

УДК 612.3:576.8

e-mail:stab@svitonline.com

Вплив додавання заліза на процес виділення фосфату при анаеробному зброджуванні активного мулу

Стабніков В. П., Решетняк Л.Р.

Національний університет харчових технологій, Київ

Проведено дослідження впливу додавання нерозчинених сполук трьохвалентного заліза на процес виділення фосфату при анаеробному зброджуванні активного мулу. Показано, що для ефективного видалення фосфату співвідношення кількості відновленого заліза до фосфату повинна становити 1,4 – 1,6. Ефективність видалення фосфату при високій дозі внесеного заліза складала 95% від початкового значення. При концентрації Fe(III) 75 -150 мг/л все внесене залізо було відновлено за 10 діб анаеробного процесу. При підвищенні вмісту внесеного Fe(III) знижувалася кількість біогазі, але підвищувалося співвідношення $\text{CH}_4:\text{CO}_2$. Дані можуть бути застосовано підстави для розробки нової технології анаеробного зброджування активного мулу.

Ключеві слова: залізовідновлювальні бактерії; стічна вода; фосфор; процес анаеробного очищення; залізо.

Надлишкова концентрація фосфату є основною причиною евтрофікації природних водних систем, тобто надлишкового росту водних рослин,

водоростів та фотобактерій, що призводить до зниження концентрації кисню та якості пресної води. Одним з джерел фосфору є очищена стічна вода, з якої не повністю видалено фосфати. Середня концентрація загального фосфору в стічних водах становить 10 – 20 мг/л. Фосфор у господарчо-побутовій стічній воді знаходиться у формі фосфату PO_4^{3-} (до 70 % фосфору), поліфосфатів, та фосфору, який входить до складу органічних компонентів. Для видалення фосфату із стічних вод найчастіше застосовуються хімічне осадження солями Ca, Fe та Al [Fytianos et al., 1998]. Концентрація фосфату може бути також знижена за допомогою біологічних способів шляхом його акумуляції мікробними клітинами у вигляді поліфосфатних гранул або екстрацелюлярних екзополімерів [Maurer and et al., 1999]. Однак, концентрація розчиненого фосфату зростає при його звільненні з поліфосфатного пулу мікробних клітин у анаеробних умовах.

Для видалення фосфату із стічних вод теоретично можна застосувувати залізовідновлювальні бактерії (ЗВБ). Залізовідновлювальні бактерії можуть використовувати Fe(III) як акцептор електронів та відновлювати його до Fe(II) при окисненні водню та органічних субстратів в анаеробних умовах (Lovley, 2000). ЗВБ можуть існувати в умовах анаеробного реактору та входити до складу анаеробного мулу, якщо стічні води містять достатню кількість Fe(III) (Rasmussen та Nielsen, 1996; Nielsen et al., 2002). Можливим об'єктом

для практичного застосування процесу відновлення заліза залізовідновлювальними бактеріями може стати анаеробна переробка стічних вод або зброджування активного мулу.

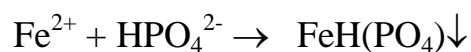
Встановлено позитивний вплив додавання заліза на процес метанового бродіння стічних вод, що містили жири або продукти їх розпаду – довголанцюгові жирні кислоти (Иванов та інші, 2002), сульфати та білки (Стабнікова та інші, 2002). Застосування мікробного відновлення Fe(III) залізобактеріями та ко-преципітації фосфату утвореними іонами Fe(II) може бути покладено в основу нового біологічно-хімічного способу видалення фосфату із стічних вод. Позитивно або негативно заряджені гідроокисі Fe(II), що утворилися після відновлення Fe(III), можуть преципітувати фосфат і, таким чином, значно покращувати біовиділення поживних речовин із стічних вод.

Метою даної роботи було вивчення впливу додавання нерозчинених сполук трьохвалентного заліза на процес виділення фосфору при анаеробном зброджуванні активного мулу.

