

Карпенко В. І., Стабнікова О. В.,
Красінько О. В., Стабніков В. П.,
Салюк А. І.

ВПЛИВ ІОНІВ ЗАЛІЗА НА МЕТАНОВЕ ЗБРОДЖУВАННЯ ЖИРОВІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

Досліджено вплив іонів тривалентного заліза на метанове збродження жирівмісних стічних вод. Показано позитивний ефект внесення заліза(III) в стічну воду, який полягає в інтенсифікації газовиділення. Це зумовлено зменшенням пригнічення метаногенезу жирними кислотами внаслідок утворення їх нерозчинних сполук із залізом та можливої зміни окислювально-відновлювального потенціалу в середовищі до рівня, оптимального для метаногенезу. У додаткових експериментах показано, що при метановому бродінні олеїнової кислоти біогаз майже не виділявся і концентрація метаногенних бактерій постійно зменшувалась. Водночас збродження олеата тривалентного заліза супроводжувалось інтенсивним утворенням біогазу та зростанням кількості метаногенних бактерій.

Ключові слова: жирівмісні стічні води, метанове бродіння, солі тривалентного заліза.

Одним з аспектів забезпечення екологічної безпеки промислових підприємств є біологічна очистка стічних вод. Анаеробний процес у складі комбінованої анаеробно-аеробної обробки стоків розглядається як попередня стадія вилучення з води токсичних та важкорозчинних речовин [1]. Проте стічні води, що містять жири і жирні кислоти, наприклад, відходи молочної та м'ясопереробної промисловості, недостатньо повно очищаються в ході проведення комбінованої біологічної обробки стоків [2, 3]. Недостатній ступінь анаеробного розкладу спільно з проблемами інгібування є причиною того, що такі компоненти стічних вод, як молочний жир спричиняють обмеження потужності анаеробних реакторів високого ступеня очищення. Молочний жир вважається основною причиною пригнічення метаногенної активності. Він був вирогідною причиною безпосереднього негативного впливу на інтенсивність утворення біогазу в реакторі, а також створював довготривалий ефект: мул, який культивувався спільно з молочним жиром, проявляв знижену метаногенну активність порівняно з мулом, який вирощувався на середовищі без молочного жиру [4]. Присутність жиру в стічних водах приводить до низького ступеня анаеробного розкладання органічних речовин, негативно впливаючи на метаногенну спроможність активного мулу [5].

Метаногенна активність бактерій значно залежить від умов метанового бродіння [6]. Ві-

домо, що наявність у стічних водах пропіонатів у концентрації вище 20 мМоль пригнічує розвиток метаногенних бактерій та перешкоджає накопиченню метану [7]. Встановлений негативний вплив на метаногенез масляної кислоти, а також ізобутилової, н-валеріянової, ізовалеріянової та капронової кислот [8].

Відомо, що у метаногенному середовищі органічна матерія деградує під дією асоціації ацетогенних та метаногенних бактерій. Споживання водню та форміату і, певною мірою, споживання ацетату метаногенами впливає на метаболізм інших бактерій. Під час метанової ферментації компоненти середовища розкладаються до більш окислених форм. В той же час ацетогенні бактерії можуть засвоювати компоненти середовища, тільки після того метаногени повністю використають водень та форміат. Ці види метаболітичної взаємодії між анаеробними бактеріями зумовлені тим фактом, що окислення НАДН і ФАДН², пов'язане з відновленням протонів чи бікарбонатів, термодинамічно можливе тільки при низьких концентраціях водню та форміату. Комплексні синтрофічні зв'язки, які залежать від ступеня трансформації водню або форміату, були описані, зокрема, для процесу деградації жирних кислот [9]. У той же час, елементарне залізо, додане до анаеробної системи, може бути потенційним донором електронів для метаногенних бактерій. Утворення метану з водню та СО₂ не пригнічується залізом. Залізо і деякі інші ме-

тали (алюміній та цинк) утворюють газоподібний водень при катодній деполаризації. Потім цей водень споживається метаногенами, таким чином стимулюючи окислення металів шляхом їх метаболітичної активності. Всі ці реакції термодинамічно можливі [10] і приводять до зміни окислювально-відновлювального потенціалу в середовищі до рівня, який сприяє проходженню метанового бродіння. Тобто, залізо(III) при доданні його до анаеробної системи відновлюється до заліза(II) і може сприяти відновленню CO_2 та водню, таким чином активізуючи метаногенез. Використання елементарного заліза може бути застосовано як можливий технологічний варіант для покращання анаеробного очищення стічних вод. Але доцільнішим є використання залізівмісних відходів виробництв.

