

О.В. Колесова, Г.В. Леонтьева, В.В. Вольхин

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ЭКСТРАКЦИЯ ЛИПИДОВ ИЗ СОСТАВА АКТИВНОГО ИЛА ПОСЛЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Исследована экстракция липидов из активного ила, являющегося отходом микробиологической очистки сточных вод. В качестве экстрагентов испытаны хлороформ, гексан, ацетон и смеси гексан – ацетон и гексан – этанол. Лучшие результаты достигнуты при использовании гексана и смеси гексан – этанол. Определены условия осуществления процесса экстракции. Рассмотрены возможные пути утилизации остаточного ила после экстракции липидов.

Активный ил – сложная микробиологическая система. Множество микроорганизмов, составляющих активный ил биологического очистного сооружения, поглощает загрязняющие вещества из сточных вод преимущественно внутрь клеток, где они под воздействием ферментов подвергаются биохимическим превращениям [1]. Значительная часть активного ила, как избыточного продукта, вывозится с очистных сооружений и становится отходом производства. При переработке каждых 1000 м³ сточных вод образуется 250–300 л обезвоженного ила (80 % влажности) [2]. В мировом масштабе ежегодный прирост активного ила достигает нескольких десятков миллионов тонн (в расчете на массу абсолютно сухого вещества) [3].

Если отходы активного ила не использовать для полезных целей, то они попадают на отвальные поля и представляют угрозу для окружающей среды. Проблемы переработки активного ила заключаются в его высокой влажности, возможном накоплении в своем составе ионов тяжелых металлов, в присутствии патогенных организмов и выделении дурно пахнущих веществ. Многочисленные попытки утилизации активного ила наталкиваются на большие материальные затраты, и более рациональным становится направление комплексной переработки отходов ила, с получением биодизеля, биогаза, удобрения, различных химических продуктов [3–5]. При этом в качестве перспективного про-

дукта комплексной переработки отходов ила рассматривается биодизель, который можно получать экстракцией липидов из состава ила [3–7]. Однако экстракция липидов из отходов активного ила находится на стадии исследований и результаты выделения липидов в значительной мере определяются типом использованного экстрагента и, по-видимому, зависят от состояния используемого ила. В мировой практике распространено использование экстрагентов – смесей, содержащих метанол [3, 7–8]. Однако метанол является высокотоксичным веществом и его замена другими экстрагентами представляется вполне оправданной задачей.

В данной работе проведен поиск других экстрагентов липидов взамен метанола и определены возможные режимы их использования. В качестве объекта исследования выбран активный ил, являющийся отходом биологических сооружений ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». В работе также решалась задача анализа состава липидов ила по содержанию в нем жирных кислот, являющихся основой для получения биодизеля.

Методики исследования. Активный ил, полученный с биологических очистных сооружений ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», содержал около 88 % воды. В качестве экстрагентов липидов были выбраны гексан, ацетон, хлороформ, этанол и некоторые их смеси. При экстракции смесь активного ила и экстрагента помещали в герметично закрытую стеклянную коническую колбу и устанавливали на качалку при скорости вращения привода 180 об/мин и температуре 26 °С, продолжительность операции экстракции 40 мин. Разделение твердой и жидкой фаз осуществляли методом фильтрации.

Идентификацию и количественное определение жирных кислот в составе экстрагированных липидов проводили методом газовой хроматографии. Анализ выполняли на газовом хроматографе «Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с капиллярной колонкой HP FFAP 50 м×0,32 мм×0,5 мкм и пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий. В качестве анализируемой пробы был взят раствор метиловых эфиров жирных кислот в гексане. Использовали стандарты метиловых эфиров жирных кислот. При количественном анализе применяли метод внутренней нормализации, принимая площадь пиков всех компонентов испытуемой пробы за 100 %. Площадь пиков рассчитывается автоматически с помощью интегратора, встроенного в прибор.

Для количественного определения общего содержания липидов в растворах после экстракции использовали метод ИК-фурье-спектро-

скопии [10]. Запись спектров осуществляли с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 380 (компания ThermoScientific, США). Анализ проводился по интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям группы $-C=O$ жирных кислот. Калибровочные зависимости были построены на основе пальмитиновой и стеариновой кислот, а также их сочетания в разных пропорциях в программе TQ Analyst™. Методика апробирована по сумме экстрагированных жирных кислот.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Если исходить из литературных данных [10, 11], то общее содержание липидов в активном иле клетки колеблется в пределах 24,0–36,8 % по массе (абсолютно сухого вещества) или средний показатель 30,5 %. На основе литературных данных [3, 9] можно также представить состав липидов активного ила по содержанию жирных кислот. Результаты наиболее детального анализа содержания жирных кислот в липидах активного ила по данным газовой хроматографии метиловых эфиров жирных кислот [3] представлены на рис. 1. Символ $C_n:m$ означает: C_n – число атомов углерода, m – число двойных связей в молекуле жирной кислоты.

