

Стабнікова О.В., канд. техн. наук, Український державний університет харчових технологій

Красінько В.О., Український державний університет харчових технологій

Іванов В.М., д-р біол. наук, Українське відділення Всесвітньої лабораторії

ВПЛИВ ЗАЛІЗА НА АНАЕРОБНУ ОБРОБКУ БІЛОК - ТА СУЛЬФАТОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

Досліджено вплив тривалентного заліза у вигляді хлориду або гідроксиду на анаеробне очищення білок- та сульфатовмісних стічних вод. Показано позитивний ефект внесення тривалентного заліза в стічну воду, який полягає у збільшенні виходу біогазу, зменшенні вмісту сірководню в ньому, зниженні пригнічення життєдіяльності метаногенних бактерій. Рекомендовано використовувати залізо (III) як додаток, що підвищує якість анаеробного очищення білок- та сульфатовмісних стічних вод.

Біологічне очищення стічних вод є найчастіше використовуваним методом переробки, утилізації та знешкодження органічних і неорганічних відходів. Для обробки висококонцентрованих стічних вод найдоцільнішим є застосування комбінованого анаеробно-аеробного очищення. Метанове бродіння розглядається при цьому як етап первісної анаеробної обробки стоків.

Існують дві тенденції в розробленні нових технологій анаеробного очищення стічних вод. Одна з них $\frac{3}{4}$ інтенсифікація процесу завдяки удосконаленню апаратурного оформлення та умов його проведення. Інша тенденція полягає в модифікації існуючої технології проведення метанового зброджування стічних вод для підвищення її ефективності та поліпшення якості води, що очищається.

Інтенсивність процесу метанового бродіння залежить від складу стічної води, що обробляється. Відомо негативний вплив на активність метаноутворювальних бактерій жирів та жирних кислот, нітритів і нітратів у високих концентраціях [4,13]. До компонентів стічних вод, що пригнічують метаногенез можна віднести також і сульфати [4]. Негативний вплив сульфатів, наявних у рідині, що піддається метановому бродінню, спричинений конкуренцією між сульфатовідновними та метаноутворювальними бактеріями за водень як джерело електронів. Крім того, в процесі відновлення сульфатів виділяється значна кількість сірководню, високі концентрації якого пригнічують життєдіяльність метаногенних бактерій [4].

Зразком сульфатовмісних стічних вод можуть бути стоки рибопереробної промисловості з концентрацією сульфатів $0,6...2,7$ г/дм³ і ХСК $10...50$ г/дм³ [12], сульфатовмісні стічні води паперової та деревообробної промисловості, а також біотехнологічних підприємств.

Відомо, що додавання деяких металів до стічної води, що обробляється, знижує активність сульфатовідновних бактерій, і метаногенез стає основним фізіологічним процесом біоценозу [10]. Особливий інтерес при цьому становлять солі дво- та тривалентного заліза.

Взаємозв'язок процесів метаногенезу, відновлення сульфатів та заліза має місце як у технічних системах [9], так і в природних спільнотах [1]. Існують дані про залежність процесу мінералізації органічних речовин у природних анаеробних мікробних екосистемах від характеру взаємодії метаногенних, сульфато- та залізовідновних мікроорганізмів [11]. Так, наявність тривалентного заліза зумовлює конкуренцію за водень між сульфато- та залізовідновними бактеріями. Певно, пригнічувальний вплив сульфатовідновних мікроорганізмів на метаноутворення може при цьому зменшуватися. Крім того, додавання заліза до стічної води, що обробляється, може сприяти зменшенню концентрації токсичного для метаногенів сірководню внаслідок утворення нерозчинних сполук із ним.

Метою даної роботи була перевірка цього припущення методом експериментального дослідження впливу хлориду тривалентного заліза на метанове бродіння модельних білок- та сульфатовмісних стічних вод.

