільтрується, без перемішування уздовж потоку при рівномірному розподілі концентрації речовин в напрямку, перпендикулярному потоку.

Математичною моделлю роботи реактора ідеального витіснення є рівняння

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l}, \quad (1)$$

де C_i – концентрація i -ї речовини в просторі біофільтра, τ – час, u – лінійна швидкість фільтрації; l – координата (довжина апарату).

Рівняння (1) враховує зміну концентрацій речовин у фільтрованому потоці в часі та просторі й у першому наближенні описує процеси, що відбуваються в апаратах з відношенням їхньої довжини до діаметра (l/d) > 20. Якщо в (1) замість лінійної швидкості фільтрації (u) використовувати об'ємну витрату v ($u = v/S$), то отримуємо

$$S \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -v \frac{\partial C_i}{\partial l}, \quad (2)$$

де S – перетин зони ідеального витіснення.

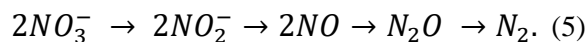
Якщо в (1) і (2) врахувати джерела зміни концентрацій речовин внаслідок перебігу хімічних або біохімічних реакцій (W_i), отримуємо рівняння матеріального балансу

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i; \quad (3)$$

$$S \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -v \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i, \quad (4)$$

де C_i – концентрація i -ї речовини у фільтраційному потоці; W_i – швидкість хімічної або біохімічної реакції за i -ю речовиною.

Реакція мікробіологічної денітрифікації є багатостадійною:



Її перебіг забезпечується роботою складного ланцюга узгоджених ферментних комплексів у бактеріальних клітинах.

Для опису процесу мікробіологічної денітрифікації використовуються кінетичні рівняння Моно, що застосовуються як до донорів електронів, так і до акцепторів електронів, пов'язаних із ростом біомаси [6, 7].

Для детального аналізу процесу денітрифікації всередині біофільтра варто інтегрувати (3) або (4) з огляду на кінетичні моделі Моно.

Кінетика біоденітрифікації в цілому взаємопов'язана зі стадією існування біомаси (фази: латентна, експоненціального зростання, стаціонарна або розпад) та доступністю поживних речовин. Якщо біомаса виконує свої функції на стадії експоненціального зростання, а концентрація субстрату набагато нижча за константу насичення, кінетика по моделі Моно відповідає реакції першого порядку щодо субстрату. Коли біомаса знаходиться у стаціонарній фазі та відсутні обмеження поживних речовин, кінетика Моно переходить у нульовий порядок, оскільки концентрація субстрату в цьому стані набагато вища, ніж константа насичення [8, 9]. В разі, коли цикл процесу обмежений концентрацією біомаси й субстрату, кінетика відповідає реакції другого порядку. Оскільки денітрифікуючі бактерії виконують свої функції як на поверхні, так і всередині речовини біоплівки, хід процесу залежить від кількості біомаси та концентрації субстрату.

При первинному аналізі швидкість зниження концентрації нітратів можна розглядати як реакцію « n »-ного порядку, використовуючи такий вираз:

$$W_{NO_3^-} = -k(C_{NO_3^-})^n, \quad (6)$$

де k – константа швидкості біофільтрації по нітрат-іонах.

Варто відзначити, що «*n*» може змінюватися відповідно до умов біофільтрації, що, своєю чергою, ініціює перерозподіл концентрації біомаси та субстрату по довжині апарата (біофільтра), *тобто по шляху біофільтрації*. Як наслідок, при різному віці (стані) біоплівки на структурних одиницях (зернах) фільтраційного шару, різних схемах завантаження субстратів до біофільтра порядок реакції перетворення нітратів на газоподібний нітроген буде різним. Таким чином, динаміку біофільтрації доцільно аналізувати за допомогою рівняння

$$\frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial l} - k(C_{NO_3^-})^n. \quad (7)$$

При стаціонарному режимі біофільтрація з постійною швидкістю потоку (*u*) води крізь біофільтр описується рівняннями:

$$\frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial \tau} = 0, \quad (8)$$

$$u \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial l} = -k(C_{NO_3^-})^n \quad (9)$$

або

$$\frac{\partial C_{NO_3^-}}{(C_{NO_3^-})^n} = -\frac{k}{u} dl. \quad (10)$$

Вставивши в (10) значення $n = 0, n = 1, n = 2$, що означає відповідно нульовий, перший і другий порядки реакцій відновлення нітратів, й інтегруючи його в межах *C* від $C_{in.NO_3^-}$ до $C_{out.NO_3^-}$, та *l* від нуля до *l*, отримуємо:

$$C_{out.NO_3^-} = C_{in.NO_3^-} - k_0 \frac{l}{u}, \quad (11)$$

$$C_{out.NO_3^-} = C_{in.NO_3^-} * \exp\left(-k_1 \frac{l}{u}\right), \quad (12)$$

$$C_{out.NO_3^-} = \frac{1}{k_2 \frac{l}{u} + \frac{1}{C_{in.NO_3^-}}}. \quad (13)$$

Якщо замість рівномірного потоку води, що очищується від нітратів, в біофільтрі застосовується непроточний режим денітрифікації ($u = 0$), то:

$$-u \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial l} = 0, \quad (14)$$

$$i \quad \frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial \tau} = -k(C_{NO_3^-})^n, \quad (15)$$

$$\text{або} \quad \frac{\partial C_{NO_3^-}}{(C_{NO_3^-})^n} = -k d\tau. \quad (16)$$

