

**Видалення фосфату з рідинної фракції анаеробного реактору і  
застосування його як добрива**

*Показано можливість видалення фосфату з рідинної фракції анаеробного реактора міських водоочисних споруд за допомогою накопичувальної культури залізовідновлювальних бактерій при використанні гідроксиду заліза як джерела  $Fe(III)$ . Наведено результати дослідження застосування отриманого фосфат-залізовмісного осаду як фосфорного добрива.*

**Ключеві слова:** залізовідновлювальні бактерії; фосфат; залізо; анаеробний процес; фосфорне добриво

Від 10 до 50 % фосфору, що потрапляє в аеробний реактор міських водоочисних споруд, складає фосфор, що міститься в рідинній фракції анаеробного реактора, яка залишається після концентрування анаеробного мулу і повертається в аеробний реактор. Концентрація фосфору у рідинній фракції складає від 50 до 200 мг/л, а її потік становить приблизно 4 % від загального потоку стічних вод. Основною формою фосфору у рідинній фракції є фосфат. Отже, видалення фосфату з рідинної фракції може значно знизити постачання фосфору в аеробний реактор міських водоочисних споруд і тим самим знизити вміст фосфору у очищених стоках. Якщо концентрація фосфору у очищених стоках вище ГДК (3,5 мг/л), то треба застосовувати додаткове хімічне або біологічне очищення, в той час як видалення фосфату з

рідинної фракції анаеробного реактору забезпечує концентрацію фосфату в очищених стоках нижче ГДК. Крім того, видалений фосфат може знайти застосування у народному господарстві в якості добрива.

Новим методом видалення фосфату може стати використання залізівідновлювальних бактерій (ЗВБ) для відновлення Fe(III), яке додається у рідинну фракцію у вигляді дешевого гідроксиду заліза, наприклад болотної залізної руди або залізвмісної глини [1]. Утворені в анаеробних умовах іони Fe(II) осаджують фосфат у формі  $\text{FeHPO}_4$  [2].

Метою цього дослідження було видалення фосфату з рідинної фракції анаеробного реактора міських водоочисних споруд за допомогою накопичувальної культури ЗВБ з використанням гідроксиду заліза та оцінка можливості застосування отриманого продукту як фосфорного добрива.

### **Матеріали і методи**

Суспензія анаеробного мулу з масовою часткою сухих речовин 5,5 % була отримана з міських водоочисних споруд. Рідинну фракцію отримували центрифугуванням суспендованого анаеробного мулу при 3000 об/хв протягом 15 хв. Суспензію гідроксиду тривалентного заліза готували повільним додаванням NaOH концентрацією 2 моль/л до розчину  $\text{FeCl}_3$  концентрацією 250 ммоль/л. Накопичувальну культуру (НК) ЗВБ готували в анаеробній камері, що була заповнена сумішшю газів:  $\text{N}_2$ , 95 %;  $\text{H}_2$ , 2,5 %;  $\text{CO}_2$ , 2,5 % [2].

Анаеробний процес проводили у закритих гумовими пробками 120-мілілітрових пляшках (30 пляшок) при температурі 25 °C у темряві протягом

10 діб. У кожен пляшку вносили 75 мл суміші рідинної фракції, дистільованої води, суспензії гідроксиду заліза та НК. Початкова концентрація фосфату у суміші була 70 мг/л. Масові співвідношення Fe(III), що було внесено, до початкової концентрації фосфату були 2, 3 та 4 (140, 210 та 280 мг/л Fe(III) було додано). Абіотичний контроль проводився з додаванням ЗВБ, 280 мг/л Fe(III) та 15% (об/об) етанолу. Зразки відбирали шприцом. Концентрація фосфату та Fe(II) вимірювалася кожні дві доби.

Концентрацію загального і розчиненого Fe(II) визначали фенантроліновим методом [3], концентрацію розчиненого фосфату – колометричним методом за інтенсивністю жовтого забарвлення розчину, зумовленого утворенням ванадіймолібденфосфорної кислоти, на спектрофотометрі UV-1201V (Shimadzu Corporation, Japan ) при 510 нм [3].