Матеріал і методи. Вплив заліза на метаногенез досліджували в процесі анаеробного зброджування модельної стічної води, близькою за складом до стоків м'ясокомбінатів [5], яка містила, г/дм³: пептон — 3,0; крохмаль — 20,0; NH₄Cl — 1,0; KH₂PO₄ — 1,0; K₂HPO₄ — 0,1; CaCO₃ — 0,3; вода водопровідна — до 1 дм³. У дослідному варіанті в стічну воду додавали хлорид або гідроксид тривалентного заліза в молярному співвідношенні N:Fe = 1:1, що становило 3,1 г Fe³⁺/дм³.

Для вивчення впливу заліза на анаеробне очищення сульфатовмісних стічних вод до контрольного та дослідного варіантів вносили сульфат амонію в кількості 2,5 г/дм³ як джерело сульфатів.

Суспензію анаеробного активного мулу, відібраного з біореакторів комунальних очисних споруд, використовували як інокулят мікрофлори метанового бродіння, його вносили в кількості 20% від об'єму лабораторного метантенка.

Метанове бродіння здійснювали в лабораторних метантенках об'ємом 2 дм³ при температурі $(55\pm 1)^\circ\text{C}$ протягом 14 діб. Значення рН стоків, що оброблялися, підтримували на рівні 6,5...7,5 і контролювали за допомогою лабораторного рН-метра ЭВ-74. Обсяг біогазу вимірювали волюметричним методом з використанням лабораторного газгольдера [5].

У пробах, що відбирали один раз на дві доби, визначали кількість метаногенних і сульфатовідновних бактерій. Підрахунок кількості

метаноутворювальних бактерій заснований на їхній власній флуоресценції [2]. Аналіз проводили за допомогою флуоресцентного мікроскопу ЛОМО. Зразки для мікроскопіювання фіксували додаванням 4%-го розчину формаліну (1: 1) і зберігали при температурі $(5\pm 1)^\circ\text{C}$. Перед виконанням досліджень проби автоматичним дозатором в обсязі $0,1\text{ см}^3$ наносили на ділянку знежиреного предметного скла площею 1 см^2 . Підрахунок клітин метаногенних бактерій, що мали люмінесценцію, проводили в п'яти полях зору.

Концентрацію сульфатовідновних бактерій визначали методом граничних розведень при висіві проб на модифіковане середовище Постгейта "В" [2], г/дм^3 : $\text{NaCl} — 1,0$; $\text{KH}_2\text{PO}_4 — 0,5$; $\text{NH}_4\text{Cl} — 1,0$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} — 1,0$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 2,0$; лактат кальцію — 3,5; дріжджовий екстракт — 1,0; аскорбінова кислота — 1,0; тіогліколева кислота — 1,0; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 0,5$; агар — 10,0; вода водопровідна — до одного дм^3 . Наявність сульфатовідновних бактерій визначали за утворенням колоній чорного кольору.

Про інтенсивність процесу очищення мали уявлення зі зміни значень контрольних показників у пробах стічних вод. В процесі проведення експерименту визначали: хімічне споживання кисню (ХСК) прискореним біхроматним методом, концентрацію двовалентного заліза колориметричним о-фенантроліновим методом [3].

У пробах газу, що відбирали з лабораторних газгольдерів, визначали концентрацію сірководню колориметричним методом [6] і концентрацію вуглекислого газу – титрометричним методом, що базується на поглинанні CO_2 розчином гідроксиду калію. В осаді твердої фази, відокремленої після метанового зброджування сульфатовмісних стічних вод, визначали вміст сульфідної сірки гравіметричним методом [7].

Статистичне оброблення одержаних результатів здійснювали за спеціальними комп'ютерними програмами для персональних ЕОМ.

Результати та їх аналіз. Результати дослідження процесу метанового бродіння білоквмісних стічних вод свідчать про позитивний вплив внесення тривалентного заліза під час очищення. Додавання заліза (III) на стадію анаеробної обробки дало змогу підвищити ступінь очищення стічних вод на 11,2% (рис. 1). Кінцеве значення ХСК на 10-у добу метанового бродіння в контрольному варіанті становило $5600\text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, а в дослідному — $2300\text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ (рис. 2). Сумарний об'єм біогазу, що виділився на 10-у добу в дослідному варіанті, був в 1,2 раза вищий, ніж у контрольному, при середній об'ємній частці діоксиду вуглецю 32% в дослідному варіанті та 56% — у контрольному (рис. 3).