Інтегрування (16) з $n = 0, n = 1, n = 2$ в межах *C* від $C_{(\tau=0)NO_3^-}$ до $C_{(\tau)NO_3^-}$ і час від нуля до τ приводить до виразів:

$$C_{(\tau)NO_3^-} = C_{(\tau=0)NO_3^-} - k_0 \tau, \quad (17)$$

$$C_{(\tau)NO_3^-} = C_{(\tau=0)NO_3^-} * \exp(-k_1 \tau), \quad (18)$$

$$C_{(\tau)NO_3^-} = \frac{1}{k_2 \tau + \frac{1}{C_{(\tau=0)NO_3^-}}}. \quad (19)$$

Зіставлення (11–13) і (17–19) свідчить, що концентрації NO_3^- на виході з біофільтра при обох режимах біофільтрації будуть однаковими, якщо термін перебування нітратної води усередині біофільтра буде рівним як при прямому потоці (величина l/u), так і нульовому (величина τ).

Тобто, якщо нітратвмісна вода надходить в біофільтр дискретними порціями (залпом), то через проміжки часу $\tau = l/u$ на виході з біофільтра будуть отримані такі самі порції води з тим же ступенем денітрифікації, що і в режимі безперервного потоку, коли $u = l/\tau$.

Повнота денітрифікації залежатиме від початкових концентрацій як нітратів у воді, що очищується, так і поживних речовин у ній; виду використовуваної для денітрифікації мікрофлори та її активності на шляху біофільтрації; об'єму порцій води, яка поступає у біофільтр, і частоти її надходження. Останній чинник впливає на час гідравлічного утримання. Критичним фактором є також структура шару, що фільтрує, а саме – площа поверхні, доступна для біообростання, конфігурація пористого простору, товщина біообростання та його вік.

Обладнання, матеріали та методи експерименту. Біофільтри являли собою конструкцію U-подібної форми (рисунок 1), зручну для експлуатації як виробу "point of use". Корпуси пристроїв збирали зі стандартних полівінілхлоридних труб з внутрішнім діаметром 100 мм, заввишки 1500 мм, із заглушеним днищем і гідравлічною перемичкою з випускним хлипаком (вентилем), що знаходився на відстані 50 мм від заглушеного дна. У верхній частині кожної з труб, що утворюють U-подібну конструкцію, на відстані 200 мм від їх відкритих верхніх торців було зроблено отвори і вмонтовано патрубки для подачі води на фільтрацію й відведення відфільтрованої води. Таким чином, у вхідному коліні U-подібного біофільтра вода переміщу-

валась в напрямку «згори-вниз», а у вихідному – «знизу-вгору» і була можливість відбирати проби води на аналіз з нижньої частини біофільтра.



Рисунок 1 – Зовнішній вигляд U-подібного біофільтра

Для здійснення *гетеротрофної денітрифікації* було застосовано фільтрувальне завантаження, що складалося з профільованих порожнистих поліпропіленових роликів з виробленими на їх поверхні денітрифікуючими біообростаннями. Калібр роликів завантаження становив 16x12 мм, площа поверхні в насипному виді – $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, питомий об'єм вільного простору – 0.75 м^3 на 1 м^3 насипного матеріалу.

Фільтраційне завантаження для *автотрофної денітрифікації* [10] складалося з комбінації гранульованої сірки та мармурової крихти у співвідношенні 1:1,5 та іммобілізованих на них колоній автотрофної мікрофлори згідно з [11]. Діаметр гранул сірки й калібр зернин мармурової крихти перебували в межах 6–8 мм. Питомий об'єм порового простору у насипному масиві комбінованого завантаження становив приблизно $0,42 \text{ м}^3$ на 1 м^3 насипного матеріалу.

У кожному з колін біофільтрів довжина фільтраційного шляху дорівнювала 1200 мм. Водночас об'єм води, що заповнював поліпропіленове завантаження, становив 15 дм^3 , відповідно для завантаження з гранул сірки й мармуру він дорівнював 10 дм^3 .

Перший етап роботи не мав на меті використання певного штаму денітрифікуючих бактерій. Здатність до денітрифікації властива усім основним гетеротрофним мікрооргані-

мам активного мулу, що становлять переважну більшість у біоценозі [12]. Посівним матеріалом і водним середовищем для інкубування біообростання на наведених вище фільтрувальних завантаженнях була природна вода з річки Дніпро. Інкубаційні розчини готувалися з додаванням до води нітрату натрію, вихідна концентрація якого забезпечувалась на рівні 7 мМ/літр (595 мг/дм^3) (автотрофна денітрифікація). Для гетеротрофної денітрифікації в розчин додатково як постачальника органічного вуглецю додавали етиловий спирт в кількості, рекомендованій у роботі [13].

Для інкубації денітрифікуючих біообростань кожне з двох фільтрувальних завантажень розміщували в полікарбонатних місткостях (діаметром 26 см і заввишки 35 см) та заливали їх відповідними інкубаційними розчинами. Надалі за допомогою перистальтичних pomp здійснювали дуже повільне прокачування зазначених розчинів крізь поровий простір завантажень. Швидкість прокачування була на рівні $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$ ($\approx 2 \text{ л}$ на добу). Через проміжки часу від 1 до 3 діб проводили спостереження за станом завантажень і вимірювали концентрації: нітрат-іонів, розчиненого кисню і рН у циркулюючих розчинах. Процес інкубації становив від трьох до шести місяців, залежно від типу денітрифікаторів, при температурі ($18\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Упродовж зазначеного інкубаційного періоду колір завантажень під час появи біообростань поступово мінявся з білого на бежево-коричневий (денітрифікуючі гетеротрофи) і з жовто-білого на сірувато-жовтий (денітрифікуючі автотрофи). Водночас в обох інкубаційних розчинах з плином часу спостерігалось зменшення концентрації нітратів у них. Надалі завантаження з іммобілізованими біообростаннями монтували в коліна біофільтрів.