Водний шпінат (*Ipomoea aquatica*) було обрано для дослідження впливу фосфат-залізовмісного осаду (ФЗО) на ріст рослин в бідному за поживними елементами ґрунті (пісчаний суглінок). В якості контролів використовували ґрунт (К), ґрунт з додаванням азотного (N) добрива (К1) та ґрунт з додаванням фосфорного (P) добрива (К2). В якості азотного добрива застосовували сульфат амонію,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,46 г/кг ґрунту; в якості фосфорного добрива -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , який задавали у кількості, що відповідала кількості фосфору у експерименті з ФЗО. В експерименті додавали ФЗО щоб забезпечити вміст фосфору 0,0475г P/кг ґрунту та  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , у тій ж кількості, що у К1 (співвідношення N:P = 2:1). По закінченню вирощування вимірювали довжину

наземної частини рослин. Суху масу визначали після висушування рослин при 60 °С протягом 48 годин.

### **Результати та їх обговорення**

Анаеробний мул міських водоочисних споруд слугував інокулятом для отримання накопичувальної культури ЗВБ. Характеристика анаеробного мулу була слідуючою: волога,  $94,5 \pm 1,4\%$ ; летучі речовини,  $64,7 \pm 0,2\%$  від загальних сухих речовин (ЗСР); загальне залізо,  $24,6 \pm 0,9$  мг/г ЗСР; рН,  $8,3 \pm 0,1$ . Високий вміст заліза в анаеробному мулі обумовлював присутність ЗВБ у мікробному консорціумі. Отримання анаеробної НК культури ЗВБ проводили як було описано раніше [2]. Кінцева концентрація  $\text{Fe}^{2+}$  в НК була 345 мг/л, що становило 88% від  $\text{Fe(III)}$ , що було внесено. Концентрація ЗВБ у НК зростала протягом 10 діб культивування від  $10^3$  колонійутворюючих одиниць (КУО)/мл на початку процесу до  $10^7$  КУО/мл та  $10^8$  КУО/мл після 7 та 10 діб культивування відповідно.

НК була використана як джерело ЗВБ для відновлення  $\text{Fe(III)}$  в експерименті по видаленню фосфату. Початкова концентрація загального  $\text{Fe(II)}$  була  $50 \pm 4$  мг/л для всіх зразків. Вона не змінювалася у контролі без додавання  $\text{Fe(III)}$  і в абіотичному контролі протягом 10 діб, але зростала в експериментах з внесенням  $\text{Fe(III)}$  (Рис. 1). Концентрації  $\text{Fe(II)}$  після 10 діб інкубації були 189, 255 та 319 мг/л в експериментах з масовим співвідношенням  $\text{Fe(III)}$  до початкового фосфату 2, 3 та 4 відповідно. Процент відновленого  $\text{Fe(III)}$  складав 96 - 99% від внесеного  $\text{Fe(III)}$ . Концентрація  $\text{PO}_4^{3-}$  у контролі зростала від 70 до 92 мг/л (Рис. 2). Можливо це було обумовлено

лізисом мікробної біомаси з анаеробного реактору та звільненням фосфату з органічних речовин. Концентрація  $\text{PO}_4^{3-}$  не змінювалася в абіотичному контролі та складала 72 мг/л на десяту добу. Додавання гідроксиду заліза та НК ЗВБ до рідинної фракції викликало мікробне відновлення  $\text{Fe(III)}$  та утворення іонів  $\text{Fe(II)}$ , які осаджували фосфат. Кінцева концентрація фосфату зменшувалася від 70 до 29 мг/л, 14 мг/л та 1 мг/л в експериментах з масовим співвідношенням внесеного  $\text{Fe(III)}$  до початкового  $\text{PO}_4^{3-}$  2, 3 та 4 відповідно. Середні швидкості видалення фосфату, що було розраховано для 10 діб процесу, були 4,2, 5,5 та 17,0 мг  $\text{PO}_4^{3-}/\text{л} \times \text{добу}$  для експериментів з масовим співвідношенням  $\text{Fe(III)}$  до початкового фосфату 2, 3 та 4 відповідно. рН було на рівні від 8,1 до 7,2 протягом усіх 10 діб культивування у контролі та експериментах. Незважаючи на високу концентрацію  $\text{Fe(II)}$  (близько 50 мг/л) у рідинній фракції, фосфат не осаджувався у контролі. Можливо це обумовлено утворенням хелатів  $\text{Fe(II)}$  з органічними кислотами, які присутні у рідинній фракції, та нездатністю цих хелатів  $\text{Fe(II)}$  преципітувати фосфат.