Оскільки однією з передбачуваних причин позитивного впливу заліза на метанове бродіння стічних вод є усунення негативного впливу сірковмісних сполук, досліджували процес анаеробної обробки модельних стоків, що містять підвищену кількість сульфатів ($2,5\text{ г/дм}^3$).

Вивчення процесу метанового бродіння сульфатовмісних стічних вод показало значне підсилення утворення біогазу при внесенні у стічну воду, що піддається зброджуванню, хлориду тривалентного заліза. Сумарний обсяг

біогазу, що виділився на шосту добу, в дослідному варіанті був у 1,5 раза вищий, ніж у контрольному (див. таблицю).

Однією з причин, що зумовлюють пригнічення метаногенезу під час зброджування стічних вод, які містять сульфати, може бути підвищена концентрація сірководню. Аналіз складу біогазу на шосту добу показав, що концентрація сірководню в газі при зброджуванні контрольного варіанта стічної води, до якої залізо не вносили, була в 10 разів вищою порівняно з дослідним, де залізо було (див. таблицю).

Додавання в стічну воду, що підлягала зброджуванню, солі заліза пригнічувало життєдіяльність сульфатовідновних бактерій, кількість яких на шосту добу в контрольному варіанті становила 10^8 кл/см³, тоді як у дослідному — 10^1 кл/см³.

Позитивний вплив іонів заліза на метаногенез підтверджується даними аналізу кількості метаногенних мікроорганізмів. На шосту добу концентрація метаноутворювальних бактерій у дослідному варіанті становила $25,2 \cdot 10^8$ кл/см³, що майже в 4 рази перевищило значення цього параметру в контрольному варіанті.

Запропонований нами метод інтенсифікації очищення стічних вод за допомогою додавання сполук заліза включає в себе також подальшу стадію аеробного доочищення стоків. На етапі аеробної обробки стічних вод досягається акумуляція розчинного заліза та азоту в комплексну сполуку, яку можна використовувати як азотне добриво [8]. Цим досягаються вилучення цінного азотного компонента стічних вод для подальшого використання та запобігання забрудненню природних водоймищ сполуками заліза.

Висновки. Одержані результати дають можливість стверджувати, що додавання заліза (III) може бути ефективним засобом інтенсифікації анаеробного очищення білок- та сульфатовмісних стічних вод, а саме таких, як стоки рибопереробної та консервної промисловості, води паперової і деревообробної промисловості, а також відходи біотехнологічних підприємств.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Иванов В.Н., Стабникова Е.В., Широких В.О.* Влияние окисления двухвалентного железа на нитрификацию в водной и почвенной модельных микробных экосистемах // *Микробиология.*—1997. — 66, №3. — С. 402—407.
2. *Кузнецов С.И., Дубинина Т.А.* Методы изучения водных микроорганизмов. — М.: Наука, 1989. — 288 с.
3. *Унифицированные методы анализа вод*/Под общ. ред. Ю.Ю.Лурье. —М.: Химия, 1971. — 376 с.
4. *Биология метанобразующих и метанооксиляющих микроорганизмов*/Малашенко Ю.Р., Хайер Ю., Берг У., Романовская В.А. — Киев: Наукова думка, 1993. — 255с.
5. *Никитин Г.А.* Метановое брожение в биотехнологии. — К.: Вища школа, 1990. — 207с.
6. *Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В.* Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. — М.: Химия, 1970. — 268 с.
7. *Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б.* Лабораторная практика по химии твердых горючих ископаемых/Под.ред. НестеренкоЛ.Л.— Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1962. — 208 с.
8. *Одержання нового азотного добрива пролонгованої дії при повторному використанні білкових компонентів стічних вод харчових виробництв*/Стабнікова О.В., Красінько В.О., Ямковий О.О. , Іванов В.М. // *Харчова промисловість.* — 1998. — Вип.43. — С.154—159.
9. *Amaral J.A., Knowless R.* Methane metabolism in a temperate swamp // *Appl.Envir. Microbiol.*— 1994.— **66**,№11.— P. 3945—3951.
10. *Belay N., Daniels L.* Elemental metals as electron sources for biological methane formation from CO₂//*Antonie van Levenhoek.*— 1990. —**57**, №1. —P.1-7.
11. *Laanbroek H.J., Veldkamp H.* Microbial interaction in sediment communities // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* — Series B. Biological Sciences. — 1982.— **297**, №1088. — P. 533—550.
12. *Mendez R., Lema J. M., Soto M.* Treatment of seafood- processing wastewaters in mesophilic and thermophilic anaerobic filters // *Water Enviroment. Res.* — 1995. — **67**, №1. — P.33—45.
13. *Narayanan B., Suidan M.T., Gelderloos A.B., Brenner R.C.* Anaerobic Treatment of Volatile and Semivolatile Organic Compounds in Municipal Waste-Water // *Water Env.Res.*— 1995.— **29**, №6. — P. 1549—1554.

