

Регенерация активного ила и методы ее контроля

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет, кафедра биотехнологии,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила в редакцию: 20.03.2023 г., после доработки: 29.04.2023; принята в печать: 10.05.2023.

Аннотация – Проведен анализ проблемы регенерации активного ила при аэробной биологической очистке сточных вод. Отмечено, что процесс естественной и искусственной регенерации ила становится одной из ключевых стадий работы очистных сооружений в условиях возрастающего антропогенного воздействия на водную среду. На активный ил возлагаются задачи не только удаления из сточных вод биогенных элементов, но и изъятия, окисления и детоксикации балластных, ингибирующих и токсичных веществ. Этому способствует свойство ила накапливать в больших количествах не разлагаемые, трудно разлагаемые и токсичные органические и неорганические загрязнители. Это приводит к вспуханию, снижению метаболической и физиологической активности ила, ухудшает качество очистки сточных вод, создает проблемы по утилизации избыточного ила, загрязненного опасными веществами, а также требует обязательной его регенерации при возврате в очистные сооружения. Существующая система контроля регенерации активного ила, основанная на анализе его окислительной мощности по показателю БПК_п, не позволяет оперативно контролировать состояние ила в процессе очистки сточных вод и его регенерации. Цель работы – анализ процесса регенерации активного ила и выбор эффективных методов ее контроля. В работе предложена система методов контроля состояния ила, включающая анализ седиментационных, адсорбционных свойств; редуцтазной активности, а также силы поверхностного натяжения, индекса токсичности надосадочной жидкости при регенерации ила. Проведенное исследование показало, что наиболее чувствительными показателями степени регенерации активного ила являются его адсорбционная емкость и редуцтазная активность клеток. Длительность и трудоемкость анализа ила оптико-редуцтазным методом на порядок ниже, чем у метода сорбции, что позволяет его использовать для оперативного контроля состояния ила в процессе очистки сточных вод и его регенерации. Обнаруженный эффект солубилизации неокисляемых загрязнителей ила и их сброс в водную среду в мицеллярной форме расширяет представления о механизме регенерации активного ила. Показано, что процесс его восстановления включает 2 стадии: доокисление трудноразрушаемых веществ кислородом воздуха в условиях голодания ила, а также синтез и выделение биоПАВ, очищающих поверхность ила от неразрушаемых соединений. Двухстадийный характер изменения индекса токсичности надосадочной жидкости при регенерации ила позволяет определить долю связанных с активным илом окисляемых и неокисляемых загрязнителей.

Ключевые слова: биологическая очистка, сточные воды, активный ил, регенерация, механизмы, методы контроля, седиментация, адсорбция, редуцтазная активность, индекс токсичности, биотестирование.

Regeneration of activated sludge and methods of its control

Arkadiy V. Ignatenko ✉

Belarusian State Technological University, Department of Biotechnology, Minsk,
Republic of Belarus, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Received: March 20, 2023, Revised: April 29, 2023; Accepted: May 10, 2023

Abstract – The analysis of the problem of regeneration of activated sludge during aerobic biological wastewater treatment is carried out, it is noted that the process of natural and artificial sludge regeneration becomes one of the key stages of wastewater treatment plants in conditions of increasing anthropogenic impact on the aquatic environment. New tasks are assigned to the active sludge for removal not only biogenic elements but also pollutions of wastewater with ballast, inhibitory and toxic substances, their oxidation and detoxification. This is facilitated by the property of sludge to accumulate in large quantities non-degradable, difficult to decompose and toxic organic and inorganic pollutants. This leads to swelling, a decrease in the metabolic and physiological activity of sludge, worsens the quality of wastewater treatment, creates problems for the disposal of excess sludge contaminated with hazardous substances, and also requires mandatory regeneration of sludge when it is returned to treatment plants. The existing system for monitoring the regeneration of activated sludge is based on an characterizing the oxidative capacity of sludge according to the indicators of BOD_5 , and does not allow for operational monitoring of its condition during wastewater treatment and sludge regeneration. The purpose of the work is to analyze the process of regeneration of activated sludge and the choice of effective methods of its control. It is proposed a system of methods for monitoring sludge condition, including analysis of sedimentation, adsorption properties; reductase activity, as well as surface tension strength, the index of toxicity of the filler fluid during sludge regeneration. The study showed that the most sensitive indicators of the degree of regeneration of activated sludge are its adsorption capacity and cell reductase activity. The duration and complexity of the analysis of sludge by the optical-reductase method is an order of magnitude lower than that of the sorption method, which allows it to be used for operational monitoring of the state of sludge during wastewater treatment and its regeneration. The discovered effect of solubilization of non-oxidizable sludge pollutants and their discharge into the aquatic environment in micellar form expands the understanding of the mechanism of regeneration of activated sludge. It is shown that it includes 2 stages: additional oxidation of hard-to-destroy substances with oxygen in the air under conditions of silt starvation, as well as synthesis and isolation of biosurfactants that clean the surface of sludge from non-destructible compounds. The two-stage nature of the change in the toxicity index of the filler fluid during sludge regeneration makes it possible to determine the proportion of oxidizable and non-oxidizable pollutants associated with activated sludge.