Метою цієї роботи було дослідження впливу додання хлориду заліза(III) на процес метанового бродіння стічних вод, що містять жири та жирні кислоти.

Матеріали і методи. Метанове зброджування модельних стічних вод проводили в лабораторних метантенках об'ємом 2 л під дією мікробного ценозу активного мулу, відібраного з анаеробного біореактора Бортницьких очисних споруд (Київська область). В експериментах використовували модельну стічну воду складу, г/л: пептон — 3,0; крохмаль — 20,0; KH_2PO_4 — 1,0; K_2HPO_4 — 1,0; CaCO_3 — 0,3; NH_4Cl — 1,0; вода водопровідна — до 1 л (контроль).

В дослідних варіантах до стічної води, що підлягала зброджуванню, вносили нерафіновану соняшникову олію в кількості 36 г/л. Хлорид заліза(III) додавали в молярному співвідношенні $\text{N} : \text{Fe} = 1 : 1$, що складало 3,1 г Fe^{3+} /л.

При вивченні біологічної природи впливу солей тривалентного заліза на метаногенез контрольним середовищем була водна, 1,25 %-на емульсія олеїнової кислоти. У дослідному варіанті в якості джерела вуглецевого живлення використовували водну, 1,25 %-ну емульсію олеату заліза. Водночас проводили дослідження можливого впливу самозброджування активного мулу на характеристики метанового бродіння. В усіх варіантах активний мул вносили в кількості 30 % до об'єму метантенка. Анаеробне зброджування стічних вод проводили при температурі $55 \pm 1^\circ\text{C}$ та рН середовища 6,5–7,5. Об'єм біогазу в ході експерименту вимірювали волюметричним методом із використанням лабораторного газгольдера [1].

Підрахунок кількості метаногенних бактерій проводили за допомогою флуоресцентного мікроскопа JТОМО [10]. Взірці для мікроскопування відбирали один раз на дві доби, консервували доданням 4 %-го розчину формаліну (1:1)

та зберігали при $t = +5^\circ\text{C}$. Перед виконанням мікробіологічних досліджень проби автоматичним дозатором завдавали в об'ємі 0,1 мл на ділянку знежиреного предметного скла площею 1 см^2 . Облік здатних до люмінесценції клітин метаногенних бактерій проводили в п'яти полях зору.

Результати і їх обговорення. Результати досліджень свідчать про позитивний вплив додання солей заліза на метанове зброджування стічних вод, що містять жир та жирні кислоти. В ході експерименту відзначений негативний вплив присутності жирів на метаногенез, що виявляється у зниженні в 1,5 раза сумарної кількості біогазу, що виділився за час метанового бродіння, порівняно з контролем (стічна вода, що не містила жирів). Пригнічення утворення метану знімалося при доданні хлориду тривалентного заліза до жировмісної стічної води. При цьому спостерігали підвищення виділення біогазу в 2 рази — порівняно зі зброджуванням жировмісної стічної води та в 1,5 раза — порівняно з контролем (рис. 1).

Для вивчення механізму впливу заліза на процес метанового зброджування жировмісних стічних вод проводили додатковий експеримент по зброжуванню вільної олеїнової кислоти та олеату заліза(III). Анаеробна обробка модельних стічних вод, до складу яких входив комплекс ЗЖК, характеризувалася значним виділенням біогазу, сумарний об'єм якого до кінця експерименту був майже в 8 разів вищий, ніж у контрольному варіанті (рис. 2). В ході зброджування олеату заліза відбувалося постійне збільшення кількості метаногенних бактерій (рис. 3). У випадку використання олеїнової кислоти в якості єдиного джерела вуглецевого живлення відзначено слабке виділення біогазу, при цьому в початковий період зброджування дещо зростала кількість метаногенних бактерій, яка після цього постійно знижувалася, досягнувши на 10-ту добу практично свого початкового значення (рис. 3).

При дослідженні самозброджування органічної речовини активного мулу помічено незначне виділення біогазу (рис. 2) при постійному відмиранні метаногенної мікрофлори (рис. 3). Таким чином, впливом самозброджування активного мулу на показники метанового бродіння можна знехтувати.