Надійшла до редколегії 16.06.1999 р.

Таблиця

**Характеристика метанового збродження сульфатовмісних
стічних вод на шосту добу**

| Показник | Контроль | Дослід |
|---|-----------------|-----------------|
| Сумарне виділення біогазу, дм ³ | 2,77 | 3,02 |
| Концентрація сірководню в біогазі, мг/дм ³ | 8,0±0,1 | 0,8±0,01 |
| Концентрація метаногенних бактерій, кл · 10 ¹⁰ /см ³ | 6,7±0,05 | 25,2±0,1 |
| Концентрація сульфатовідновних бактерій, кл/см ³ | 10 ⁸ | 10 ¹ |

Наведено середні арифметичні значення ± похибка середнього арифметичного.

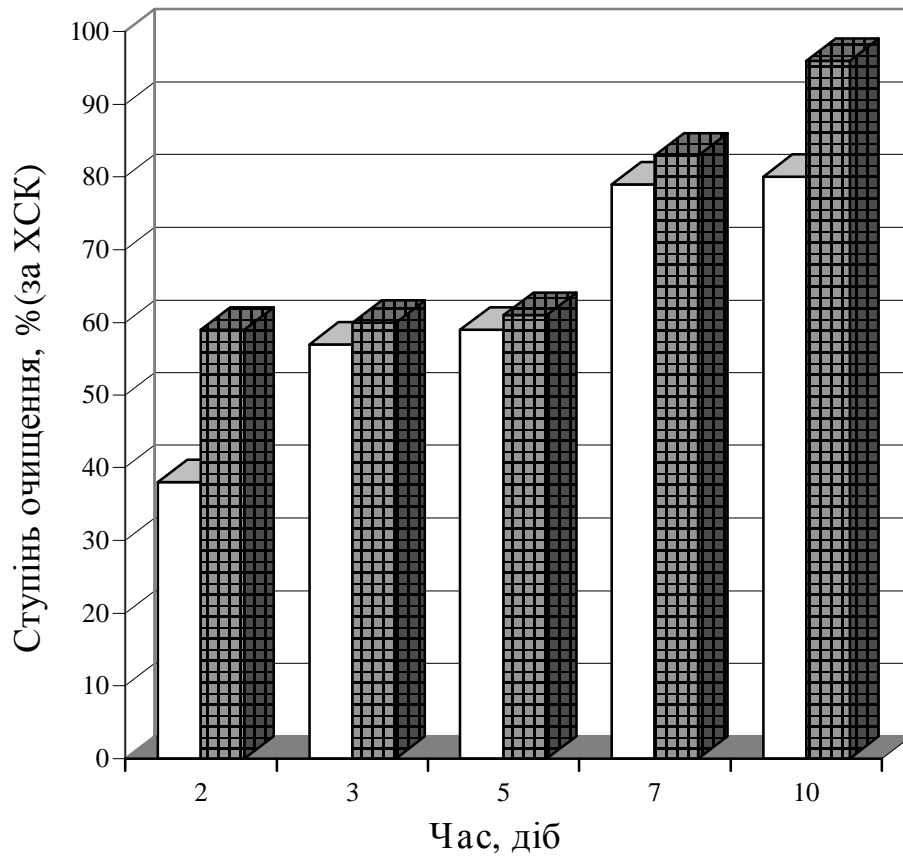


Рис.1.