Keywords: biological treatment, wastewater, activated sludge, regeneration, mechanisms, methods of control, sedimentation, adsorption, reductase activity, toxicity index, biotesting.

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая очистка сточных вод с помощью микроорганизмов активного ила – одна из широко распространенных и многотонажных экологических биотехнологий, используемых человечеством уже более 100 лет [1–7].

Она предназначена в первую очередь для очистки коммунально-бытовых сточных вод от биогенных элементов и легко разрушаемых органических и неорганических веществ, но применяется также и для очистки смешанных хозяйственно-бытовых и производственных вод с соотношением: 66–60% бытовых и 33–40% промышленных сточных вод [5].

При биодеградации легко окисляемых загрязнителей бытовых сточных вод активный ил аэротенков наращивает свою биомассу с 2–3 г/л до 4–8 г/л, часть из которой повторно применяется для очистки сточных вод, а избыточная часть направляется на обезвоживание, утилизацию или используется для получения органоминеральных удобрений, биогаза и др. [1, 8].

Биодеструкция загрязнителей сточных вод микроорганизмами активного ила является сложным процессом, который проводится в аэробных условиях и включает ряд стадий, рассмотренных в [5, 9–12]. Среди них можно выделить стадию естественной регенерации ила путем «выедания» первичной популяции микроорганизмов (редуцентов) вторичными потребителями (консументами 1-го порядка) для омолаживания ила и поддержания его активности. Она может также сопровождаться изменением биологического состава активного ила и заменой его высокочувствительных клеток на устойчивые к загрязнителям формы микроорганизмов.

Смешивание хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, содержащих большое разнообразие токсичных, ингибирующих, балластных веществ и ксенобиотиков приводит к подавлению жизнедеятельности основной массы его микроорганизмов, снижению их метаболической и физиологической активности. Это ведет к вспуханию ила, вызванному недостатком кислорода и увеличением содержания нитчатых, гелеобразующих форм бактерий с повышенной устойчивостью к токсичным и трудно разрушаемым веществам.

Все это требует наряду с естественной регенерацией циркулирующего активного ила, снизившего свою активность, проведение его искусственной регенерации кислородом воздуха. Сущность системы искусственной регенерации активного ила заключается в окислении адсорбированных на нем сложно разрушаемых органических и неорганических соединений и восстановлении его окислительных свойств и сорбционной способности.

В условиях увеличения антропогенной нагрузки на окружающую среду, усложнения состава сточных вод и присутствия в них токсичных веществ регенерация ила становится одной из ключевых стадий работы очистных сооружений. В процессе водоочистки от 25 до 75% ила, удаляемого из вторичных отстойников, направляется в регенератор, и после восстановления его свойств повторно используется при биологической очистке сточных вод [4, 5].

О необходимости регенерации активного ила судят по биохимическому потреблению O_2 , которое определяют по БПК_п за 20 сут. [13], а также содержанию химически окисляемых веществ (ХПК) в сточных водах [14].

В соответствии со СНиП 2.04.03.-85 [15] регенерацию ила обычно проводят при БПК_п очищаемых сточных вод 150 мг $O_2/дм^3$ и более, а также при наличии в них токсичных и трудноразлагаемых веществ, на что указывает значение

показателя БПК_п/ХПК 0,5 и ниже. Регенерация требует увеличения времени пребывания ила в системе до 8–18 ч и более в зависимости от соотношений величин БПК_п/ХПК, в то время как обычное время нахождения ила в аэротенке 2–6 ч [4].

Регенерация ила кислородом воздуха, как правило, проводится в первой секции 4-х коридорного аэротенка до подачи сточных вод, так и вне его. В последнем случае это позволяет устранить циркуляцию неразрушаемых токсичных веществ в аэротенке.

Процессы регенерации активного ила относительно слабо изучены по сравнению с другими стадиями очистки сточных вод. Считается, что основной процесс при восстановлении активности ила связан с доокислением веществ, сорбированных на его поверхности. Вместе с тем, по мере голодания и старения ила, клетки обладают способностью менять соотношение показателя площади поверхности / объем за счет объединения и распада групп клеток с образованием крупных (50–200 мкм) и мелких (10–20 мкм) ассоциатов [4, 5]. В ассоциированном состоянии клетки лучше защищены межклеточным веществом от токсичных соединений, легче седиментируются при отстаивании, а также лучше выживают за счет использования погибающих клеток. Однако при этом ухудшаются массообменные процессы ила с окружающей средой, уменьшается доступ кислорода и затрудняется отведение метаболитов, снижается скорость окисления загрязнений, падает относительная численность живых и активных клеток.

Оперативный контроль за эффективностью регенерации активного ила, как правило, не проводится ввиду высокой длительности и трудоемкости анализа общего содержания и состава загрязнителей сточных вод, а также отсутствия быстрых методов оценки состояния активного ила.

