

**В. О. Красінько, к. т. н., доц.; В. П. Стабніков, асп.**

## **РОЗРОБЛЕННЯ ЗАЛІЗОМОДИФІКОВАНОЇ БІОТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ З ОДЕРЖАННЯМ БІОДОБРІВ**

*Запропоновано використовувати взаємодію між анаеробними й аеробними біохімічними перетвореннями органічної матерії, азоту, сполук сірки, фосфору і заліза в процесі біологічного очищення стічних вод харчових виробництв. Внесення тривалентного заліза на анаеробній стадії очищення жиро-, білок-, фосфато- і сульфатовмісних стічних вод дозволяє підвищити метаногенну активність анаеробного мулу, вихід біогазу, зменшити вміст у біогазі токсичного сірководню; досягти більш повного розкладання органічних речовин стічних вод; поліпшити якість очищеної води. Співосадження амонійного азоту з тривалентним залізом на аеробній стадії дозволяє запобігти вторинному забрудненню навколишнього середовища токсичними з'єднаннями азоту й уникнути непродуктивних втрат цінної азотовмісної сировини.*

Розвиток біотехнологічних методів очистки стічних вод, які вдало поєднують у собі технологічність і високі економічні показники, на сьогоднішній день значно відстає від темпів росту промисловості та збільшення кількості стічних вод. В той же час, крім розв'язання проблеми знешкодження стоків, анаеробно-аеробне перероблення промислових відходів дозволяє одержати цінний енергоносіє – метан, що є актуальним в умовах виснаження енергетичних ресурсів Землі.

У програмних документах по охороні навколишнього середовища в Україні відмічено, що низька ефективність наявних очисних споруд веде до погіршення стану водних систем. При вирішенні цих проблем особливої уваги набувають біотехнологічні способи обробки стоків, які можуть забезпечити потрібний рівень очищення, є економічними і можуть бути застосовані у широкому масштабі. Крім того, використання анаеробних способів очищення дають змогу отримувати біогаз, енергетичний еквівалент якого складає 1,7 кВт·ч/м<sup>3</sup>. Розроблення нових ефективних способів та удосконалення існуючих біотехнологій очищення стічних вод, а також утилізація корисних речовин із стоків з метою їх подальшого застосування відповідає вимогам безпеки довкілля.

В сучасних умовах особливо доцільною є інтеграція процесів очистки стічних вод, одержання горючого газу і утилізації продуктів, що були одержані, тому актуальним аспектом є отримання добрив на основі відходів харчових підприємств, які в значній кількості містять біогенні елементи та водночас не містять важких металів.

До переваг анаеробного метаногенного очищення стічних вод можна віднести можливість його використання для оброблення висококонцентрованих промислових відходів; утворення меншої кількості надлишкового мулу порівняно з аеробним процесом, можливість використання метаногенезу для біодеградації не тільки природних речовин, але і ксенобіотиків; утворення корисний газ метан утворюється при анаеробному бродінні; акцептором електронів є CO<sub>2</sub>, таким чином немає необхідності в енергоємній аерації [1, 2].

Суттєвим недоліком анаеробного методу очищення стічних вод є складність в напрацюванні біомаси анаеробного активного мулу й запуск анаеробних біореакторів [3]. Крім того, для повного вилучення забруднень із стічних вод метанове бродіння застосовувати неможливо, оскільки в процесі очищення відбувається накопичення проміжних продуктів (ЛЖК, молочної кислоти тощо), що приводить до репресії метаногенезу [4]. Отже, використання окремо анаеробної або аеробної системи обробки стічних вод не дозволяє досягнути бажаного ступеню очищення.

Можливим шляхом інтенсифікації анаеробної деградації складних субстратів з використанням процесу метаногенезу може бути штучне підвищення концентрації заліза в системі. Елементарне залізо, додане до анаеробної системи, може бути потенційним донором електронів для метаногенних бактерій [4]. Утворення метану з водню та CO<sub>2</sub> не пригнічується залізом [5]. Залізо та деякі інші метали (алюміній та цинк) утворюють газоподібний водень при катодній деполаризації. Потім цей водень споживається метаногенами, таким чином стимулюючи окислення металів шляхом їх метаболітичної активності [6]. Всі ці реакції термодинамічно можливі [7], тобто, використання елементарного заліза може бути застосовано як можливий технологічний варіант для покращення анаеробного очищення стічних вод. Але більш доцільним, із нашої точки зору, є використання

залізовмісних відходів виробництв (хлорид заліза, залізний брухт).