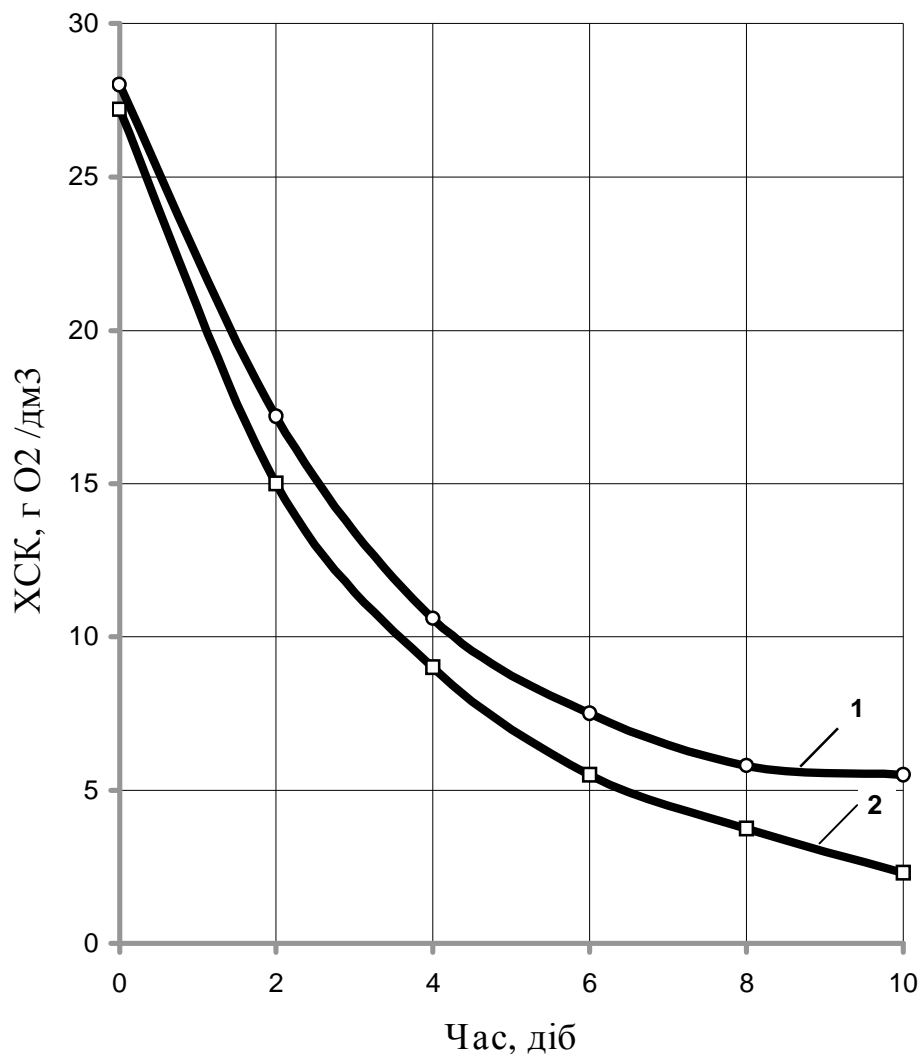


Рис. 2.