Цель работы – анализ процесса регенерации нормального активного ила и выбор эффективных методов ее контроля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использовали образцы активного ила, отобранные из илоприемника Минской очистной станции МОС-1, с влажностью 99%.

В качестве вещества для контроля остаточных сорбционных свойств активного ила служил хлорид железа б-водный (ч.д.а) и приготовленные из него водные растворы в диапазоне концентраций железа 10^{-3} – 10^{-5} М, которое определяли с помощью сульфосалициловой кислоты (ч) [16].

При оценке максимальной сорбционной емкости ила по железу его обрабатывали этилендиамин N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевой солью (ЭДТА), х.ч. в концентрации 10^{-4} М.

Для определения редуктазной активности клеток использовали редокс-краситель метиленовый синий (ч.д.а) в концентрации 0,001%.

В качестве тест-объекта для определения токсичности среды служила 3-х суточная культура клеток микроводоросли *E. gracilis* [12].

В работе использовали: спектрофотометр Specord M-40 (Analytik Jena AG, Германия), микровизор Levenhuk DTX 500 LCD (Германия), центрифугу Hettich модель EBA-2 (Hettich, Германия), СВЧ-печь Samsung CE935GR; аналитические весы Sartorius CPA225D (Sartorius AG, Германия), аквадистиллятор ДЭ-10М (ЭМО, РФ), дозаторы Thermo Scientific Finnpiette F1 фиксированного объема с наконечниками (Thermo Fisher Scientific, Финляндия), фильтрационное устройство SWINNEX-47 MILLIPORE и мембранные фильтры капроновые микропористые «ХИЙУ КАЛУР» (Эстония) с диаметром микропор 0,2 мкм; аквариумный скалярый AC-500 (Resun, Китай); перистальтический насос дозатор ЮНАП YZ 15 (Doza+, РФ) для отбора проб. Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH 211 (Hanna Instruments, Германия). Влажность и сухую биомассу активного ила определяли методом высушивания образцов до постоянной массы и взвешивания [17].

Устройство для обработки и анализа активного ила при его регенерации. Для изучения регенерации ила в лабораторных условиях использовали устройство, схема которого представлена на рис. 1.

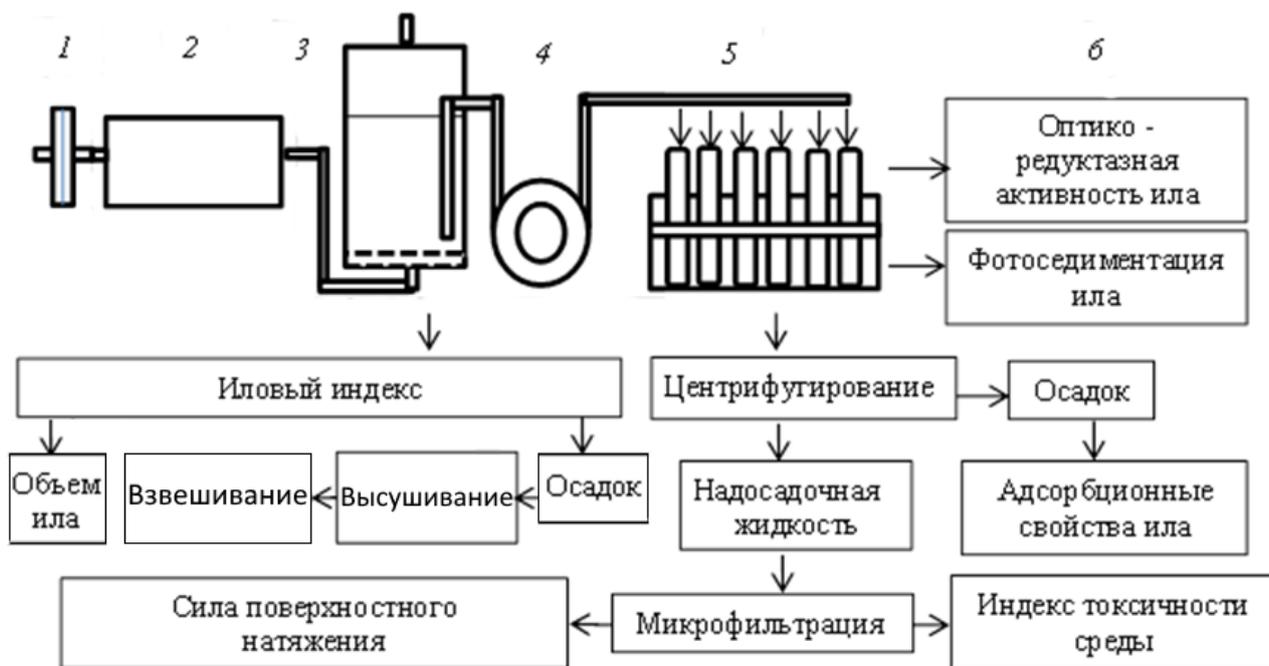


Рис. 1. Система регенерации активного ила в модельных условиях: 1 – воздушный фильтр; 2 – компрессор; 3 – устройство для барботирования воздуха; 4 – перистальтический насос; 5 – отбор фракций; 6 – система методов контроля регенерированного ила.