Концентрація ($C_{\text{NO}_3^-}$) визначалася за допомогою іонометра лабораторного типу И-160 МИ, іон-селективний електрод Еліс -121NO₃. Робочий діапазон вимірювань концентрацій нітрат-іонів – $1 \cdot 10^{-1}\text{--}5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Чутливість приладу – $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Розчинений кисень ($\text{O}_2 \text{ мг/л}$) визначався за допомогою оксиметра типу AZ-8402.

Водневий показник (рН) визначався за допомогою іонометра лабораторного типу И-160 МИ, електрод – марки ЕСК 10603 рН.

Досліди ставили у чотирьох повторностях. Статистичне опрацювання результатів дослідження проводили за загальноприйняти-

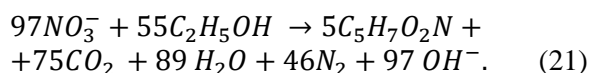
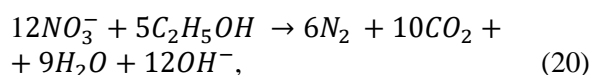
ми методами варіаційної статистики. Вірогідність різниці ($p < 0,05$) оцінювали за t -критерієм Стьюдента; використовували прикладну програму «Microsoft Excel».

Виконання експериментів, результати та обговорення. Поява денітрифікуючих біообростань на фільтрувальних завантажених супроводжувалася зменшенням концентрації нітрат-іонів в інкубаційних розчинах і зміною їх рН (рисунок 2).

На поліпропіленовому завантаженні денітрифікуючі біообростання проявляли себе істотно активніше, ніж на завантаженні з суміші гранул «сірка-мармур». Це пов'язано з тим, що у водному середовищі для інкубування денітрифікуючих гетеротрофів поряд з нітратами є надлишок етанолу, в складі якого міститься вуглець, що легко засвоюється гетеротрофами.

У автотрофів таких сприятливих умов не було. Їх розвиток залежав від асиміляції вуглецю зі сполук, наявних у воді як компонентів її мінерального складу (CO_2 і гідрокарбонати).

Гетеротрофна денітрифікація, пов'язана зі споживанням етанолу, описана в [14]. Запропоновано наступні рівняння бактеріального дихання та конструктивного метаболізму:



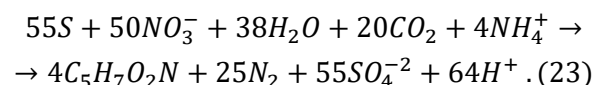
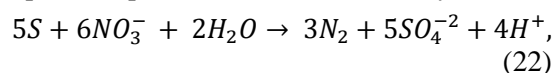
Рівняння (20) і (21) свідчать, що гетеротрофна денітрифікація при додаванні етанолу супроводжується підвищенням лужності водного середовища (рисунок 2, б).

У дослідженні [15] встановлено, що оптимальне співвідношення етанолу до нітрогену-нітрат-іону ($\text{N} - \text{NO}_3^-$) становило 1,07. Відповідно до [16] це співвідношення дорівнювало 1,62, що, ймовірно, залежить від виду гетеротрофів та умов їх існування.

Під час автотрофної денітрифікації в описуваному експерименті у ролі донора електронів використовувалась сірка і CO_2 як джерело вуглецю, що засвоюється біообростаннями.

Вуглекислий газ з атмосфери потрапляв у воду, а також утворювався в ній в результаті розчинення карбонатвмісних мінералів (мармур) під дією кислоти, що виділяється бактеріями біообростань. Рівняння реакцій авто-

трофної денітрифікації за участю сірки як донора електронів згідно з [17] є наступними:



З огляду на вищевведені реакції (22), (23), під час автотрофної денітрифікації на кожний моль спожитого NO_3^- утворюється 0,071 М біомаси та 0,5 моль газоподібного нітрогену. Мармур (вапняк), що взаємодіє з кислотою, яка продукується за рівняннями (22) і (23), забезпечує стабілізацію рН у воді, збільшуючи її буферну ємність внаслідок утворення гідрокарбонату кальцію:

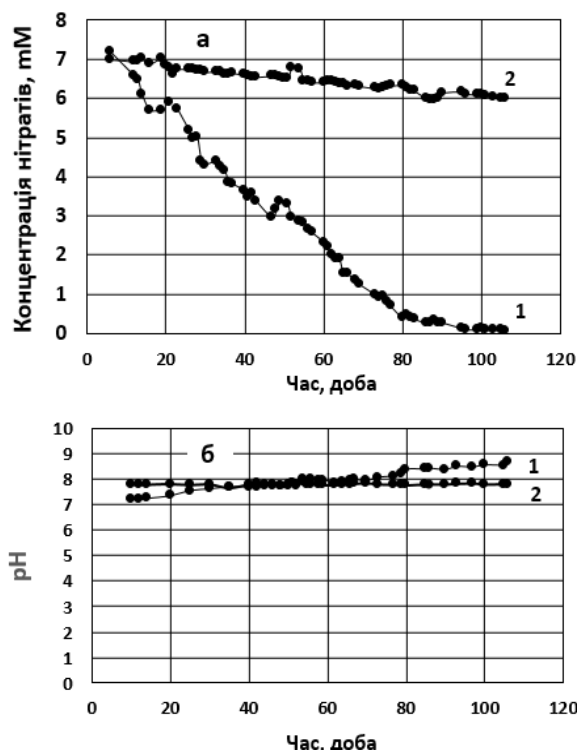
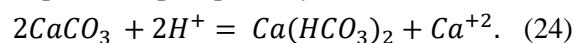


