

УДК 612.3:576.8

## ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ ЖЕЛЕЗА НА ОБРАБОТКУ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

© 2002 г. В. Н. Иванов\*, Е. В. Стабникова\*\*, В. П. Стабников\*\*,  
И. С. Ким\*\*\*, А. Зубер\*\*\*

\*Украинское отделение "Международного центра научной культуры", Киев

\*\*Украинский государственный университет пищевых технологий, Киев

\*\*\*Институт науки и технологии, Республика Корея, Кванжу

e-mail: stab@svitonline.com

Поступила в редакцию 28.05.2001 г.

Проведены исследования влияния препаратов железа на процесс метанового брожения в воде, загрязненной жирными кислотами, а также поиск природного широко доступного источника железа, применимого при биологической обработке жидких отходов.

Установлено положительное влияние железа на процесс метанового сбраживания жиров и продуктов их распада – длинноцепочечных жирных кислот – в водных средах. Как возможный дешевый и доступный источник железа рекомендовано использование железосодержащей глины, добавляемой в количестве, обеспечивающем связывание присутствующих в очищаемой воде длинноцепочечных жирных кислот.

Хозяйственно-бытовые сточные воды, а также воды многих промышленных производств содержат значительные количества липидов. Для очистки такого рода стоков используются различные технологии, которые могут включать предварительные стадии физико-химического выделения основной части жиросодержащих компонентов в жироловушках или их флотационное отделение и последующую биологическую (аэробную или анаэробную) обработку. Эффективность удаления жиров, оцениваемое по БПК (биологическое поглощение кислорода), физико-химическими методами может достигать 90%, однако только биологическая очистка позволяет удалить оставшиеся в воде эмульгированные липиды, а также липиды, находящиеся в коллоидном состоянии [1]. При этом наиболее эффективным и экономически выгодным является анаэробный процесс очистки.

В ходе анаэробной обработки жиры гидролизуются до глицерина и длинноцепочечных жирных кислот (ДЦЖК), которые подвергаются последующему  $\beta$ -окислению [2]. Процесс гидролиза жиров не является этапом, определяющим скорость анаэробной обработки, однако длинноцепочечные жирные кислоты в миллимолярной концентрации ингибируют жизнедеятельность многих микроорганизмов, и их присутствие создает серьезные проблемы для систем анаэробной очистки [3]. Предполагается, что как ацетогенные, так и метаногенные бактерии, принимающие участие в  $\beta$ -окислении, чувствительны к ингибирующему действию ДЦЖК [4]. Угнетение разви-

тия представителей метаногенного сообщества может быть результатом адсорбции поверхностно-активных ДЦЖК на клеточной стенке или мембране, ведущей к нарушению нормального механизма поступления веществ в клетку.

Известно, что добавление растворимых солей кальция уменьшает ингибирующее действие ДЦЖК [2, 5]. При этом кальций не влияет на сам процесс биологической очистки. В то же время при внесении в сточную воду, подвергаемую комплексной анаэробно-аэробной обработке, железа, последнее восстанавливается в анаэробных условиях до Fe(II), которое затем на аэробной стадии реагирует с аммиаком, образовавшимся при анаэробном брожении. В результате искусственного увеличения содержания железа в системе не только повышается эффективность биологической очистки, но и предупреждается вторичное загрязнение окружающей среды продуктами окисления аммиака, который превращается в железосодержащее соединение, рекомендуемое для использования как удобрение [6–8].

Возможно несколько механизмов интенсификации процесса метанового брожения при добавлении железа. Так, в случае высокого содержания в воде сульфатов в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий повышается концентрация сероводорода, что отрицательно влияет на метаногенные микроорганизмы [9, 10]. Fe(II) и Fe(III) образуют с  $H_2S$  нерастворимые соли, уменьшая концентрацию и ингибирующий эффект на метаногенез. Другой механизм положительного влияния железа на процесс метано-