Fig. 1. System of active sludge regeneration and its control in model conditions: 1 – air filter; 2 – air compressor; 3 – apparatus of sludge regeneration by air treatment; 4 – peristaltic pump; 5 – selection of samples; 6 – system of methods for active sludge control.

Оно включает: микробный воздушный фильтр; скалярый; склянку Дрекселя объемом 300 мл с вставленным пористым стеклянным фильтром; перистальтический насос, штатив с 10 мл центрифужными пробирками для отбора проб; центрифугу и микрофильтрационный блок для надосадочной жидкости, измерители седиментационных, адсорбционных свойств ила и его редуцтазной активности опико-редуцтазным методом, а также измерители

показателей водной среды: поверхностного натяжения, индекса токсичности, рН и др. Скорость подачи воздуха составила 1,2 л/мин.

Пробы ила объемом 10 мл периодически отбирали через каждый час в течение 6 ч регенерации и использовали для определения его седиментационных; адсорбционных свойств; редуцтазной активности, а также для контроля силы поверхностного натяжения и индекса токсичности надосадочной жидкости.

Определение илового индекса. Иловый индекс при регенерации ила определяли его отстаиванием в течение 30 мин и рассчитывали по формуле [4]:

$$I = V/m, \quad (1)$$

где I – иловый индекс, см³/г, V – объем осадка, см³, m – масса сухого осадка, г.

Определение скорости седиментации частиц [18, 19]. За седиментацией частиц активного ила следили в кювете спектрофотометра методом фотоседиментации по изменению оптической плотности $D_{\text{сед}}$ при $\lambda = 600$ нм. Для устранения влияния накапливаемого осадка на показания спектрофотометра нижнюю часть рабочей и контрольной спектрофотометрических кювет заклеивали 1 см полоской непрозрачной ленты.

Скорость осаждения частиц ($U_{\text{сед}}$) определяли по изменению оптической плотности среды (D_{600}) от времени с помощью программы Microsoft Excel или по тангенсу угла наклона касательной в каждой точке седиментационной кривой:

$$U_{\text{сед}} = d(D/D_0)/dt \quad (2)$$

Размер частиц активного ила находили по скорости их седиментации ($U_{\text{сед}}$), которая в соответствии с уравнением Стокса при равномерном движении сферических частиц диаметром 10 – 100 мкм и более связана с их радиусом уравнением [20]:

$$r = \sqrt{\frac{U_{\text{сед}} \cdot 9 \eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (3)$$

Поскольку в формуле (3) величины ρ , ρ_0 , g , η , характеризующие плотность частиц дисперсной фазы и воды, силу гравитационного притяжения, вязкость воды, соответственно, являются постоянными, кроме $U_{\text{сед}}$, то их радиус может быть определен из выражения

$$r = K\sqrt{U_{\text{сед}}}, \quad (4)$$

где K – постоянная Стокса.

$$K = \sqrt{\frac{9 \eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5)$$

Полидисперсность (Π) ила определяли при 10 мин отстаивании как:

$$\Pi = r_{\text{max}} / r_{\text{min}} \quad (6)$$

Определение емкости связывания ионов Fe^{3+} илом при регенерации. Сорбционные измерения проводили в статических условиях при 20°C. Строили

изотермы адсорбции ионов железа активным илом в соответствии с уравнением мономолекулярной сорбции Ленгмюра [21].

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (7)$$

где a и a_{∞} – величины текущей и максимальной удельной адсорбции Fe^{3+} ; активным илом, г/г; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль; C – равновесная концентрация железа в растворе, моль/л.

Для определения сорбционных характеристик ила в бюксы, содержащие по 9 мл растворов с разной концентрацией Fe^{3+} помещали по 1 мл исходного ила и отобранного после каждого часа регенерации, выдерживали в течение 1 ч. После этого образцы центрифугировали при 8 000 об./мин, 5 мин и определяли концентрацию несвязанных ионов железа в надосадочной жидкости по их реакции с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения с максимумом на длине волны 400 нм [16].

Рассчитывали текущую (a) удельную емкость связывания ионов Fe^{3+} .

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (8)$$

где C , C_p – текущая и равновесная концентрации ионов Fe^{3+} в растворе, V – объем раствора, m – масса биосорбента.

Величину a_{∞} находили строя график зависимости (7) в координатах $1/a$ от $1/C$. В качестве максимальной величины a_{max} использовали значение адсорбции ионов железа после обработки ила ЭДТА [22]. Относительную сорбционную емкость связывания железа (Θ_a) илом выражали в процентах, как

$$\Theta_a = a / a_{\text{max}} \cdot 100(\%). \quad (9)$$

Определение редуктазной активности микроорганизмов [23]. Для определения редуктазной активности клеток ила в 1 см спектрофотометрические кюветы добавляли 2,5 мл буферного раствора рН 7, содержащего 0,001% МС и вносили 0,5 мл исходной взвеси активного ила или отобранной после каждого часа регенерации. Содержимое кюветы перемешивали и оставляли на 10 мин для завершения быстрой стадии седиментации частиц и сорбции красителя. Далее кюветы закрывали крышками для обеспечения анаэробных условий и регистрировали изменение D_{660} в течение 5–10 мин и определяли скорость обесцвечивания красителя

$$y = d(D/D_0)/dt. \quad (10)$$

Относительную редуктазную активность ила (Θ_{pa}) определяли, как

$$\Theta_{\text{pa}} = y / y_{\text{max}} \cdot 100(\%), \quad (11)$$

где y_{max} – максимальная редуктазная активность клеток после регенерации ила.