Залізо (III) при доданні його до анаеробної системи відновлюється до заліза (II) та може сприяти відновленню CO<sub>2</sub> та водню, таким чином активізуючи метаногенез. Додавання солей тривалентного заліза в стічну воду на стадії анаеробного очищення може сприяти утворенню нерозчинних солей та комплексів заліза з вищими жирними кислотами, тим самим знешкоджуючи їх пригнічуючий вплив на метаногенез [8]. При цьому можлива також інтенсифікація процесу анаеробного очищення жиромісних стічних вод за рахунок анаеробної деградації сполук залізо-жирна кислота (ЗЖК), що утворились, біоценозом активного мулу.

Відомо, що додавання деяких металів в оброблювану стічну воду знижує активність сульфатовідновлювальних бактерій, і метаногенез стає основним фізіологічним процесом біоценозу [9]. Особливий інтерес, в цьому плані, можуть мати солі дво- та тривалентного заліза.

Взаємозв'язок процесів метаногенезу, відновлення сульфатів та заліза має місце як в технічних системах [10], так і в природних спільнотах [11]. Існують дані про залежність процесу мінералізації органічних речовин в природних анаеробних мікробних екосистемах від характеру взаємодії метаногенних, сульфато- та залізовідновлювальних мікроорганізмів [12]. Так, присутність тривалентного заліза викликає конкуренцію за водень між сульфато- та залізовідновлювальними бактеріями. Вірогідно, що пригнічуючий вплив сульфатовідновлювальних мікроорганізмів на метанотворення може при цьому зменшуватись. Крім того, додавання заліза в стічну воду, що оброблюється може привести до зменшення концентрації токсичного для метаногенів сірководню в результаті утворення нерозчинних сполук із ним.

Результати наших досліджень довели, що використання сполук заліза при анаеробно-аеробному очищенні стічних вод харчових виробництв може інтенсифікувати метанову ферментацію важкодеградабельних компонентів стоків і дати можливість акумулювати цінні біогенні елементи стоків на аеробній стадії доочищення у вигляді комплексних сполук, які є потенційним біологічним добривом пролонгованої дії.

Внесення заліза (III) у воду, яка підлягає очищенню знімає пригнічуючий вплив жирів та жирних кислот на метаногенез за рахунок співсаджання їх в нерозчинні комплексні сполуки та солі із залізом. При цьому зростає кількість метанотворювальних бактерій, підвищується здатність активного мулу до метаногенезу, що сприяє більш повному розкладанню органічних речовин та підвищенню якості проведення процесу анаеробного очищення стічних вод [12].

Результати досліджень процесу анаеробного очищення білоквмісних стічних вод свідчать про позитивний вплив внесення тривалентного заліза в стічну воду. Внесення заліза (III) на стадії анаеробної обробки дозволило підвищити ступінь очищення стічних вод на 11,2 %.

Вивчення процесу метаногенезу при очищенні сульфатовмісних стічних вод показало значне підсилення утворення біогазу при внесенні у стічну воду, що піддається очищенню, хлорида тривалентного заліза. Сумарний об'єм біогазу, що виділився на шосту добу, в дослідному варіанті був у 1,5 рази вищий, ніж у контрольному.

Однією з причин, що обумовлюють пригнічення метаногенезу при зброджуванні стічних вод, що містять сульфати, може бути підвищена концентрація сірководню. Аналіз складу біогазу на 6-у добу показав, що концентрація сірководню в газі була в 10 разів вищою при зброджуванні контрольного варіанту стічної води, до якої залізо не вносили, у порівнянні з дослідним, де залізо було присутнім [13].

Додавання в стічну воду, що піддається зброджуванню, солі заліза пригнічувало життєдіяльність сульфатовідновлювальних бактерій, кількість яких на 6-у добу в контрольному варіанті складала 108 кл/мл, тоді як у дослідному — 101 кл/мл. Встановлено за допомогою молекулярних проб, флуоресцентною *in situ* гібридизацією та проточною цитофлуорометрією, що мікробна популяція сульфатовідновлювальних бактерій була домінуючою на протязі анаеробної обробки сульфатовмісних стічних вод, але при додаванні гідроксиду заліза їх доля зменшувалася у 6 разів.