Описані процеси мають місце не тільки в технічних, а й у природних системах. В результаті антропогенного впливу на природне середовище дуже часто спостерігається забруднення останнього продуктами життєдіяльності та виробничої сфери людини, зокрема жировмісними сполуками. Найчастіше потерпають від промислових забруднень природні поверхневі та ґрун-

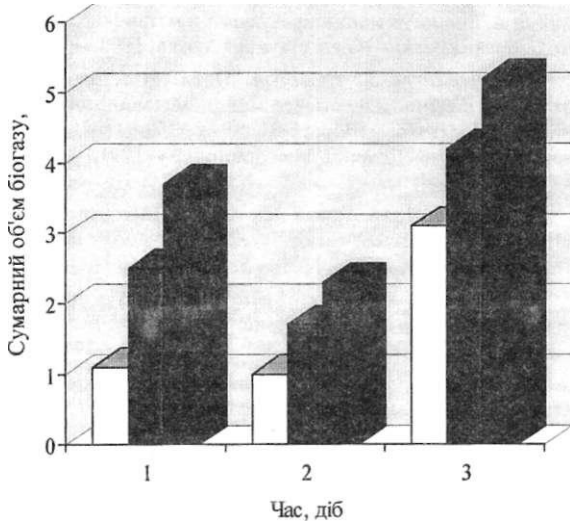


Рис. 1. Динаміка сумарного виділення біогазу в ході анаеробної очистки жировмісних стічних вод:

- — показники на 5-ту добу експерименту;
 - ▒ — показники на 10-ту добу експерименту;
 - — показники на 15-ту добу експерименту;
- 1 — контроль;
 2 — зброджування жировмісної стічної води;
 3 — зброджування жировмісної стічної води з додаванням заліза

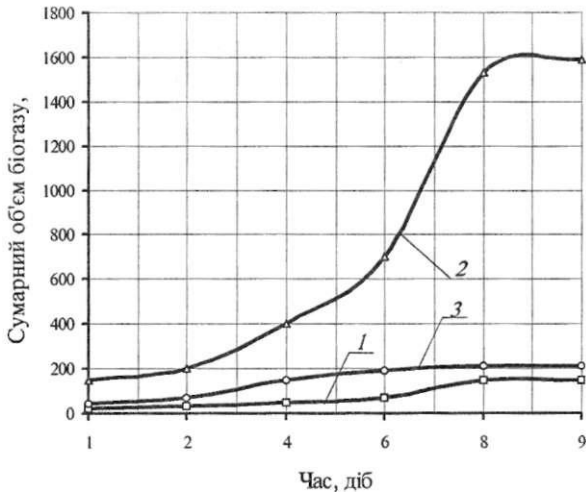


Рис. 2. Характеристика газовиділення при анаеробному зброджуванні жировмісних стічних вод:

- 1 — самозброджування активного мулу;
- 2 — зброджування олеата заліза;
- 3 — зброджування олеїнової кислоти

тові води. Якщо ж у природній екосистемі, наприклад, такій, як водоймище, спостерігається низький рівень заліза та значення окислювально-відновлювального потенціалу далеко від оптимального, відбувається інгібування розкладу жиромісних складових антропогенних забруднень, що веде до евтрофізації водоймищ.

Висновки. Одержані результати свідчать про можливість застосування тривалентного заліза при анаеробній обробці стічних вод, що містять жири та жирні кислоти. Внесення заліза(III) до стічної води, що очищується, знімає гнітючий вплив жирів та жирних кислот на метаногенез за рахунок співосадження їх у нерозчинні комплексні сполуки і солі із залізом та можливої зміни окислювально-відновлювального потенціалу середовища до значення, оптимального для процесу метаногенезу. При цьому зростає кількість метаноутворювальних бактерій, підвищується метаногенна спроможність активного мулу, що сприяє повнішому розкладанню органічних речовин та підвищенню якості проведення процесу анаеробної очистки стічних вод.

Актуальним є запобігання негативній дії забрудників на компоненти природних екосистем. В даному разі можна запропонувати здійснення моніторингу стану природних водних екосистем і корекцію концентрації розчинного заліза та значення окислювально-відновлювального потенціалу до оптимального значення.