Определение индекса подвижности и токсичности водных вытяжек [9, 12, 22–24]. Необработанный и регенерированный в течение 1–6 ч активный ил осаждали центрифугированием при 8 000 об./мин, 5 мин. После этого отбирали по 2 мл надосадочной жидкости, фильтровали через мембранный фильтр,

добавляли 1:1 тест-культуру клеток *Euglena gracilis* ($C = 1 \cdot 10^3$ кл/мл), выдерживали 10 мин и регистрировали усредненную подвижность клеток по $n = 10$ измерениям, как описано ранее [24].

Индекс подвижности клеток (ИП, %) рассчитывали по формуле

$$ИП = (v_k - v_i) / v_k \cdot 100(\%), \quad (12)$$

где v_k, v_i – усредненные скорости движения клеток в контрольной и анализируемой пробах, соответственно.

Индекс токсичности среды (ИТ, %) определяли, как

$$ИТ = 100\% - ИП(\%). \quad (13)$$

Характеристика поверхностного натяжения водной среды [25, 26].

Поверхностное натяжение надосадочной жидкости после центрифугирования активного ила находили сталагмометрическим методом отрыва капле при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Силу поверхностного натяжения вычисляли по формуле:

$$b_{\text{ж}} = b_{\text{в}} \cdot n_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{ж}} / \rho_{\text{в}} \cdot n_{\text{ж}} \quad (14)$$

где $b_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение надосадочной жидкости; $b_{\text{в}}$ – поверхностное натяжение воды, равное 72,75 мН/м; $n_{\text{ж}}$ и $n_{\text{в}}$ – среднее значение числа капель надосадочной жидкости и воды в фиксированном объеме 10 мл; $\rho_{\text{ж}}, \rho_{\text{в}}$ – плотности надосадочной жидкости и воды, найденные весовым методом.

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Способы контроля регенерации активного ила

Активный ил обладает широким перечнем физико-химических, биологических и технологических свойств (табл. 1).

О регенерации ила можно судить как по изменению его свойств, так и по изменению свойств среды, поскольку сточные воды и ил образуют единую равновесную систему [27].

К основным физико-химическим показателям активного ила можно отнести его седиментационные, флокуляционные, коагуляционные и адсорбционные свойства [2–6, 27].

Биологические свойства ила связаны с его микро-, макро- биологическим составом, гидробиологическими показателями [28–39]; физиологической активностью, определяемой по удельной скорости размножения клеток при различных показателях среды: рН, Т и др.

Биохимическая активность микроорганизмов, включает интегральные показатели (окислительная мощность, редуцтазная активность и др.), а также частные показатели – активность отдельных ферментов, образование определенных продуктов жизнедеятельности клеток и др.

Биофизические свойства и активность ила характеризуются его тепловыми, электрическими и оптическими свойствами, биоэнергетической активностью, связанной с мощностью тепловыделения, количеством выделенного тепла, подвижностью клеток и др.

Свойства ила можно также характеризовать по изменению физико-химических свойств среды, в которой он находится (рН, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал E_h , светорассеивание и др.) [2, 38], а также по ее токсичности [27, 32, 33, 39].

Таблица 1. Система активный ил–среда и ее свойства
Table 1. System of active sludge–medium and its properties

Физико-химические свойства ила	Технологические свойства ила	Биологические свойства ила
<p>Поверхностно-седиментационные свойства:</p> <ul style="list-style-type: none"> – форма, – размеры, – площадь поверхности частиц, – полидисперсное соотношение, – коэффициент зооглейности, – поверхностная активность, – флокуляционные, – коагуляционные свойства и др. 	<p>Гидрохимические свойства:</p> <ul style="list-style-type: none"> – доза ила по массе и объему – плотность, – нагрузка на ил – форма, размеры хлопьев, – масса сухого остатка, – коэффициент зольности – влажность ила, – иловый индекс – возраст ила, – прирост ила, – вспухаемость ила и др. 	<p>Гидробиологические и физиологические свойства:</p> <ul style="list-style-type: none"> – видовой состав, количество индикаторных микроорганизмов – соотношение микро-/макро-организмов, – возраст, содержание клеток, – физиологическая активность клеток: – окислительная мощность ила, – удельная скорость размножения, – отношение к рН, E_h, Т и др.
<p>Адсорбционно-абсорбционные свойства:</p> <ul style="list-style-type: none"> – удельная сорбционная емкость; – максимальная удельная емкость связывания; – степень заполнения поверхности; – константа сорбции; – микро-, макропористость; – влагоудерживающая способность и др. 	<p>Биофизические свойства:</p> <ul style="list-style-type: none"> – тепловые свойства: теплоемкость, теплопроводность, мощность тепловыделения, количество выделенного тепла и др.; – электрические и диэлектрические свойства: электропроводность, диэлектрическая проницаемость и др.; – оптические свойства: цветность, поглощательная способность, светорассеивание и др. 	<p>Биохимические свойства:</p> <p><i>Интегральные аэробно-анаэробные свойства:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – дыхательная активность; – окислительная мощность (БПК₅, БПК₂₀); – редуцтазная активность клеток. <p><i>Частные свойства ила:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – активность ферментов; – содержание продуктов метаболизма и др.
<p>Свойства надосадочной жидкости:</p> <ul style="list-style-type: none"> – рН, E_h, Т, вязкость, сила поверхностного натяжения, прозрачность – индекс подвижности тест-культуры клеток, – индекс токсичности среды и др. 		