Рисунок 2 – а) динаміка зміни концентрації нітрат-іонів при інкубації денітрифікуючого біообростання на поліпропіленовому (1) і комбінованому «сірка-мармур» (2) завантаженнях; б) динаміка зміни рН при інкубації біообростання на зазначених завантаженнях

Результати вимірювань рН у процесах інкубування денітрифікуючих біообростань (рисунок 2, б) засвідчують це. Так, у системі з завантаженням «сірка-мармур» поява і життєдіяльність автотрофних біообростань не викликала помітної зміни рН інкубаційного розчину.

Формування гетеротрофних денітрифікуючих біооброствань на поліпропіленовому завантаженні вважали завершеним при досягненні концентрації іонів NO_3^- в інкубаційній рідині, нижчої за санітарно-гігієнічний норматив [4], водночас концентрація розчиненого кисню в пробах води, відібраної з донної частини інкубаційних місткостей не перевищувала 1 ppm. Результат, у випадку гетеротрофних біооброствань, був досягнутий до кінця третього місяця експерименту. Стосовно концентрації нітрат-іонів у воді, що заповнювала завантаження з суміші гранул «сірка-мармур», то вона залишалася високою, що впливає з відповідної кривої на рисунку 2, а, тому інкубування колоній денітрифікуючих автотрофів продовжували ще протягом трьох місяців.

Процес денітрифікації за допомогою інкубованих біооброствань на кожному з двох типів завантажень, які знаходилися в U-подібних корпусах біофільтрів, досліджували:

- при безперервно проточному режимі в замкнутому контурі. Витрати фільтрованої води становили: через завантаження «сірка-мармур» – 0,02 мл/с (1,7 л/добу), поліпропіленове завантаження – 0,029 мл/с (2,5 л/добу). Це пояснювалось тим, що об'єми порових просторів у цих завантаженнях співвідносилися як (1 до 1,5);

- при періодично витіснювальному режимі у відкритій системі. Вода, що містила нітрати, подавалася на біофільтрацію порціями (залпом) щодобово в один і той же час по 2,5 л в U-подібні пристрої з поліпропіленовим завантаженням і по 1,7 л із завантаженням суміші «сірка-мармур». Одночасно на виході з біофільтра отримували відповідно по 2,5 і 1,7 л очищеної води.

При використанні режиму витіснення час гідравлічного утримання був таким же, як і при режимі безперервного потоку.

При безперервно проточному режимі на вхід біофільтра з поліпропіленовим завантаженням подавали воду з концентрацією нітрату натрію 2,3 мМ (195 мг/л $NaNO_3$ + 114 мг/л етилового спирту), у пристрій з сірчано-мармуровим фільтраційним шаром 2,3 мМ (195 мг/л $NaNO_3$) без додавання спирту. Заздалегідь фільтруючі шари ретельно промивали відповідними розчинами зазначеного складу.

Надалі щодня в ході експерименту вимірювали концентрацію нітрат-іонів на вхідній ділянці пристроїв.

Кінетику процесів автотрофної і гетеротрофної денітрифікації води, що містила ніт-

рати, при безперервно проточному режимі зображено на рисунку 3, а. Якщо наведені експериментальні кінетичні криві подати в координатах

$$[2(C_0 - C_\tau) - \tau]; \quad [-\ln(C_\tau/C_0) - \tau];$$

$$\text{та } [0,1(1/C_\tau - 1/C_0) - \tau],$$

то тільки в разі $[-\ln(C_\tau/C_0) - \tau]$ вони трансформуються в прямі лінії. На рисунку 3, б зображено залежності логарифмів відношення поточних концентрацій нітрат-іонів до їх початкових значень від тривалості експерименту (τ). Вони характеризують порядок реакцій денітрифікації за нітрат-іонами на кожному з завантажень, що застосовувались. Отриманий результат дав можливість зробити висновок, по-перше, про рівномірний початковий розподіл денітрифікуючих біоплівки на поверхнях носіїв у біофільтрах; по-друге, кінетика денітрифікації на обох біофільтраційних завантаженнях у представленому експерименті відповідала реакціям першого порядку за нітрат-іонами.