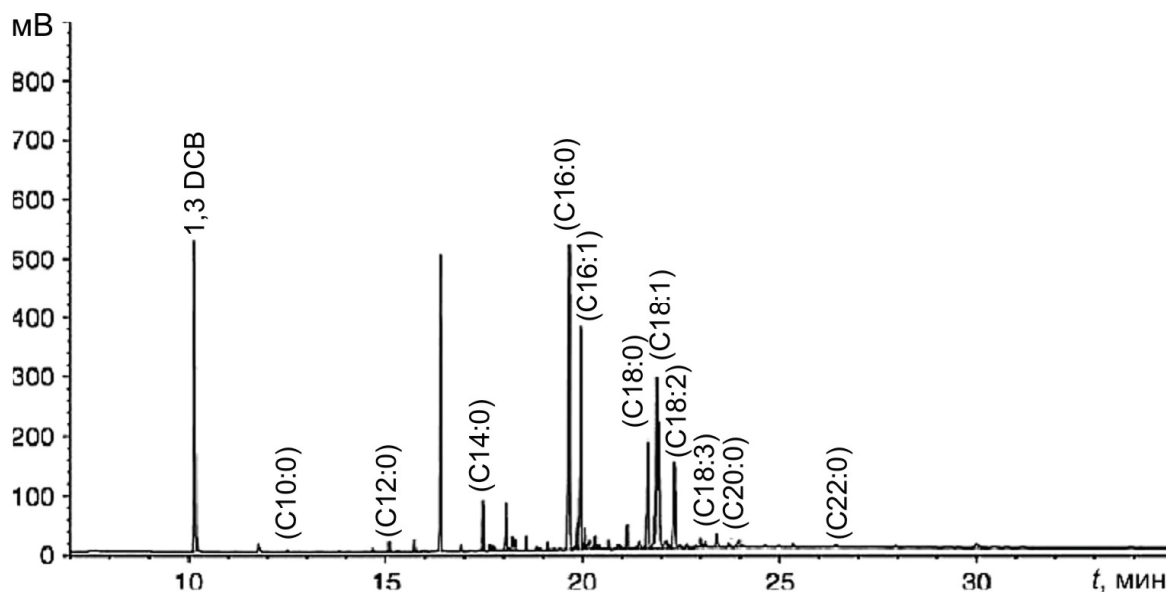


Рис. 1. Газовая хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот в составе липидов активного ила [3]

На основе результатов газовой хроматографии вычисляли содержание индивидуальных жирных кислот в липидах как долю в общем количестве кислот. Судя по данным [3, 9], в составе липидов разных образцов активного ила обнаружено до 16 жирных кислот. Но существенный вклад в этот состав вносят пять жирных кислот: пальмитиновая

(C16:0) – от 35 до 36 %, олеиновая кислоты (C18:1) – от 24 до 29 %, пальмитолеиновая (C16:1) – от 19 до 27 %, стеариновая (C18:0) – от 13 до 24 % и линолевая (C18:2) – от 3 до 7 %. Состав жирных кислот активного ила схож с таковым для растительных масел, что позволяет использовать липиды активного ила в качестве сырья для получения биодизеля.

Результаты анализа содержания пяти основных жирных кислот в составе активного ила – продукта очистных сооружений ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (образец ПНОС) – представлены на рис. 2. Индивидуально для идентифицированных жирных кислот определено отношение $a_{ж.к}/a_{общ}$, где $a_{ж.к}$ – количество индивидуальной жирной кислоты, $a_{общ}$ – общее количество жирных кислот (в молях).

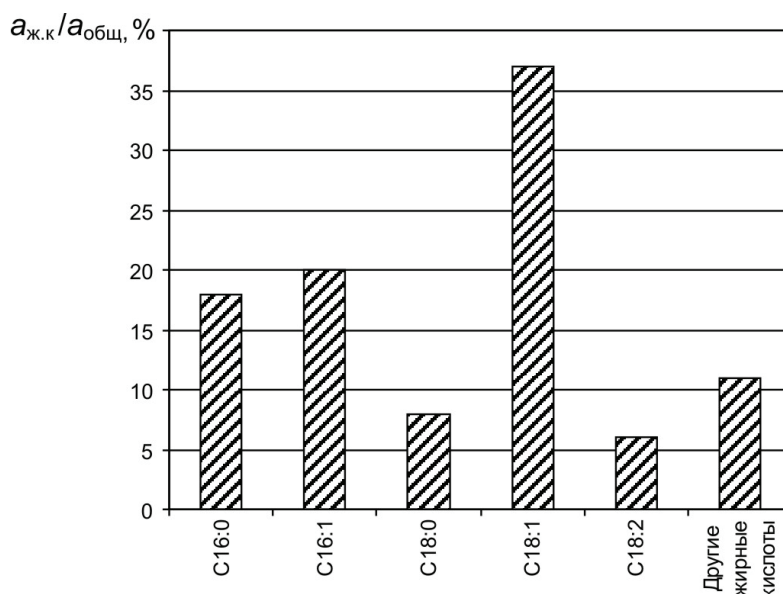


Рис. 2. Содержание жирных кислот в составе липидов активного ила (образец ПНОС)