Оптимальним масовим співвідношенням внесеного  $\text{Fe(III)}$  до початкового  $\text{PO}_4^{3-}$  в рідинній фракції було 4. Масовим співвідношенням видаленого P до утвореного  $\text{Fe(II)}$  було 0,17 г P/г  $\text{Fe(II)}$ . Подібне співвідношення, 0,22 г P/г Fe, було знайдено для хімічної преципітації фосфору  $\text{Fe(III)}$  на водоочисних спорудах [4].

Якість ФЗО як фосфорного добрива перевірялася при вирощуванні водного шпінату. Довжина та суха вага наземної частини рослин при додаванні ФЗО як фосфорного добрива до ґрунту, що містив азотне добриво (Е),

збільшувалася в 2,1 та 5 разів порівнянно з ґрунтом, що містив лише азотне добриво (К1) (Таблиця та Рис. 3).

### Висновки

1. Показана можливість видалення фосфату з рідинної фракції анаеробного реактору міських водоочисних споруд за допомогою залізовідновлювальних бактерій та гідроксиду заліза як джерела Fe(III).

2. Отриманий фосфат-залізовмісний осад може бути використований як фосфорне добриво у сільському господарстві.

Таблиця. Вплив внесення у ґрунт ФОЗ на ріст водного шпінату

Параметри наземної частини	К	К1 (з N)	К2 (з P)	Е
Довжина, см	19,2±0,5	16,2±0,8	11,6±1,3	33,6±3,7
Суха маса, г	0,32±0,03	0,23±0,01	0,16±0,02	1,17±0,27

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Иванов В.Н., Стабникова Е.В., Стабников В.П., Ким И.С., Зубер А.* Влияние железосодержащих соединений на обработку жиросодержащих сточных вод // Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – т. 38, № 3. – С. 255 – 258.

2. *Стабников В.Н., Тэй С. Т.-Л., Тэй Д.-Х., Иванов В.Н.* Влияние гидроокиси железа на удаление фосфата при анаэробном сбраживании активного ила // Прикладная биохимия и микробиология. – 2004. – т. 40, № 4. – С. 442 – 447.

3. *American Public Health Association.* (1998). Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (1998): 20<sup>th</sup> edn, American Public Health Association. – Washington DC, USA.

4. Luedecke D., Hermanowicz S.W., Jenkins D. Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification // Water Science and Technology. – 1989. – v. 21, № 4 – 5. – P. 325 – 337.