Матеріали та методи

Основою експериментів було моделювання процесу анаеробного зброджування надлишкового активного мулу, що утворюються при очищенні

стічних вод на аеробній стадії. Експерименти проводилися різномасштабно: від 100-мл бутильочків до 12 л пілотного реактора. Як джерело залізовідновлювальних бактерій використовували анаеробний мул промислово-битових очисних споруд. При вивченні впливу відновлення заліза залізовідновлювальними бактеріями на процес виділення фосфатів при зброджуванні надлишкового аеробного мулу в реактор вносили анаеробний мул, активний мул та дістільовану воду у співвідношенні 5:4:1. Початкова концентрація розчиненого фосфату у реакційної суміші складала 210 мг $\text{PO}_4/\text{л}$. Кількість заліза, що додавалося у формі гідроксиду Fe(III) $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ визначалася згідно рівняння:



Середня доза (150 мг/л) заліза була близька до стехіометричної кількості заліза, що необхідно для преципітації фосфату, при умові, що все внесене залізо буде відновлено, низька доза становила половину середньої дози (75 мг/л) і висока доза була взята чотикратно відносно середньої (600 мг/л). Суспензію гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ застосовували як джерело Fe(III). Гідроокись заліза готувалася повільною нейтралізацією 250 мМ розчину FeCl_3 2 М NaOH, утворений преципітат промивався дістільованою водою 6 разів до повного віддалення хлору та натру (Lovely, Phillips, 1988).

Анаеробний процес проводився у закритих гумовими пробками 100 мл реакторах при температурі 25°C у темряві на протязі 10 діб. Відбір зразків проводився шприцом. На 10 добу реактори були відкриті і в них було додано інокулят залізоокислювальних бактерій. Аеробна стадія процесу тривала наступні 10 діб.

Контроль концентрації загального органічного вуглецю (ЗОВ) та утворення біогазу проводили стандартними методами (АНРА, 1998). Концентрація загального та розчиненого Fe(II) визначалась фенантроліновим методом (АНРА, 1998). Визначення розчиненого Fe(II) проводили у суспензії після її розведення дістільованою водою, фільтрації через мембрану з порами 0,2 μm та обробки 1N HCl (1:1). Відразу ж змішували розчин фенантроліну, ацетатно-аммонійний буфер та аналізуємий зразок у співвідношенні 2:1:5. Для визначення загального Fe(II) проводили його попередню екстракцію на протязі 30 хвилин при додаванні 1N HCl (1:1). Після розведення та фільтрації через мембрану з порами 0,2 μm проводили визначення загального Fe(II) як описано вище. Для виготовлення калібрувальної кривої застосовували серійні розведення стандартного розчину Fe(II) з концентрацією 1000 мг/л, який виготовували розчином 0,355г FeCl₂-4H₂O в 100 мл дістільованої води. Розведення стандартного розчину відразу ж змішувалися з фенантроліном.

Концентрація загального та розчиненого фосфату визначалася колOMETричним методом за інтенсивністю жовтого забарвлення розчину, обумовленого утворенням ванадіймолібденфосфорної кислоти, на спектрофотометрі UV-1201V (Shimadzu Corporation, Japan) при 510 нм (APHA, 1998).

Сухі речовини в мулі визначалися висушуванням до постійної маси при 103 – 105°C, органічні речовини визначалися за витратою маси після спалювання зразку при 550°C (APHA, 1998).

Результати та їх обговорення

Суміш анаеробного та аеробного мулів, що була застосована у експерименті мала наступні характеристики: рН 7,4; загальні суспендовані речовини 16,1±1,3 г/л (середнє арифметичне ± стандартне відхилення); летучі суспендовані речовини 5,9±0,7 г/л; загальне залізо(II) – 258 мг/л; розчинене залізо(II) – 1 мг/л; фосфат - 210 мг/л. Загальне залізо в анаеробному мулі складало 1,6% від загальних суспендованих речовин. Наявність заліза в анаеробному мулі створювала умови для росту залізовідновлювальних бактерій в мікробному консорціумі, і, як видно з наведених нижче даних, він був здатним до відновлення Fe(III).