Выбор отдельных способов контроля состояния ила и их эффективность зависят от чувствительности, скорости, трудоемкости, стоимости анализа и других метрологических и экономических показателей.

Процесс регенерации ила обычно контролируют по величине БПК [13], показателю, характеризующему окислительную мощность ила. Она определяется количеством органических загрязнений, снимаемых илом, находящимся в единице объема водной среды, в единицу времени. Окислительная мощность ила при биологической очистке сточных вод на городских очистных сооружениях может изменяться от 0,1 до 1,5 кг БПК/(м³·сут) [4].

Недостатками данного способа являются его трудоемкость и длительность, анализа, требующая 5–20 дней для определения БПК₅ или БПК_п. Результаты оценки БПК становятся известны по завершении обработки

сточных вод, что не позволяет оперативно управлять процессами их очистки и регенерации ила.

2. Изменение илового индекса и седиментационных свойств ила при его регенерации.

Одним из основных показателей седиментационных свойств ила является иловый индекс. Он характеризует объем, который занимает 1 г сухой массы активного ила после 30 мин. отстаивания в мерном цилиндре на 1000 см³. Значение I может меняться от 10 до 980 см³/г [36]. Оптимальное значение илового индекса 80–120 см³/г. При его значении менее 120 см³/г ил оседает хорошо, в интервале 120–150 см³/г – удовлетворительно, при значении более 150 см³/г – плохо [4].

На первом этапе работы проверили изменение илового индекса в процессе регенерации ила. Полученные результаты для относительных значений илового индекса приведены на рис. 2.

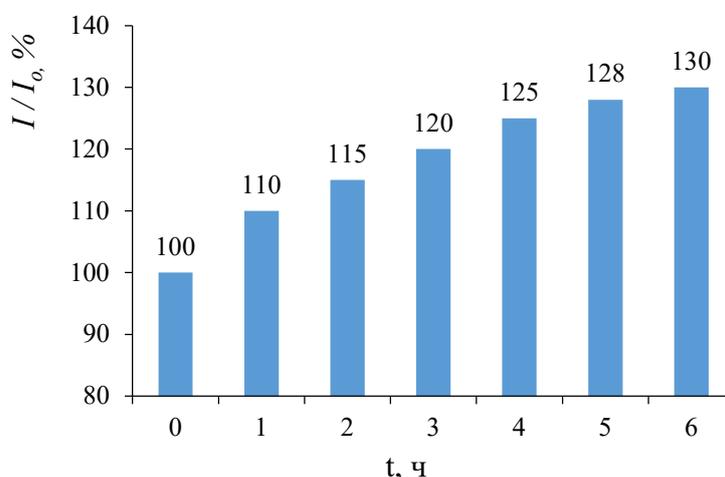


Рис. 2. Изменение относительного значения илового индекса (I/I_0) от времени регенерации ила: 0 – до регенерации, 1 – 6 после каждого часа регенерации.

Fig. 2. Change in the relative value of the sludge index (I/I_0) from the time of sludge regeneration: 0 – before regeneration, 1 – 6 after every hour of regeneration.

Как видно из рис. 2 при увеличении времени регенерации ила величина I/I_0 возрастает. За 6 ч регенерации иловый индекс увеличился в 1,3 раза. Поскольку при регенерации ила масса сухого осадка изменялась незначительно, то изменение I/I_0 вызвано увеличением объема илового осадка. Это может быть связано с изменением плотности, а также с изменением ассоциативных и седиментационных свойств ила [37].

Частицы с радиусом 50 мкм и более хорошо отделяются от водной среды 2 ч отстаиванием. Как известно, молодые, активно растущие клетки ила, находящиеся во взвешенном состоянии, быстро извлекают загрязняющие вещества, но имеют недостаточную способность к седиментации, тогда как у хорошо оседающего ила более низкая активность окисления загрязняющих веществ, чем у молодых клеток. По мере старения, а также в условиях голодания, присутствия токсичных веществ, клетки ила объединяются в хлопья, образование которых усиливается с увеличением возраста ила [4].