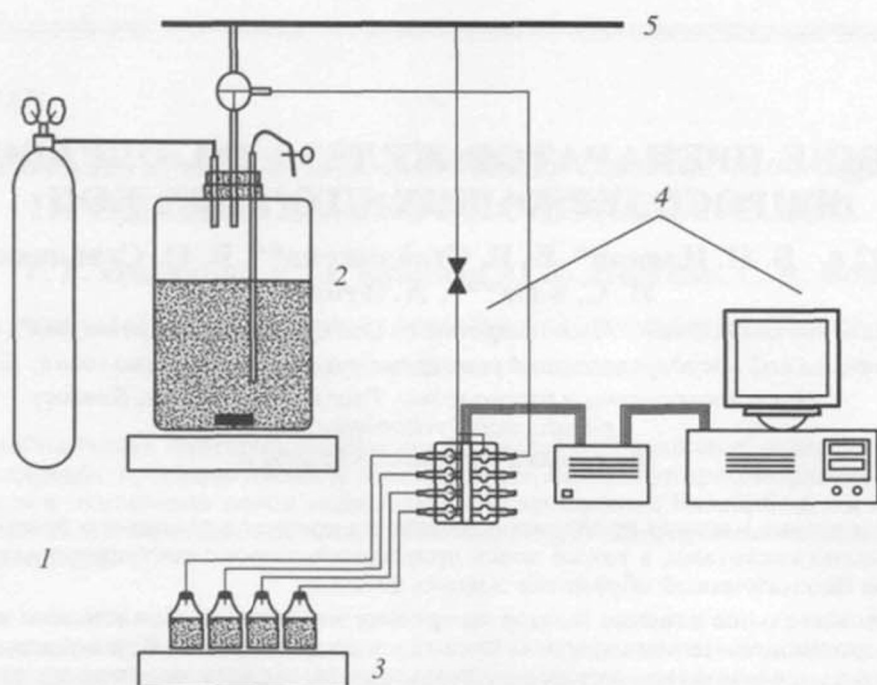


Рис. 1. Экспериментальная установка анаэробного брожения. 1 – баллон с азотом; 2 – основной реактор; 3 – экспериментальные лабораторные реакторы; 4 – газоизмеряющая система, включающая измерительные ячейки, интерфейс и компьютер; 5 – выход газа.

вого брожения основан на конкуренции между сульфатвосстанавливающими и метаногенными бактериями за водород. В присутствии двухвалентного железа сульфатредуцирующие бактерии теряют конкурентную способность благодаря деятельности железовосстанавливающих бактерий [11]. В случае обработки жиросодержащей воды положительный эффект от внесения железа может быть обусловлен образованием нерастворимых соединений продуктов гидролиза липидов – длинноцепочечных жирных кислот при их взаимодействии с ионами железа. Однако для широкого использования предлагаемого способа очистки стоков необходимо наличие дешевого источника железа.

Цель работы – изучение влияния добавления препаратов железа на процесс метанового брожения воды, загрязненной жирными кислотами, а также поиск широко доступного источника железа, применимого при биологической обработке жидких отходов.

## МЕТОДИКА

Анаэробное брожение проводили в лабораторных экспериментальных реакторах (рис. 1) с рабочим объемом 250 и 500 мл, содержимое которых перемешивалось магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин. Процесс проходил при 35°C. Перед началом эксперимента реакторы обрабатывали струей азота в течение 5 мин. Инокуля-

том служил анаэробный ил, взятый из основного реактора.

Состав минеральной основы очищаемой воды (мг/л):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 530;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 500;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 150;  $\text{CaCl}_2$  – 150;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 200;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 2.5;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 20;  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 0.5;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0.25;  $\text{CuCl}_2$  – 0.15;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0.25;  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  – 0.25;  $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{ZnCl}_2$  – 0.25;  $\text{NaHCO}_3$  – 6000; дистиллированная вода до 1 л, pH – 7.2.

При исследовании влияния внесения железа на сбраживание короткоцепочечной пропионовой и длинноцепочечной стеариновой кислот, последние вносили в минеральную основу модельной сточной воды (ММСВ) в количестве 1.0 г ХПК/л (ХПК – химическое поглощение кислорода) и 0.5 г ХПК/л соответственно (контроль). В опытных вариантах использовали пропионат железа (1.0 г ХПК/л) и стеариновую кислоту (0.5 г ХПК/л) с добавлением Fe(II) (0.5 г).