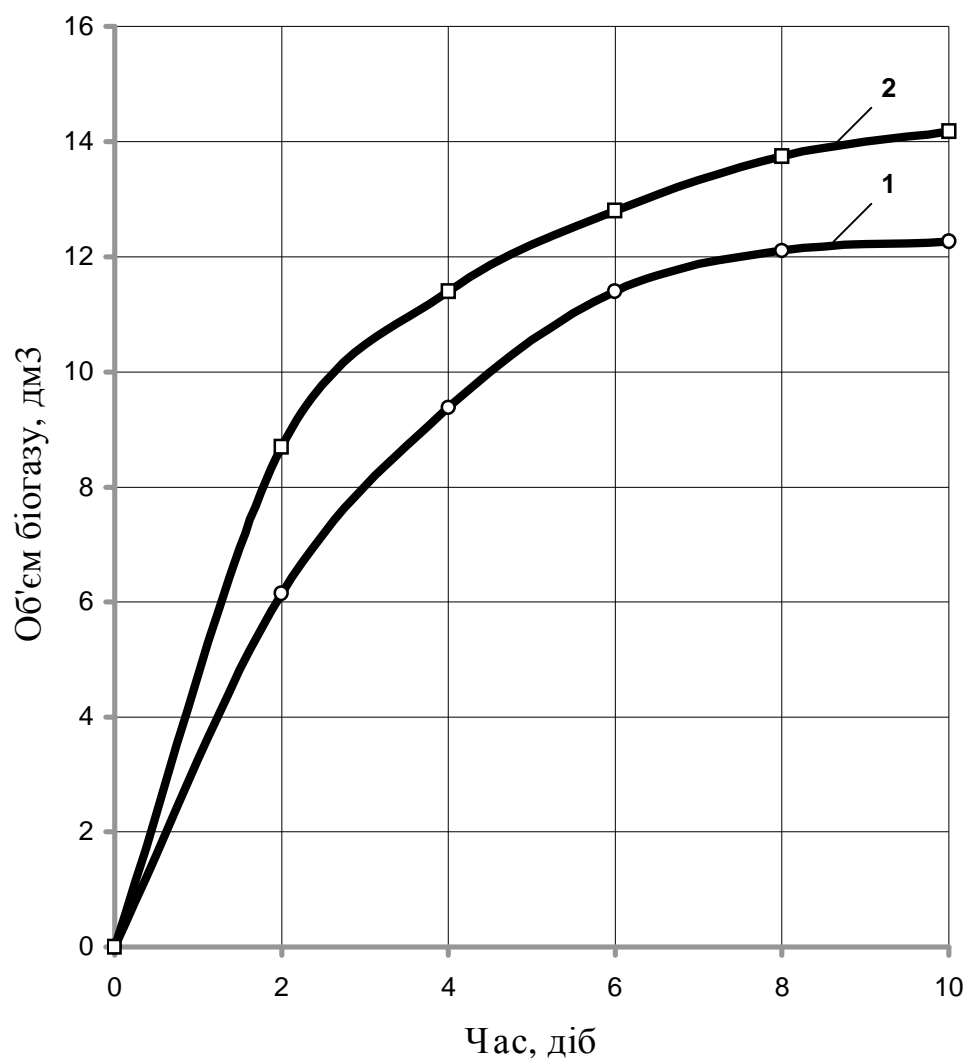


Рис.3.

ПІДПИСИ ПІД РИСУНКАМИ:

Рис. 1. Зміна ступеня очищення стічних вод в процесі анаеробної обробки:

 - контроль;  - дослід.

Рис. 2. Зміна ХСК в процесі анаеробного очищення стічних вод:
1 - контроль; 2 - дослід.

Рис. 3. Характеристика газовиділення при анаеробному зброджуванні білок- та сульфатовмісних стічних вод:

1 - контроль; 2 - дослід.

E. Stabnikova, V. Krasinko, V. Ivanov

INFLUENCE OF FERRIC ON THE ANAEROBIC TREATMENT OF PROTEIN- AND SULFATE-CONTAINING WASTEWATER

The influence of ferric chloride/hydroxide on anaerobic treatment of protein- and sulfate-containing wastewaters was studied. An addition of ferric increased the biogas production rate, number of methanogenic bacteria and decreased the number of sulfate-reducing bacteria, content of carbon dioxide and hydrogen sulfide in the biogas. It was recommended to use the ferric compounds as additive in anaerobic treatment of protein- and sulfate-containing wastewaters.