Рост илового индекса при его регенерации указывает на диссоциацию частиц ила, снижение его седиментационных свойств и увеличение контакта клеток с кислородом, что должно ускорить окислительные процессы.

На 2-ом этапе работы с помощью метода фотоседиментации был проведен анализ скорости седиментации ила при его регенерации. Знание кинетики седиментации частиц позволяет рассчитать их размеры и дисперсный состав ила по показателю полидисперсности. Полученные результаты приведены на рис. 3.

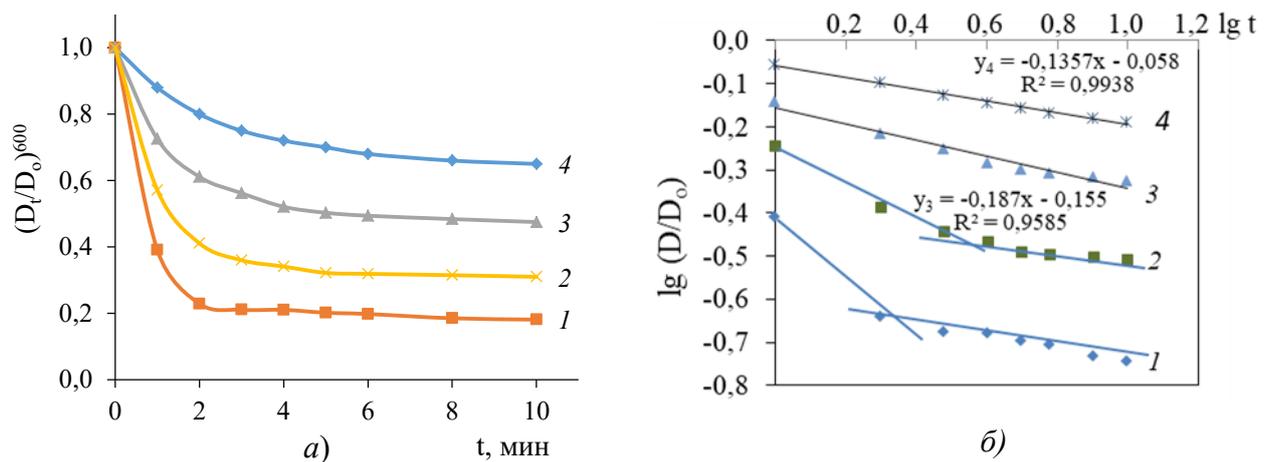


Рис. 3. Кинетика светорассеивания при седиментации ила в прямых (а) и логарифмических (б) координатах в процессе его регенерации: 1 – до регенерации; 2 – 2 ч; 3 – 4 ч; 4 – 6 ч обработки.

Fig. 3. Kinetics of scattering at active sludge sedimentation under its regeneration in straight (a) and logarithmic (b) coordinates: 1 – before regeneration; 2 – 2 h; 3 – 4 h; 4 – 6 hours of treatment.

Как видно из рис. 3 а, с увеличением времени обработки ила начальная скорость седиментации частиц снижается, а конечная – возрастает, что приводит к уменьшению его полидисперсности при регенерации.

Молекулярно-кинетическая теория седиментации частиц с учетом влияния броуновского движения и сил трения в водной среде была предложена Эйнштейном-Стоксом, в которой установлена связь между скоростью оседания частиц и их размерами при ламинарном движении. Метод седиментации может быть использован для определения крупности частиц в диапазоне от 1 мкм до 1000 мкм, но наиболее часто применяется для частиц с размерами 10 мкм – 100 мкм.

Нижняя граница измерений определяется седиментационно-диффузионным равновесием и броуновским движением частиц. При размерах менее 0,1 мкм на движение частиц сильное влияние оказывает броуновское движение, в результате седиментационными свойствами частиц можно пренебречь. Броуновским движением пренебрегают при размерах частиц более 5 мкм [18–20].

На седиментацию частиц также оказывает влияние их концентрация. Шифрин С. М. установил, что эффективность осветления сточных вод зависит от гидравлической крупности, начальной концентрации, скорости осаждения частиц [37, 38] и описывается выражением:

$$\lg(1 - \varepsilon) = \lg(C_t/C_0) = a + b \cdot \lg(h/t), \quad (15)$$

где $\Xi = (C_0 - C_t)/C_t$ – эффективность осветления среды; C_0 – концентрация взвешенных веществ в исходной сточной воде; C_t – концентрация взвешенных веществ после отстаивания сточных вод в течение времени t ; $U_{\text{сед}} = h/t$; h – высота слоя сточной воды.

Поскольку о концентрации частиц можно судить по величине светорассеивания среды (D), то формулу (14) можно представить в виде:

$$\lg(D_t/D_0) = d - c \cdot \lg(t), \quad (16)$$

где D_t , D_0 – величины регистрируемой оптической плотности светорассеивающей среды при $\lambda = 600$ нм для текущего и начального времени; соответственно; d , c – константы.