При выборе источника железа в ММСВ вносили этанол как углеродный субстрат в количестве 1.0 г ХПК/л. Источником железа служили гидроксид Fe(III), 2 г/л; железосодержащая глина и фракция измельченной железной руды с размером частиц 20–50 мкм, внесенные в количестве, содержащем 0.5 г общего железа. Контролем был абиотический процесс – для подавления жизнедеятельности микроорганизмов к 1 л модельной воды добавляли раствор  $\text{HgCl}_2$  до концентрации 160 мг/л.

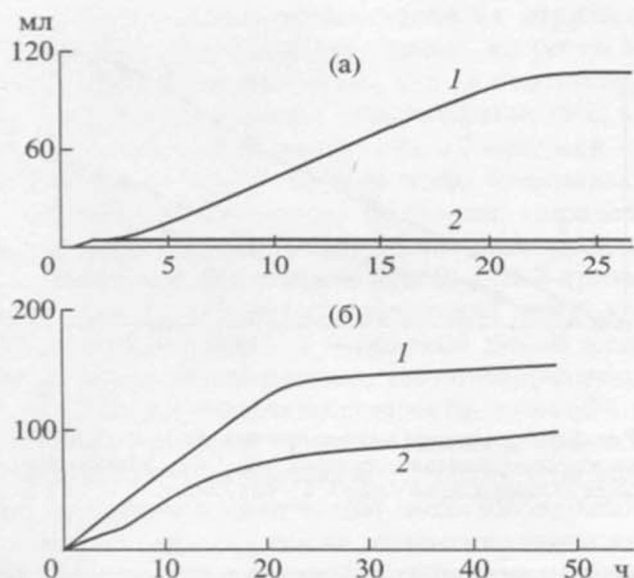


Рис. 2. Образование биогаза: а – пропионат натрия (1) и пропионат железа (2); б – стеарат железа (1) и стеарат натрия (2).

При изучении влияния различных доз железосодержащей глины на процесс метанового брожения использовали МОМСВ с внесением растительного (кукурузного) масла в количестве 4.0 г ХПК/л.

В процессе анаэробного брожения постоянно контролировали объем образуемого газа с помощью газоизмеряющей системы AER-100 (рис. 1). Лабораторные анаэробные реакторы были соединены через измерительные ячейки и интерфейс с компьютером, в котором хранились данные для последующей обработки. Наименьший объем измеряемого газа был 0.06 мл.

Содержание метана и диоксида углерода определяли в пробах биогаза, отобранного из верхнего объема реактора с помощью шприца на газовом хроматографе ("Hewlett Packard", Series II, 5890, США), оснащенный термическим кондуктивным детектором и капиллярной колонкой, заполненной углем, работающим изотермически при 200°C. Инъекция пробы газа проводилась при 75°C. Как газ-носитель использовали гелий со скоростью подачи 25 мл/мин.

Содержание летучих жирных кислот определяли в пробе 1 мл, взятой из анаэробного реактора шприцом и немедленно помещенной в эпендорфскую пробирку с 2 каплями раствора хлорида ртути (16 г  $\text{HgCl}_2/\text{л}$ ) для инактивации микроорганизмов. Биомассу отделяли центрифугированием при 10000 g. Супернатант переносили в пробирку с крышкой. Для минимизации возможных потерь летучих компонентов все перемещения пробы делались с полностью заполненными пробирками с нулевым свободным объемом. Измерения содержания легколетучих кислот проводили на газовом