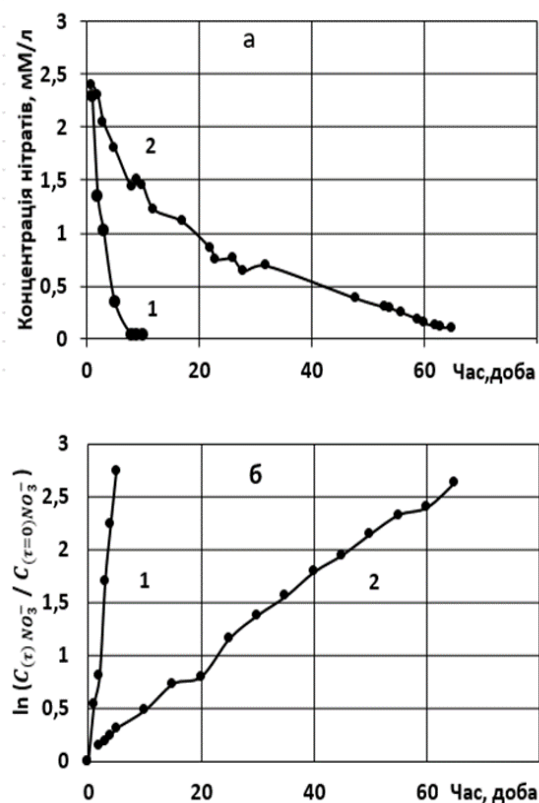


Рисунок 3 – а) кінетика процесів гетеротрофної (1) і автотрофної (2) денітрифікації при безперервно проточному режимі обробки води, яка містить нітрати, в замкнутому контурі U-подібних біофільтрів; б) результат обробки графіків рисунка 3, а в напівлогарифмічних координатах

Константи швидкостей реакції, обчислені за нахилами графіків рисунка 3, б, дорівнюють $0,56 \text{ доби}^{-1}$ ($6,48 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) і $0,046 \text{ доби}^{-1}$ ($5,32 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$) для гетеротрофної і автотрофної денітрифікації відповідно. При однакових концентраціях нітрат-іонів у водному середовищі швидкість гетеротрофної денітрифікації приблизно на порядок вища швидкості автотрофної денітрифікації.

З наведених даних випливає, що при вихідних концентраціях нітрат-іонів у воді, рівних $2,3 \text{ мМ/л}$ (195 мг/л), для досягнення фізіологічно безпечних концентрацій їх на виході з біофільтрів [4] гідравлічні терміни перебування води, що очищується, в просторах кожного з денітрифікуючих завантажень повинні становити близько 5 і 50 діб для гетеротрофного і автотрофного процесів відповідно.

Обставиною, яка ускладнює використання технології безперервної біофільтрації, є *кольматація* [2] біофільтраційного шару при обробці води з високою концентрацією нітратів. Це призводить до збільшення його гідравлічного опору, вимагає застосування спеціальних дозуючих пристроїв і догляду за ними.

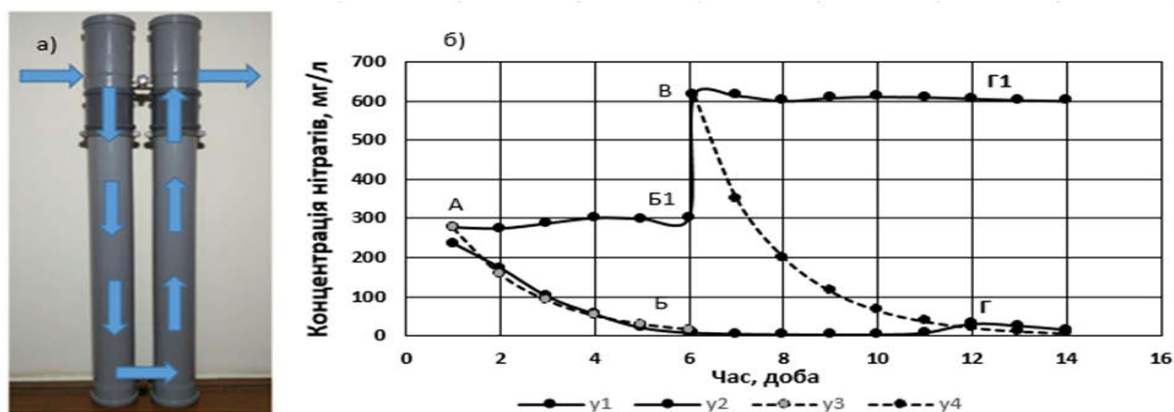
Альтернативою є витіснювальний режим біофільтраційної денітрифікації. В цьому разі вода, що містить нітрати, подається залповими порціями на вхід біофільтра через певні інтервали часу. Об'єм порцій вибирається таким, щоб гідравлічний час їх перебу-

вання усередині біофільтра забезпечував потрібний ступінь зниження концентрації нітрат-іонів на виході.

Результати, отримані при здійсненні витіснювальної біофільтрації з перетворення нітрат-іонів на газоподібний нітроген під дією денітрифікуючого біообростання на поліпропіленовому завантаженні, зображено на рисунку 4.

Особливості виконання експерименту полягали в наступному. Спочатку завантаження біофільтра в U-подібному корпусі промивали водою, яка містила нітрати (концентрація $\text{NaNO}_3 = 280 \text{ мг/л}$) таким чином, щоб концентрації іонів NO_3^- на її вході та виході стали однаковими. Надалі у пристрій щодоби додавали по $2,5 \text{ л}$ води з тією самою концентрацією й вимірювали вміст нітрат-іонів у порціях фільтрату, що синхронно витікав з біофільтра.