При внесенні гідроксиду заліза загальна кількість Fe(II) збільшувалася на 4 добу експерименту (рис. 1). Для експериментів з додаванням низької та середньої дози гідроксиду заліза, концентрація загального Fe(II) залишалася майже постійною з 4 до 10 доби, в той час як при додаванні високої дози гідроксиду заліза кількість загального Fe(II) продовжувала зростати. У контролі, де не було внесено гідроксид заліза, концентрація Fe(II) практично не змінювалася на протязі усіх 10 діб анаеробної обробки. Концентрації Fe(II) у контролі та експериментах з низькою, середньою та високою дозою внесеного заліза на 10 добу були 245 мг/л, 337 мг/л, 390 мг/л та 704 мг/л, відповідно. Тобто при низькому вмісті Fe(III), воно повністю відновлювалося до Fe(II) (експерименти з низької та середньою дозами заліза), а ефективність відновлення при високій дозі складала тільки 79%.

У контролі, без додавання гідроксиду заліза, концентрація фосфату поступово зростала на протязі анаеробної обробки, досягаючи максимуму 268 мг/л на 10 добу (рис. 2). Концентрація фосфату при високій дозі заліза знижувалася при анаеробній обробці до 10 мг/л, але в експериментах з низькою та середньою дозами Fe(III) залишалася досить високою, 208 та 166 мг/л, відповідно (рис.2). Вірогідно, що кількості Fe(III) у експериментах з низькою та середньою дозами заліза було недостатньо, щоб преціпітувати надлишковий фосфат, що звільнювався при анаеробному зброджуванні

аеробного мулу. При збільшенні кількості внесеного Fe(III), що обумовлювала більш високу концентрацію відновленого заліза, кількість видаленого фосфату збільшувалася. Згідно нашим попереднім даним (Іванов та інші, 2003), співвідношення біологічно відновленого Fe(II) та фосфату, що може бути видалений з активного мулу становить близько 1,4. Якщо прийняти це припущення, то кількість фосфату, що звільнилася у середовище під час анаеробної обробки буде $248/1,4 + (268 - 210) = 235$ мг/л, а співвідношення Fe(II) та віддаленого PO_4^{2-} у експериментах з низькою, середньою та високою дозою внесеного заліза відповідно становлять:

$$337 : (210 + 235 - 208) = 321 : 237 = 1,42;$$

$$390 : (210 + 235 - 166) = 390 : 279 = 1,40;$$

$$704 : (210 + 235 - 10) = 704 : 435 = 1,62.$$

Таким чином, для ефективного видалення фосфату співвідношення кількості відновленого заліза до фосфату повинна становити 1,4 – 1,6. Ефективність видалення фосфату при високій дозі внесеного заліза складала 95% від початкового значення. При низьких концентраціях Fe(III) (75 -150 мг/л), можливо вважати, що все внесене залізо буде відновлено за 10 діб анаеробного процесу, при дозі Fe(III) відсоток відновленого заліза становить біля 75%.

Анаеробні умови процесу були змінені на аеробні після перших 10 діб. Реактори було відкрито і культура залізоокислювальних бактерій додана на 10 добу експерименту. Наступні 10 діб процес обробки відбувався в аеробних умовах. На протязі 11 – 20 діб кількість загального Fe(II) зменшилося до значення багато нижчого, ніж вихідна концентрація Fe(II) і складала 28 – 35 мг/л (рис.1). Концентрація розчиненого фосфату також зменшувалася, вірогідно, внаслідок біологічного споживання надлишкового фосфату. Так, в контролі без внесення заліза концентрація розчиненого фосфату зростала на протязі обробки в анаеробних умовах до 268 мг/л і знижувалася протягом аеробної експозиції до 67 мг/л. Ефективність віддалення розчиненого фосфату відносно його початкової концентрації при анаеробній – аеробній обробці у експерименті з високою дозою заліза була 97,5% та досягала рівня 4,5 мг PO₄/л.

Зміну рН протягом експерименту показано на рис. 3. Значення рН в експериментах з більшою кількістю внесеного заліза було трошки вище, ніж при нижчому вмісті заліза в середовищі, можливо завдяки підвищенню концентрації дісоційованих гідроксил іонів. Протягом анаеробної обробки значення рН зменшувалося, що вказує на те, що відбувався процес відновлення заліза (Tay *et al*, 2001), який супроводжується зниженням рН. рН підвищувалося в усіх зразках наприкінці аеробної стадії.