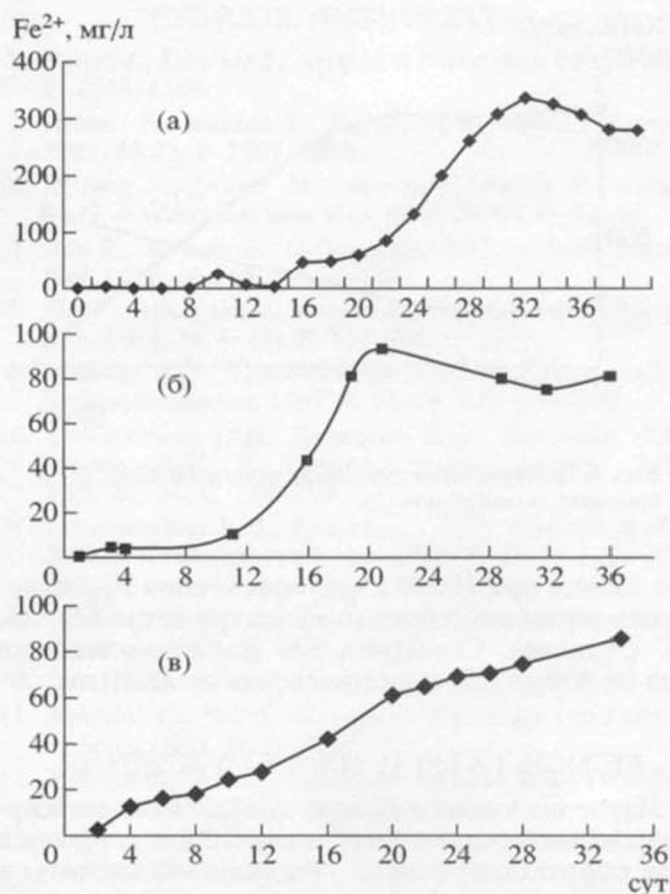


Рис. 3. Образование железа Fe(II): а – гидроксид Fe(III); б – железосодержащая глина; в – железная руда.

хроматографе ("Hewlett Packard", Series II, 5890, США) с использованием ионизационного детектора и стеклянной колонки размером 1.8 мм × 20 м, заполненной носителем Carborpack B-DA с 4% Carbowax 20M. Температура в колонке была 175°C. Пробы вводили при 200°C. Как газ-носитель использовали азот со скоростью протекания 24 мл/мин.

Температура измерялась портативным прибором (ISE/pH/mV, ORP/Tetr. Meter, Orion/model 290A, USA). Концентрацию двухвалентного железа определяли фенантроновым методом [12]. Минимальная определяемая доза для растворенного железа составляла 10 мг/л. При определении ХПК пользовались стандартным колориметрическим методом [12]. Минимальная определяемая доза составляла 5 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ .

Об активности метаногенных бактерий судили по интенсивности флуоресценции коэнзима  $F_{420}$ , присутствующего в микробном сообществе ила. Коэнзим  $F_{420}$  экстрагировали из биомассы согласно [13]. Гомогенизированный на vortex-вибраторе ил вносили по 5 мл в 50 мл пробирки, кипятили 20 мин и немедленно охлаждали до комнатной температуры. После центрифугирования в тече-

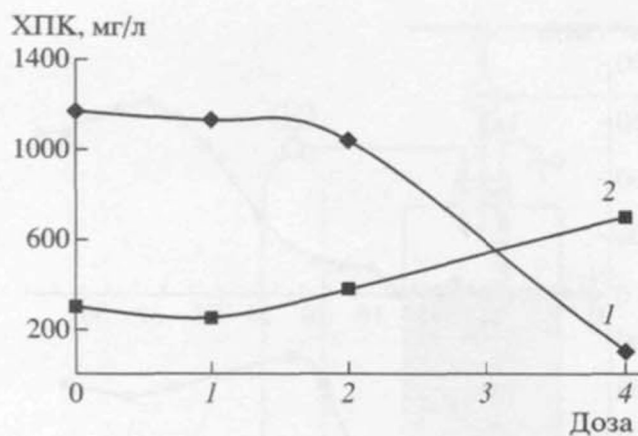


Рис. 4. Влияние дозы железа на конечное ХПК (1) и биомассу метаногенов (2).

ние 15 мин при 10000 г флуоресценция  $F_{420}$  измерялась на люминесцентном спектрометре LS 50B, UK (Англия). Спектральный диапазон эмиссии был от 300 до 600 нм, оптическая щель 10 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния железа на сбраживание жирных кислот показало, что в случае присутствия в воде короткоцепочечной пропионовой кислоты в виде соли железа образование газа не происходило (рис. 2а). Аналогичные результаты на примере ацетата были получены в работах [14, 15].