Цій частині дослідження на графіках (рисунок 4, б) відповідають ділянки А-Б і А-Б1. Обробка результатів вимірів для ділянки А-Б за рівняннями (12), (18) з використанням значення $K = 0,56 \text{ доби}^{-1}$ підтвердила, що концентрації нітрат-іонів, які вимірювались на виході з біофільтра, також добре узгоджуються з уявленням про процес витіснювальної денітрифікації як реакції першого порядку в описаному експерименті.



y1 – концентрація нітрат-іонів у поданих порціях води; y2 – концентрація нітрат-іонів у порціях фільтрату; y3 та y4 – результати розрахунків за рівнянням (18)

Рисунок 4 – Фото U-подібного біофільтра та динаміка денітрифікації щоденної порції (2,5 л) води при витіснювальному режимі

Результати виконаних розрахунків показані на ділянці А-Б пунктиром (y3) на рисунку 4, б. Після того, як концентрації

нітрат-іонів у щоденно отримуваних порціях денітрифікованої води наблизилися до нуля (точка Б на рисунку 4, б), концентрацію

нітрату натрію в наступних порціях води, спрямованої на витіснювальну біофільтрацію, збільшили до 600 мг/л. Це демонструють точка В на рисунку 4, б і ділянка В-Г1. Перехід до нових умов біофільтрації привів через шість діб безперервного експерименту до невеликого підйому концентрації нітрат-іонів у порціях отриманого фільтрату, як показано на ділянці Б-Г.

Результат узгоджується з розрахунковим значенням зниження концентрації нітрат-іонів у фільтраті (див. пунктир В-Г), що отримано за рівнянням (18) з підставленням

у нього $K = 0,56$ доби⁻¹, і поточного часу перебування порції води в денітрифікаторі при $\tau = 6$, який відлічується з моменту переходу на нову умову біофільтрації.

Хронологію послідовного переміщення денітрифікованої води за траєкторією біофільтрації в створених апаратах зображує серія стовпців з індексом у1 на рисунку 5, Б. Водночас висоти стовпців з індексами у2 і у3 демонструють, як відбувається зниження вмісту нітрат-іонів у порціях фільтрованої води, коли видалення нітратів забезпечують автотрофи (у2) і гетеротрофи (у3) відповідно.

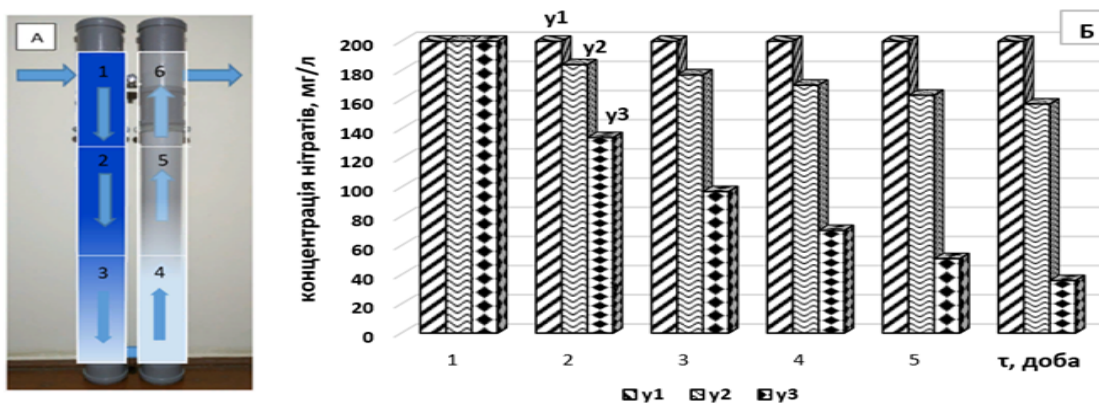


Рисунок 5 – Хронологія переміщення порцій води за траєкторією біофільтрації в U-подібних пристроях з завантаженнями з поліпропілену і суміші «сірка-мармур» та динаміка змін концентрації нітратів у них. Цифри на виділені ділянках рисунка 5, А і на осі абсцис рисунка 5, Б відповідають відліку часу в добах

Оскільки представлений біофільтр являє собою реактор ідеального витіснення, порції води, яка подається на очищення, практично не змішуються одна з одною. Розроблений біофільтр є саморегульованою системою. Як показали тривали випробування, його водоочисна здатність багаторазово збільшується під час безперервної роботи.

Регулярні подавання порцій води в денітрифікатор забезпечують нормалізацію активності біообростання в його поровому просторі. Це підвищує стабільність роботи біофільтра та усуває необхідність у спеціальних дозувальних і промивних пристроях. При такому способі експлуатації біофільтр може працювати тривалий час без засмічення і кольматації.

Висновки. У роботі наведено результати дослідження процесу денітрифікації питної води методами прямої витіснювальної біофільтрації в спеціально розроблених малогабаритних фільтраційних пристроях, призна-

чених для систем децентралізованої водопідготовки.

Оптимізація конструкції пристрою та структури фільтраційного простору дає змогу як *альтернативу* прямої витіснювальній біофільтрації. В цьому разі споживач має можливість періодично подавати великі порції води в біофільтр і синхронно отримувати таку ж кількість денітрифікованого фільтрату.

Порівняння ефективності функціонування автотрофних і гетеротрофних бактерій у досліджених фільтраційних шарах дає можливість припустити, що кожен з них можуть використовуватись для денітрифікації води. Гетеротрофна денітрифікація є кращою у малогабаритних пристроях, адже гетеротрофні денітрифікуючі бактерії переробляють нітрати на порядок швидше, ніж автотрофні.