Збільшення дози внесеного заліза знижувало загальну кількість біогазу, що утворювався за 10 діб анаеробної обробки, але покращувало співвідношення вмісту CH_4 до CO_2 в біогазі (рис. 4, 5). Так загальна кількість утвореного біогазу становила 343 мл/л, 336 мл/л, 329 мл/л та 243 мл/л, а співвідношення $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ 2,7, 2,3, 2,5 та 3,9 наприкінці 10 доби анаеробної обробки активного мулу у контролі, в експериментах з низькою, середньою та високою дозами заліза, відповідно.

Таким чином, додавання Fe(III) при анаеробному зброджуванні активного мулу анаеробним мулом, що має залізовідновальну активність, веде до утворення іонів двохвалентного заліза, що преципітує фосфат. Показано, що для ефективного видалення фосфату співвідношення кількості відновленого заліза до фосфату повинна становити 1,4 – 1,6. Ефективність видалення фосфату при високій дозі внесеного заліза складала 95% від початкового значення. При низьких концентраціях Fe(III) (75 -150 мг/л), можливо вважати, що все внесене залізо буде відновлено за 10 діб анаеробного процесу, при дозі Fe(III) відсоток відновленого заліза становить біля 75%. При підвищенні вмісту внесеного Fe(III) знижувалася кількість біогазі, але підвищувалося співвідношення $\text{CH}_4:\text{CO}_2$. Проведене дослідження дає підстави для розробки нової анаеробної технології зброджування активного мулу.

ЛІТЕРАТУРА

Иванов В.Н., Стабникова Е.В, Стабников В.П., Ким И.С., Зубер А.
Влияние препаратов железа на обработку жиросодержащих сточных вод // Прикладная микробиология и биохимия. - 2002. - Т. 38, № 3. - С. 295 - 299.

Иванов В.Н., В.П. Стабников, С. Т.-Л. Тэй , Д.-Х. Тэй. Влияние гидроокиси железа на удаление фосфата при анаэробном сбраживании активного ила // Прикладная микробиология и биохимия. - 2003 (в печати).

Стабнікова О.В., Красінько В.О., Іванов В.М. Вплив заліза на анаеробну обробку білок- та сульфатовмісних стічних вод // Наукові праці НУХТ. – 2002. - № 11. - С. 35-37.

American Public Health Association. (1998). *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* (1998). 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC, USA.

Fytianos K., Voudrias E., Raikos N. Modeling of phosphorus removal from aqueous and wastewater sample using ferric iron // *Environmental Pollution*. – 1998. - V. 101, № 1. - P. 123 – 130.

Maurer M., Abramovich D., Siegrist H., Gujer W. Kinetics of biological induced phosphorus precipitation in waste-water treatment // *Water Research*. – 1999. - V. 33, № 2. - P. 484 – 493.

Lovley D.R. Fe(III) and Mn(IV) reduction. In: Environmental microbe-metal interactions. D. R. Lovley (ed). ASM Press, Washington, D.C. 993. - 2000. - V. 47. - P. 3 –30.

Lovley D. R., Phillips E. J. P. Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments// Applied Environmental Microbiology. - 1987. - V.53. - P. 2636-2641.

Nielsen J.L., Juretschko S., Wagner M., Nielsen P.H. Abundance and phylogenetic affiliation of iron reducers in activated sludge as assessed by fluorescence in situ hybridization and microautoradiography // Applied Environmental Microbiology. - 2002. – V. 68, № 9. – P. 4629 - 4636.

Rasmussen H., Nielson P.H. Iron reduction in activated sludge measured with different extraction techniques // Water Resource. - 1996. - V. 30, № 3. - P. 551 - 558.

Підписи до рисунків

Рис. 1. Зміна концентрації Fe(II) на протязі анаеробної - аеробної обробки

Рис. 2. Зміна концентрації фосфату при різних дозах Fe(III) на протязі анаеробної - аеробної обробки

Рис. 3. Зміна рН при різних дозах Fe(III) на протязі анаеробної – аеробної обробки

Рис. 4. Утворення біогазу при різних дозах Fe(III) на протязі анаеробної – аеробної обробки

Рис. 5. Співвідношення метану та вуглецю в біогазі при різних дозах Fe(III)