Для підвищення позитивного впливу іонів заліза на процеси анаеробного очищення стічних вод із високим вмістом сульфатів або фосфатів можливо використовувати як накопичувальні, так і чисті культури залізовідновлювальних бактерій. Ізольовано та ідентифіковано шляхом секвенування гену 16S рРНК штами видів *Stenotrophomonas maltophilia* та *Brachymonas denitrificans*. Залізовідновлювальна активність представників даних видів встановлена уперше.

Позитивний вплив на метаногенез іонів заліза підтверджується даними аналізу кількості метаногенних мікроорганізмів. На 6-у добу концентрація метанотворювальних бактерій в дослідному

варіанті складала 25,2·10<sup>8</sup> кл/мл, що майже в 4 рази перевищувало значення цього параметру в контролі.

Пошук недорогих джерел заліза для інтенсифікації анаеробно-аеробного очищення стічних вод харчових виробництв показав, що залізовмісна глина та залізна руда можуть використовуватися як дешеві та доступні джерела Fe (III). Додавання залізовмісної глини під час анаеробного оброблення жировмісних стічних вод у кількості, що відповідала 4-х кратній дозі стехіометрично необхідного заліза для повного зв'язування довголанцюгових жирних кислот, ефективність видалення ХСК становила 98 %, метаноутворення було на 60 % вищим, ніж у контролі, збільшувалася активність метаногенів.

Проведені дослідження можливості інтенсифікації анаеробного оброблення фосфатовмісних стічних вод показали, що додавання гідроксиду заліза при анаеробному зброджуванні активного мулу з високою концентрацією фосфатів обумовлювало утворення іонів двовалентного заліза, які преципітували фосфат. При співвідношенні кількостей внесеного Fe (III) до фосфату 2:1, ефективність видалення фосфату складала 95 % від початкового значення. Застосування залізовідновлювальних бактерій та додаткове внесення Fe (III) забезпечувало анаеробне видалення фосфату з рідинної фракції анаеробного мулу міських споруд по очищенню стічних вод. Оптимальним масовим співвідношенням внесеного Fe (III) до початкового фосфату в рідинній фракції було 4:1. Співвідношення видаленого P до утвореного Fe (II) було 0,17 г P/г Fe (II), що практично не відрізнялося від витрат тривалентного заліза при хімічній преципітації фосфору на діючих спорудах по очищенню стічної води.

Дослідження впливу присутності солей двовалентного заліза в стічній воді на процес аеробного доочищення показали: в контрольному варіанті відбувався звичайний процес нітрифікації, який супроводжувався накопиченням нітритів та нітратів; у дослідному, з додаванням заліза, бактеріальна нітрифікація була відсутньою [14]. При цьому як у контрольному, так і в дослідному варіантах концентрація амонійного азоту знижувалася з 600 до 100 мг/л. У дослідному варіанті спостерігали утворення коричневого осаду, аналіз хімічного складу якого показав наявність амонію та заліза в молярному співвідношенні 1:1. Осад містив компоненти, відповідні складу (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(OH)<sub>4</sub>. Кінцева концентрація тривалентного заліза в очищеній воді становила 0,05 мг/л при гранично допустимій концентрації його в стоках, що спрямовуються у водосховища господарчо-питного або рибогосподарського призначення, 0,5 мг/л. Таким чином, присутність іонів двовалентного заліза в стічній воді, що піддається аеробному доочищенню, призвела до сполученого окислення двовалентного заліза зі зв'язуванням амонійного азоту і, завдяки цьому, до виведення азоту з зони реакції. Це дозволило не лише уникнути повторного забруднення середовища токсичними продуктами окислення амонію — нітритами та нітратами, але й акумулювати азот у вигляді комплексної залізоамонійної сполуки.

Одержаний залізо-амонійний осад та фосфат-залізний осад, отриманий з рідинної фракції анаеробного мулу міських очисних споруд можуть бути використані як добрива пролонгованої дії. Додавання цих добрив до ґрунту збільшувало суху вагу наземної частини рослин у 4 – 5 разів у порівнянні з контролем [15].

Отже, нами запропоновано використовувати взаємодію між анаеробними та аеробними біохімічними перетвореннями органічного матеріалу, азоту, сполук сірки й заліза в процесі біологічного очищення стічних вод харчових виробництв. Сумарний ефект, що його надає внесення тривалентного заліза на анаеробну стадію очищення жировмісних, білоквмісних стічних вод, а також стоків з підвищеним вмістом сульфатів і фосфатів полягає в підвищенні метаногенної активності анаеробного мулу і, як наслідок цього, в збільшенні об'ємів біогазу; в зменшенні вмісту в біогазі токсичного сірководню; в досягненні більш повного розкладу органічних речовин стічних вод; в покращенні якості очищеної води.