Зміна прямої витіснювальної біофільтраційної денітрифікації на витіснювальний має такі переваги:

- зникає необхідність використовувати периферійне обладнання для підтримки безперервного, повільного потоку води крізь біофільтр;
- споживач отримує можливість направляти великі порції води залпом на біофільтрацію й одночасно отримувати рівні порції денітрифікованої води для задоволення власних потреб;
- виготовлення біофільтрів описаної конструкції та їх експлуатація не вимагають невикористаних витрат матеріалів та енергії;
- перерва в роботі біофільтра на певний час не погіршує його здатність денітрифікувати забруднену воду, коли процес очищення знову буде поновлено.

Список використаних джерел

- [1] Archana, S. K. Sharma, and R. Ch. Sobti, "Nitrate removal from ground water", *A Review. E-Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 9, pp. 1667-1675, 2012. [Online]. Available: <https://downloads.hindawi.com/journals/jchem/2012/154616.pdf/>
- [2] П. І. Гвоздяк, та О. В. Сапура, "Денітрифікація питної води з використанням пробіотичних бактерій", *Мікробіологія і біотехнологія*, № 2, с. 81-89, 2017.
- [3] О. В. Зоріна, "Імплементация в Україні директиви 98/83/ЄС про якість води, призначеної для споживання людиною", *Гігієна населених місць*, № 63, с. 85-92, 2014.
- [4] Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10), із змінами і доповненнями.
- [5] Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2018 році. [Електронний ресурс]: електрон. дані. Режим доступу: <https://www.minregion.gov.ua/wpcontent/uploads/2019/11/Proekt-Nats.-dop.-za-2018.pdf> вільний
- [6] M. C. Lee, K. K. Lee, Y. Hyun, T. P. Clement, and D. Hamilton, "Nitrogen transformation and transport modelling in groundwater aquifer", *Ecol. Model.*, vol. 192, no. 1-2, pp. 143-159, 2006. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2005.07.013.
- [7] M. Calderer, I. Jubany, R. Perez, V. Marty, and J. de Pablo, "Modelling enhanced groundwater denitrification in batch microcosm tests", *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, pp. 2-9, 2010. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.042.
- [8] N. J. Horan, *Biological wastewater treatment systems: theory and operation*, Chichester, West Sussex UK: John Wiley & Sons Ltd., 1990. ISBN: 0471924253.
- [9] B. A. Bekins, E. Warren, and E. M. Godsy, "A comparison of zero-order, first-order, and Monod biotransformation models", *Ground Water*, vol. 36, no. 2, pp. 261-268, 1998. doi: 10.1111/j.1745-6584.1998.tb01091.x.
- [10] T. C. Zhang, and D. G. Lampe, "Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments", *Water Res.*, no. 33, pp. 599-608, 1999. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00281-4.
- [11] W. L. Zhou et al., "Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone", *Journal of Environ. Sciences*, vol. 23, no. 11, pp. 1761-1769, 2011. doi: 10.1016/s1001-0742(10)60635-3.
- [12] А. Н. Эпов, Д. А. Данилович, и М. А. Канунникова, "Анализ методик расчетов процесса нитро-денитрификации, используемых в мировой практике и их развитие (ч. 1)", *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*, № 3, с. 22-35, 2018.
- [13] M. Green, M. Shnitzer, S. Tarre, B. Bogdan, G. Shelef, and C. J. Sorden, "Fluidized bed reactor operation for groundwater denitrification", *Water Sci. Technol.*, vol. 29, no. 10-11, pp. 509-515, 1994. doi: 10.2166/wst.1994.0798.
- [14] A. Mosheni-Bandoi, D. J. Elliot, and M. A. Zazouli, "Biological nitrate removal processes from drinking water supply – a review", *J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 11, no. 35, Dec. 2013. doi: 10.1186/2052-336X-11-35.
- [15] M. A. Gomez, J. M. Galvez, E. Hontoria, and J. Gonzalez-Lopez, "Influence of ethanol concentration on biofilm bacterial composition from denitrifying submerged filter used for contaminated groundwater", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 95, no. 3, pp. 245-251, 2003. doi: 10.1016/S1389-1723(03)80024-5.