Содержание основных жирных кислот в составе липидов активного ила (образец ПНОС) по порядку величины соответствует тем данным, которые приведены в литературных источниках [3, 9]. Вместе с тем доминирующей в образцах ПНОС становится олеиновая кислота вместо пальмитиновой [3]. Ее содержание возросло до 37 %. Пониженным оказалось содержание стеариновой кислоты: 8 % – образец ПНОС и 13 % – образец по данным [3]. Судя по составу, липиды, содержащиеся в образце ПНОС, могут быть использованы как сырье для производства биодизеля.

Результаты испытания разных растворителей при экстракции липидов из состава активного ила (образец ПНОС) приведен на рис. 3.

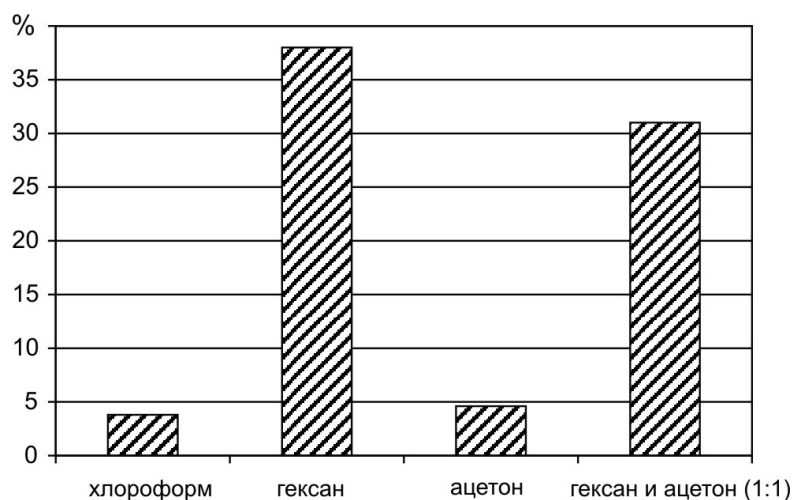


Рис. 3. Экстрагируемость сопоставление растворителей при экстракции липидов из образца активного ила (ПНОС)

Наиболее эффективными экстрагентами липидов по результатам данного эксперимента оказались гексан и смесь гексана и ацетона (1:1). Однако общий выход липидов при экстракции не превышает 38 %, что представляется недостаточным, и исследование было продолжено. Из числа исследованных экстрагентов в последующей работе был использован гексан.

Было сделано предположение, что поскольку гексан плохо смешивается с водой, то влага, содержащаяся в активном иле, затрудняет контакты гексана с липидами. В то же время проводить дальнейшее обезвоживание активного ила экономически нецелесообразно. В связи с этим была поставлена задача провести экстракцию липидов из активного ила с использованием двух экстрагентов – этанола и гексана. Этанол легко смешивается с водой и растворяет липиды, что должно благоприятно сказываться на экстракции липидов.

Результаты проведенного эксперимента (рис. 4) подтвердили, что этанол повышает экстракцию липидов из активного ила. При этом одинаковые результаты получены как при использовании смеси этанол – гексан (1:6 по объему), так и при последовательной экстракции спиртом и гексаном. Выход липидов повышается с 38 до 53 %. Однако двукратная и трехкратная экстракция липидов не привела к существенному повышению выхода липидов, и поэтому повторение операций на одном и том же образце активного ила признано экономически не целесообразным.