Співосадження амонійного азоту з тривалентним залізом на аеробній стадії дозволяє запобігти вторинному забрудненню навколишнього середовища токсичними сполуками азоту та уникнути непродуктивних втрат цінної азотвмісної сировини. Залізо-амонійний осад, отриманий як побічний продукт, може використовуватися як добриво пролонгованої дії. Для інтенсифікації процесу відновлення заліза на анаеробній стадії та окиснення заліза на аеробній і співосадження амонію рекомендовано внесення інокуляту залізовідновлювальних та залізоокиснювальних бактерій, відповідно.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Hartmann H., Ahring B. K. Phosphthalic acid esters found in municipal organic waste: enhanced anaerobic degradation under hyper-thermophilic conditions // *Water Science and Technology*. – 2003. – Vol.48, № 4. – P. 175–183.
2. Данилевич В. А. Анаэробная биологическая очистка сточных вод // *Жил. и коммунальное хоз-во*. — 1992. — № 2. — С.31—32.
3. Гвоздяк П. И., Дмитренко Г. Н., Куликов Н. И. Очистка промышленных сточных вод прикрепленными микроорганизмами // *Химия и технология воды*. — 1985. — Т.7, № 1. — С. 64-68.
4. Биология метанообразующих и метанооксиляющих микроорганизмов / Малашенко Ю. Р., Хайер Ю., Бергер У., Романовская В. А., Мучник Ф. В. — К: Наук. думка, 1993. — 253 с.
5. Pandey R. A., Parhad N. M., Kumaran P. Biological nitrification of LTC wastewater // *J. Environ. Sci. And Health*. — 1992. — V.27, № 1. — P.41-61.
6. Belay N., Daniels L., Elemental metals as electron sources for biological methane formation from CO<sub>2</sub>. // *Antonie van Leeuwenhoek*. — 1990. — V.57, № 1. — P.1-7.
7. Belay N., Sparling R. Choi B. S., Roberts M., Roberts J. E., Daniels L. Physiological and 15N-NMR analysis of molecular nitrogen fixation by *Metanococcus thermolithotrophicus*, *Metanobacterium bryantii* and *Metanospirillum hungatei* // *Biochimika et Biophysica Acta*. — 1988. — V.971, № 3. — P.233-245.
8. Ivanov V. N., Sihanonth P., Menasveta P. Multistage-ferrous-modified-biofiltration for removal of ammonia from aquacultural water // *Proceeding of the Asia — Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology*, 19-21 June, 1996, Singapore World Scientific Publishine. — 1996. — P. 57-63.
9. Kong I. C., Hubbard J. S., Jones W. J. Metal-induced inhibition of anaerobic metabolism of volatile fatty acids and hydrogen // *Applied microbiology and biotechnology*. — 1994. — V.42, № 2-3. — P.396-402.
10. Silver M., Ehlich H. R., Ivarson K. C. Soil minerals transformation mediated by soil microbes in: huang PM, schnitzer M (eds) interactions of soil minerals with natural organics and microbes // *Vfdison WI, Soil sci. Soc. of America*. — 1986. — P.497-520.
11. Amaral J. A., Knowless R. Methane metabolism in a temperate swamp // *Applied and Enviromental Microbiology*. — 1994. — V.66, № 11. — P.3945-3951.
12. McFarland M. J., Jewell W. J. The effect of sulfate reduction on the thermophilic (55<sup>0</sup>) methane fermentation process // *J. Ind. Microbiol*. — № 5. — P.247-258.
13. Стабнікова О. В., Красинько В. О., Иванов В. М. Вплив заліза на обробку білок- та сульфатовмісних стічних вод // *Наукові праці НУХТ*, 2002. — № 11. — С. 35-37.
14. Стабнікова Е. В., Красинько В. О., Иванов В. Н. Влияние окисления железа на удаление аммония при аэробной очистке сточных вод // *Химия и технология воды: Междунар. науч. — техн. журн.* — 2000. — т.22, № 2. — с.207-215.
15. Стабніков В. П., Решетняк Л. Р., Красинько В. О. Видалення фосфату з рідинної фракції анаеробного реактора і застосування його як добрива // *Наукові праці НУХТ*. — 2005. — № 16, с. 20-22.