Если в воде присутствовала длинноцепочечная стеариновая кислота, добавление  $Fe(II)$  в виде  $FeCl_2$  позволяло интенсифицировать метановое брожение, сказывающееся в возрастании как общего количества биогаза на 37.2%, так и образовавшегося метана на 63% по сравнению с контролем (рис. 2б). Таким образом, добавление  $Fe(II)$  усиливало биодеградацию длинноцепочечных жирных кислот. Однако для практического использования этого эффекта необходимо иметь дешевый и доступный источник железа, способный к образованию ионов  $Fe(II)$  в условиях анаэробного реактора.

Как источник железа рассматривали гидроокись  $Fe(III)$ , образцы железосодержащей глины и железной руды. В начальных экспериментах использовали неадаптированный активный ил (с  $Fe(OH)_3$  и глиной), поэтому процесс выщелачивания железа сопровождался длительной лаг-фазой, необходимой для подготовки деятельности железовосстанавливающих бактерий (20 и 11 сут соответственно, рис. 3а, 3б). При внесении в обрабатываемую воду железосодержащей руды использовали адаптированный ил, что позволило сократить до 2 сут начальный период, в течение которого выщелачивание железа не происходило (рис. 3в). Контролем во всех экспериментах служил абиотический процесс.

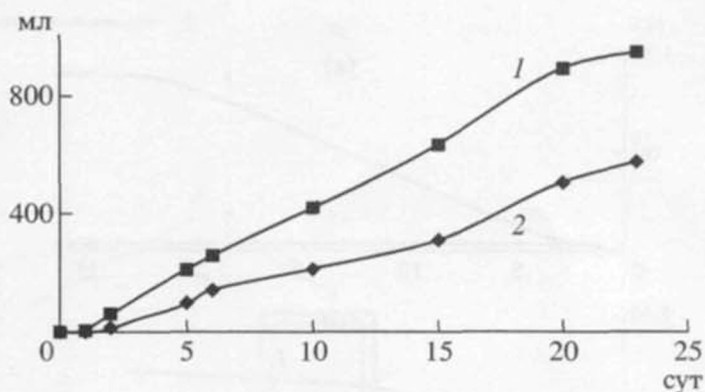


Рис. 5. Образование метана при анаэробной обработке жиросодержащих сточных вод: 1 – с добавлением железосодержащей глины; 2 – без глины.

Гидроксид  $Fe(III)$  добавляли в количестве 2 г/л. Максимальная концентрация  $Fe(II)$  достигалась на 34 сут инкубации и составляла 342 мг/л (рис. 3а). Средняя скорость образования  $Fe(II)$  была 18 мг/л сут, выход  $Fe(II)$  – 17.1% от внесенного количества.

Глину, содержащую 3% общего железа, вносили в количестве 16.7 г/л. Максимальное содержание  $Fe(II)$  наблюдалось на 21 день и составляло 92 мг/л (рис. 3б). Средняя скорость образования  $Fe(II)$  была 9.2 мг/л сут, выход  $Fe(II)$  – 18.4% от начального содержания в глине.

В случае использования железной руды максимальное накопление восстановленного железа отмечено на 34 день инкубации – 85 мг  $Fe(II)$ /л (рис. 3в). Средняя скорость образования железа была более низкой – 2.6 мг  $Fe(II)$ /л сут. По-видимому, железная руда, представляющая собой твердые, относительно крупные частицы, трудно доступна для деятельности железовосстанавливающих бактерий.

Исходя из полученных данных, наиболее пригодным для широкого использования источником двухвалентного железа является железосодержащая глина. Хотя она уступает гидроокиси железа по скорости выщелачивания  $Fe(II)$ , однако по выходу от внесенного количества железа они равноценны, причем этот выход достигается за более короткий срок.