- [16] P. F. Rodrigues-Escales, "Modeling of enhanced in situ biodenitrification at different scales", PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, July 2014.
- [17] B. Batchelor, and A. W. Lawrence, "Autotrophic denitrification using elemental sulfur", *J. Water Poll. Cont. Fed.*, vol. 50, no. 8, pp. 1986-2001, 1978. [Online]. Available: <https://www.jstor.org/stable/25040378>
- ### References
- [1] Archana, S. K. Sharma, and R. Ch. Sobti, "Nitrate removal from ground water", *A Review. E-Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 9, pp. 1667-1675, 2012. [Online]. Available: <https://downloads.hindawi.com/journals/jchem/2012/154616.pdf>
- [2] P. I. Hvozdiak, and O. V. Sapura, "Denitrification of drinking water using probiotic bacteria", *Mikrobiologiya i biotekhnologiya*, no. 2, pp. 81-89, 2017 [in Ukrainian].
- [3] O. V. Zorina, "Implementation in Ukraine of Directive 98/83/EU on the quality of water intended for human consumption", *Hihiena naselenykh mist*, no. 63, pp. 85-92, 2014 [in Ukrainian].
- [4] State sanitary norms and rules "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption" (DSanPiN 2.2.4-171-10), as amended [in Ukrainian].
- [5] National report on drinking water quality and drinking water supply in Ukraine in 2018. [Online]. Available: <https://www.minregion.gov.ua/wpcontent/uploads/2019/11/Proekt-Nats.-dop.-za-2018.pdf> vilnyi [in Ukrainian].
- [6] M. C. Lee, K. K. Lee, Y. Hyun, T. P. Clement, and D. Hamilton, "Nitrogen transformation and transport modelling in groundwater aquifer", *Ecol. Model.*, vol. 192, no. 1-2, pp. 143-159, 2006. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2005.07.013.
- [7] M. Calderer, I. Jubany, R. Perez, V. Marty, and J. de Pablo, "Modelling enhanced groundwater denitrification in batch microcosm tests", *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 1, pp. 2-9, 2010. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.042.
- [8] N. J. Horan, *Biological wastewater treatment systems: theory and operation*, Chichester, West Sussex UK: John Wiley & Sons Ltd., 1990. ISBN: 0471924253.
- [9] B. A. Bekins, E. Warren, and E. M. Godsy, "A comparison of zero-order, first-order, and Monod biotransformation models", *Ground Water*, vol. 36, no. 2, pp. 261-268, 1998. doi: 10.1111/j.1745-6584.1998.tb01091.x.
- [10] T. C. Zhang, and D. G. Lampe, "Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments", *Water Res.*, no. 33, pp. 599-608, 1999. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00281-4.
- [11] W. L. Zhou et al., "Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, no. 11, pp. 1761-1769, 2011. doi: 10.1016/s1001-0742(10)60635-3.
- [12] A. N. Epov, D. A. Danilovich, and M. A. Kanunnikova, "Analysis of methods for calculating the nitro-denitrification process used in world practice and their development (part 1)", *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzheniye*, no. 3, pp. 22-35. (2018) [in Russian].
- [13] M. Green, M. Shnitzer, S. Tarre, B. Bogdan, G. Shelef, and C. J. Sorden, "Fluidized bed reactor operation for groundwater denitrification", *Water Sci. Technol.*, vol. 29, no. 10-11, pp. 509-515, 1994. doi: 10.2166/wst.1994.0798.
- [14] A. Mosheni-Bandoi, D. J. Elliot, and M. A. Zazouli, "Biological nitrate removal processes from drinking water supply – a review", *J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 11, no. 35, Dec. 2013. doi: 10.1186/2052-336X-11-35.
- [15] M. A. Gomez, J. M. Galvez, E. Hontoria, and J. Gonzalez-Lopez, "Influence of ethanol concentration on biofilm bacterial composition from denitrifying submerged filter used for contaminated groundwater", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 95, no. 3, pp. 245-251, 2003. doi: 10.1016/S1389-1723(03)80024-5.
- [16] P. F. Rodrigues-Escales, "Modeling of enhanced in situ biodenitrification at different scales", PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, July 2014.
- [17] B. Batchelor, and A. W. Lawrence, "Autotrophic denitrification using elemental sulfur", *J. Water Poll. Cont. Fed.*, vol. 50, no. 8, pp. 1986-2001, 1978. [Online]. Available: <https://www.jstor.org/stable/25040378>.

A. S. Chernova¹, *Master's student,*
V. S. Gevod¹, *D. Chem. Sc., associate professor,*
e-mail: aquilegya@ua.fm

A. U. Isayeva², *D. Biol. Sc., professor,*
director of the Research Institute of Ecology and Biotechnology

¹Ukrainian State University of Chemical Technology

Gagarin Ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine

²Research Institute of Ecology and Biotechnology of Shimkent University

Tauke khan Ave., 5, Shymkent, 160012, Kazakhstan

COMPARISON OF DIRECT-FLOW AND DISPLACEMENT BIOFILTRATION IN DECENTRALIZED WATER TREATMENT DEVICES

At present, a serious issue is the contamination of groundwater by nitrates. The peculiarity of these substances consists in the difficulty of removal and the need to use expensive technologies. The health risk is the most essential to the population of regions with a lack of centralized water supply and low incomes.

This work has been aimed at the evaluation of the effectiveness of decentralized purification of nitrate-contaminated water by the methods of direct flowing and piston (displacement) biofiltration. Despite the existing warnings, biofiltration is an effective and economic means of water denitrification. The combined use of biofiltration with available, proven, and effective methods of post-treatment of the filtrate, for example, bubble-film extraction and UV sterilization, provides high-quality tap water at sites where there is no centralized water supply.

In this paper, denitrification has been studied by the direct-flowing and displacement biofiltration methods in the specially designed small-sized filtration devices of the "Point of use" type with the use of heterotrophs and autotrophs as agents of denitrification reactions. Heterotrophic denitrification is preferred in small-sized devices due to the rate of the process, which is an order of magnitude higher than autotrophic denitrification does. The results of studies of biofilter, with the optimal structure of the filtration bed, allow one to recommend the use of the piston biofiltration, as an alternative to direct flowing mode. This alternative has the following advantages. The consumer has the opportunity to periodically feed big portions of water contaminated with nitrates into the biofilter and simultaneously receive an equal portion of purified water that meets the sanitary and hygienic standards. A regular supply of water portions for denitrification ensures normalization of biofouling activity inside the biofiltration bed, which increases the stability of the biofilter action and eliminates the need for special dosing and flushing devices. In this mode of operation, the biofilter can run for a long time without clogging. The design of the created biofilters is simple, standardized parts, components, and materials, including easily recyclable ones, can be used for their assembly.

Keywords: *denitrification, biological reactor, displacement filtration, environmental friendliness, economy.*

Стаття надійшла 08.02.2021

Прийнято 09.03.2021