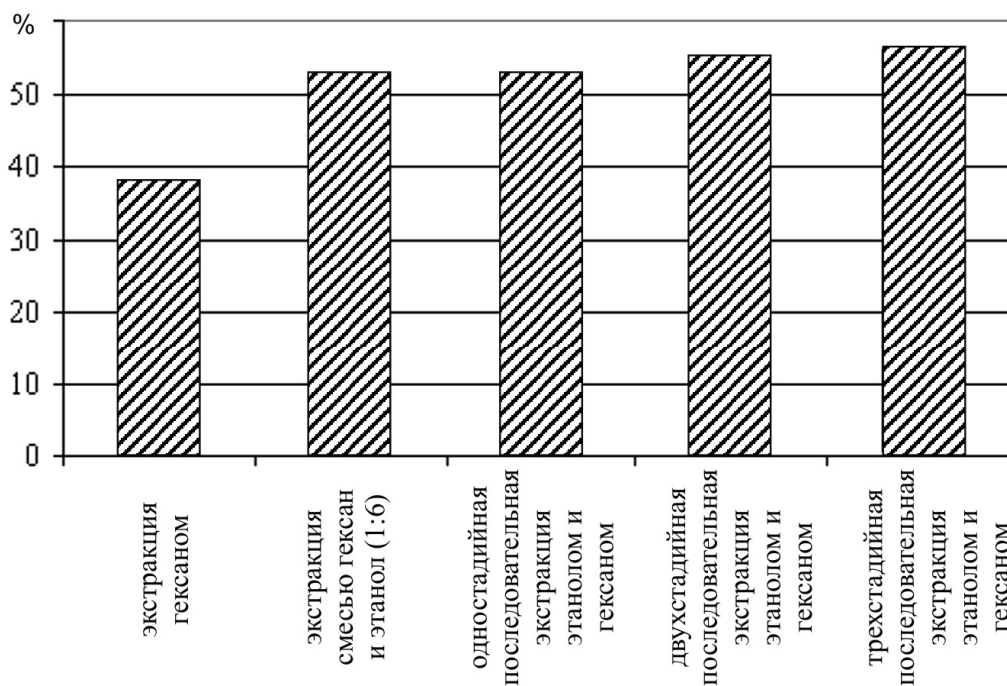


Рис. 4. Экстрагируемость экстрагенов при различных методиках экстракции липидов из активного ила

Экстракция липидов из активного ила с использованием смеси этанол – гексан (1:6 по объему) проведена при разных температурах: 17, 27 и 37 °С. Выход липидов составил 28, 53 и 60 %, соответственно. Дальнейшее повышение температуры экстракции без использования специальной аппаратуры может привести к потере растворителей. Таким образом, повышение температуры при экстракции благоприятно сказывается на повышении выхода липидов. В итоге проведенного исследования достигнут выход липидов при экстракции, равный 60 %. Однако много ценных компонентов еще остается в составе остаточного ила. Поэтому экстракцию липидов можно рассматривать как стадию в комплексной переработке активного ила. Поскольку экстракция липидов приводит к устранению запаха, расширяются возможности для выбора путей дальнейшей переработки остаточного ила.

Можно назвать следующие области применения остаточного ила [4, 5]:

- 1) энергетика: получение биогаза; получение топливных брикетов (смешивание с опилками в соотношении 1:4);
- 2) сельское хозяйство: удобрение (благодаря достаточному количеству азота, что благоприятно влияет на свойства почв);
- 3) строительство дорог: использование в качестве пластификатора для дорожного покрытия;

4) бытовая химия: получение глицерина и лецитина и дальнейшее их использование в качестве сырья для бытовой химии.

Таким образом, для экстракции липидов из активного ила можно использовать этанол в смеси с гексаном. При этом выход липидов составляет до 60 % от их количества в исходном иле. Остаточный ил можно утилизировать путем его использования в ряде технологий, что позволяет рассчитывать на безотходную переработку активного ила, образующегося при микробиологической очистке сточных вод.

Список литературы

1. Кузнецов А.Е., Гразова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. – М.: Мир, 2004. – С. 163–182.
2. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М.: Акварос, 2003. – С. 106.
3. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludge / A. Mondala [et al.] // *Bioresour Technology*. – 2009. – Vol. 100. – P. 1203–1210.
4. Fuels and chemicals from sewage sludge: The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge / G.B. David [et al.] // *FUEL*. – 1992. – Vol. 71. – P. 1283–1289.
5. Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety / Yu. Tian [et al.] // *Bioresour Technology*. – 2011. – Vol. 102. – P. 2053–2061.
6. Huynh L.-H., Kasini N.S., Jn Yi-H. Extraction and analysis a neutral lipids from activated sludge with and without sub-critical water pre-treatment// *Bioresour Technology*. – 2010. – Vol. 101. – P. 8891–8896.
7. Siddiquee M.N., Siddiquee, Rohani S. Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review// *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15. – P. 1067–1072.
8. Biodiesel production from rise bran oil and supercritical methanol / N.S. Kasim [et al.] // *Bioresour. Technol.* – 2009. – Vol. 100. – P. 2399 – 2403.
9. Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel / S. Dufreche [et al.] // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2007. Vol. 84. – P. 181–187.
10. Kargbo D.M. Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges//*Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – P. 2791–2794.
11. Активный ил // Википедия. – URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

Получено 2.06.2011