Согласно стехиометрии процесса связывания продуктов разложения 1.38 г растительного масла (4 г ХПК/л) – длинноцепочечных жирных кислот – необходимо в модельную воду внести дозу железа 144 мг/л. Учитывая невысокий выход  $Fe(II)$  от общего содержания железа в глине, вносили от 1 до 4 доз стехиометрически требуемого количества железа. Процесс метанового брожения длился 25 сут. Как видно из полученных результатов (рис. 4), при внесении глины, содержащей низкие дозы железа (1–3-кратные стехиометрически требуемого количества), эффективность

анаэробной очистки практически не отличалась от контроля (без внесения глины), но резко возросла при 4-кратной дозе. Так, в контрольном варианте эффективность очистки была 73%, в вариантах с 1-кратной дозой – 69, с 2-кратной – 76, с 4-кратной – 97.5%. Аналогично изменялась и активность метаногенных бактерий, определяемая по интенсивности флуоресценции коэнзима F<sub>420</sub>. Оставаясь постоянной при 0, 1- и 2-кратных дозах железа, она резко возросла при 4-кратной дозе. В варианте с 4-кратной дозой железа значительно увеличивалось метанообразование. На 25 сут анаэробного брожения было на 60% выше, чем в контроле (рис. 5). Иловый индекс составлял 14 мл/г (в контроле 7.1 мл/г). При внесении различного количества железосодержащей глины наблюдалось также изменение концентрации летучих жирных кислот, причем их количество уменьшалось с увеличением дозы внесенного железа, а при 4-кратной дозе летучие кислоты полностью отсутствовали.

Таким образом, установлено положительное влияние препаратов железа Fe(II) на процесс метанового сбраживания жиров или продуктов их распада – длинноцепочечных жирных кислот. Как возможный дешевый и доступный источник железа рекомендовано использование железосодержащей глины, добавляемой в количестве, обеспечивающем связывание присутствующих в очищаемой воде длинноцепочечных жирных кислот.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perle M., Kimchie S., Shelf G. // *Water Res.* 1995. № 29. P. 1549–1554.
2. Hanaki K., Matsuo T., Nagase M. // *Biotech. Bioeng.* 1981. № 23. P. 1591–1610.
3. Rizema A., Doone M., van Knippenberg K., Lettinga G. // *Water Environ. Res.* 1994. № 66. P. 40–49.
4. Roy F., Samain E., Dubourguier H.C. // *Arch. Microbiol.* 1986. № 145. P. 142–147.
5. Roy F., Albagnac G., Samain E. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1984. № 49 (3). P. 702–705.
6. Иванов В.Н., Стабникова Е.В., Широких В.О. // *Микробиология.* 1997. Т. 66. № 3. С. 402–407.
7. Стабникова О.В., Красинко В.О., Ямковий О.О., Иванов В.М. // *Харчова промисловість.* 1998. Вип. 43–44. С. 154–159.
8. Стабникова Е.В., Красинько В.О., Иванов В.Н. // *Химия и технология воды.* 2000. Т. 22. № 2. С. 207–215.
9. Colleran E., Finnegan S., Lens P. // *Antonie van Leeuwenhoek.* 1995. № 67. P. 29–46.
10. Lovely D.R. // *J. Ind. Microbiol.* 1995. № 14. P. 85–93.
11. Achtnich C., Bak F., Conrad R. // *Biology and Fertility of Soils.* 1995. № 19. P. 65–72.
12. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1971. 376 с.
13. Dolfing J., Mulder J. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1985. № 49 (5). P. 1142–1145.
14. Lovely D.R., Philips E.J. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1987. № 53. P. 2623–2641.
15. Lovely D.R., Philips E.J. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1986. № 51. P. 683–689.

### Effects of Iron Compounds on the Treatment of Fat-Containing Wastewaters

V. N. Ivanov\*, E. V. Stabnikova\*\*, V. P. Stabnikov\*\*, I. S. Kim\*\*\*, and A. Zubair\*\*\*

\*Ukrainian Branch of the International Center of Scientific Culture–World Laboratory, Kiev, Ukraine

\*\*Ukrainian State University of Food Technologies, Kiev, Ukraine  
e-mail: stab@svitonline.com

\*\*\*Institute of Science and Technology, Kwangju, Republic of Korea

**Abstract**—Effects of iron compounds on methanogenic fermentation the water polluted with fatty acids were studied. A natural readily available source of iron applicable to biological treatment of liquid wastes was searched for. A positive effect of iron on the methanogenic fermentation of fats and their degradation products—long-chain fatty acids—in aqueous media was demonstrated. It is recommended to add iron-containing clay, as an inexpensive and easily available iron source, in amounts providing the binding of the long-chain fatty acids present in wastewaters.