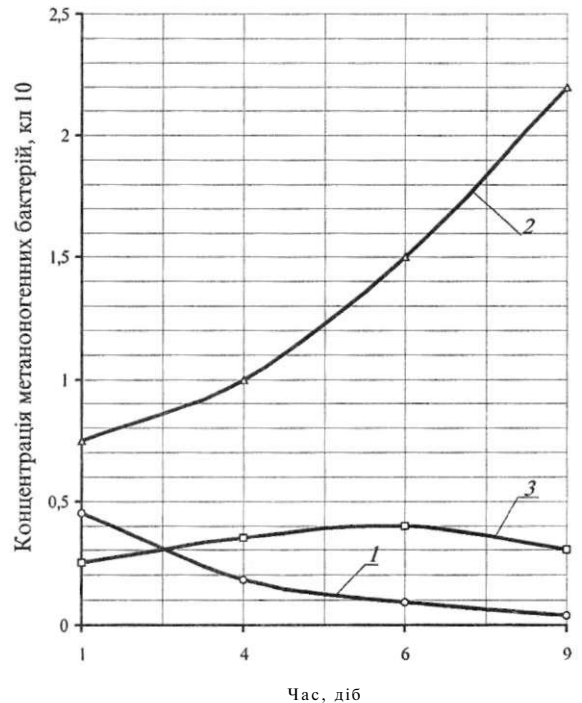


Рис. 3. Зміна концентрації метаногенних бактерій у процесі анаеробного розкладу жирних кислот:

- 1 — самозброджування активного мулу;
- 2 — зброджування олеата заліза;
- 3 — зброджування олеїнової кислоти

1. *Никитин Г. А.* Метановое брожение в биотехнологии.— Киев: Выща шк., 1990.— 204 с.
2. *Kasapgil B., Anderson G K., Ince O.* An investigation into the pretreatment of dairy waste-water prior to aerobic biological treatment // *Water Science and Technology.*— 1994.— V. 29, N 3.— P. 205—212.
3. *Карпенко В., Широких В., Стабнікова О.* Вплив солей заліза на метанове бродіння стічних вод харчових виробництв // *Тези доповідей Третьої щорічної наукової конференції НАУКМА.*— Київ: Видавництво НАУКМА, 1997.— С 108—109.
4. *Perle M., Kimchie S., Shelef G.* Dinamic modeling of the pH influence of the anaerobic degradation of dairy waste-water // *Water Research.*— 1995.— V. 29, N 6.— P. 1549—1554.
5. *Rinzema A., Boone M., Vanknipenber K., Letinga G.* Bacterial effect of long-chain fatty acids in anaerobic digestion // *Water Environment Research.*— 1994.— V. 66, N 1.— P. 40—49.
6. *Малашенко Ю. Р., Хайер Ю., Берг У, Романовская В. А.* Биология метанобразующих и метаноокисляющих микроорганизмов.— Киев: Наукова думка, 1993.— 255 с.
7. *Barredo M. S., Evison L. M.* Effect of propionat toxicity on methanogen-enriched sludge, *Methanobrevibacter smithii*, and *Methanospirillum hundatii* at different pH values // *Applied & Environmental Microbiology.*— 1991.— V. 57, N 6.— P. 1764—1769.
8. *Eilersen A. M., Henze M., Kloft L.* Effect of volatile fatty-acids and denitrification in activated-sludge // *Water Research.*— 1995.— V. 29, N 5.— P. 1259—1266.
9. *Stams A. J. M.* Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments // *Antonie van Leeuwenhoek.*— 1994.— V. 66, N 1—3.— P. 271—294.
10. *Belay N., Daniels L.* Elemental metals as electron sources for biological methane formation from CO₂. // *Antonie van Leeuwenhoek.*— 1990.— V. 57, N 1.— P. 1—7.
11. *Кузнецов С. И., Дубинина Т. А.* Методы изучения водных микроорганизмов.— М.: Наука, 1989.— 288 с.

*Karpenko V. I., Stabnikova O. V.,
Krasinko O. V., Stabnikov V. P., Saluk A. I.*

THE INFLUENCE OF FERRIC IONS ON THE METHANOGENIC TREATMENT OF FAT-CONTAINING WASTEWATER

The influence of ferric chloride on methanogenic treatment of fat-containing wastewater was studied. An addition of ferric chloride increased the biogas production rate. It was caused by diminishing of inhibition of methanogenesis by free fatty acid because they were precipitated as the ferric salts and possible change of redox potential to optimal for methanogenesis value. Production of biogas and growth of methanogenic bacteria were absent for methanogenic fermentation of the oleic acid, but ferric oleate supported the production of biogas and growth of methanogenic bacteria.

Key words: fat-containing wastewater, methanogenic fermentation, ferric salts