*Надійшла до редакції*

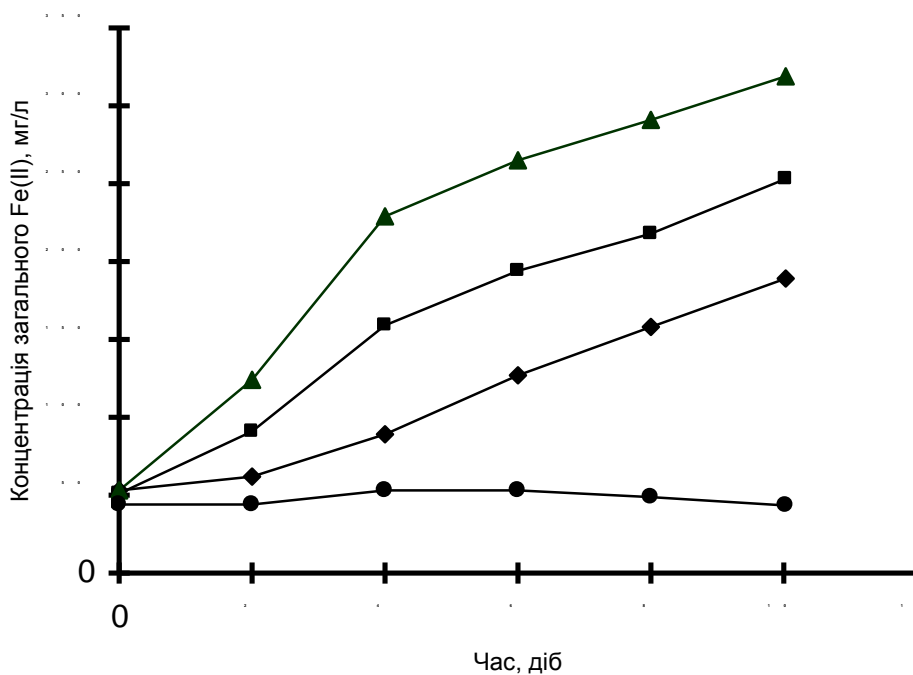


Рис. 1. Зміна концентрації загального Fe(II) протягом експериментів з різним масовим співвідношенням внесеного Fe(III) до початкового фосфату: 0 (●), 2 (◆), 3 (■) та 4 (▲).

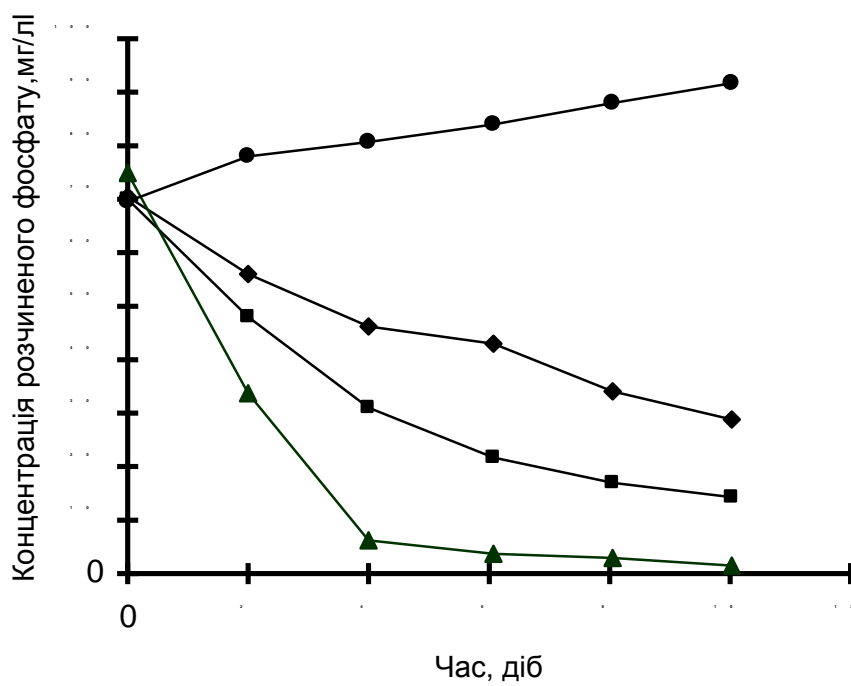


Рис. 2. Зміна концентрації фосфату протягом експерименту з різним масовим співвідношенням внесеного Fe(III) до початкового фосфату: 0 (●), 2 (◆), 3 (■) та 4 (▲).





Рис. 3. Ріст водного шпінату у контролі (К); у контролі з додаванням азотного добрива (К1); у контролі з додаванням фосфорного добрива (К2) та експерименті (Е) з внесенням азотного добрива та ФОЗ як джерела фосфору.

**Production of phosphate – iron precipitate from liquid fraction of anaerobic reactor by iron-reducing bacteria and its application as fertilizer**

**Stabnikov V., Reshetnyak L.**

The possibility of phosphate removal from liquid fraction from anaerobic reactor of municipal wastewater treatment plant by enrichment culture of iron-reducing bacteria with the ferric hydroxide addition was shown. The results of produced phosphate - iron precipitate application as phosphorous fertilizer were presented.