При концентрациях на уровне 0,5% и ниже седиментация частиц диаметром 10 мкм и более описывается уравнением Стокса. Более высокие концентрации приводят к необходимости учета взаимодействия частиц.

Как видно из рис. 3 б, наблюдаемая зависимость хорошо описывается линейной функцией (16) для $t = 4$ –6 ч. Для отработанного ила и при малых временах его регенерации ($t = 2$ ч) наблюдается суперпозиция линейных функций, характеризующая присутствие крупных и мелких частиц в среде.

При малых концентрациях дисперсной фазы, вязкости водной среды – 0,001 Н·с/м, плотности ила – 1300 кг/м³, воды – 1000 кг/м³, $g = 9,81$ м/с², рассчитанное значение константы Стокса K по уравнению (4) составило:

$$K = 0,001236 \text{ (м}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2}\text{)}. \quad (17)$$

При константах скоростей фотоседиментации ила до регенерации: $U_{\text{сед}}(0) = -0,261$ мин⁻¹ и через 10 мин $U_{\text{сед}}(t) = -0,003$ мин⁻¹, показатель полидисперсности ила составил $\Pi_0 = 9,32$. После 6 ч регенерации ила $\Pi_6 = 6,71$, т.е. величина полидисперсности ила уменьшилась в 1,4 раза.

Изменение полидисперсности и илового индекса указывают на протекающие процессы диссоциации ила при регенерации, на снижение его седиментационных свойств и улучшение контакта клеток с кислородом.

Полидисперсность ила связана сильной обратной корреляционной зависимостью с иловым индексом ($R = 0,951$), что может быть использовано для автоматизированного экспресс-анализа состояния ила, поскольку измерение его полидисперсности требует 10 мин, а илового индекса от 0,5 до 2 ч.

3. Характеристика изменения сорбционных свойств ила в процессе его регенерации

К основным сорбционным свойствам ила относятся текущая и максимальная удельная емкости связывания веществ a , a_{max} , а также их соотношение – Θ , характеризующее остаточную емкость связывания и степень регенерации поверхности частиц активного ила в процессе его обработки. Для определения остаточных сорбционных свойств ила в качестве адсорбата выбраны ионы Fe^{3+} , которые нетоксичны при используемых концентрациях [22], хорошо сорбируются микроорганизмами активного ила [24] и могут быть определены с помощью стандартного фотометрического метода [16].

На рис. 4 приведены результаты изменения кинетики адсорбции ионов железа в процессе регенерации ила. Как видно из рис. 4 б, степень адсорбции ионов железа илом за 6 ч регенерации возрастает в 4 раза по сравнению с ее начальным значением.

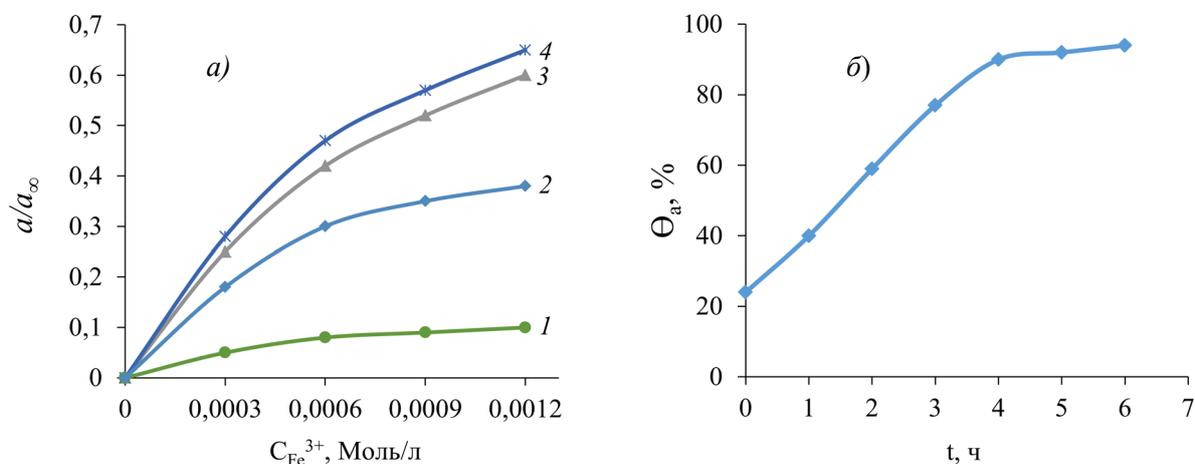


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Fe^{3+} илом (а) и степень восстановления ила от времени его регенерации (б): 1 – до регенерации; 2 – 2 ч; 3 – 4 ч; 4 – 6 ч обработки.

Fig. 4. Isotherms of Fe^{3+} ions sorption by sludge (а) and changes of its regeneration index (б): 1 – before regeneration; 2 – 2 h; 3 – 4 h; 4 – 6 h of treatment.

Полученная величина тангенса угла наклона зависимости Θ_a от t регенерации ила приведена в табл. 2 и характеризует чувствительность изменения показателя сорбционной емкости ила при его восстановлении.

4. Анализ редуктазной активности ила в процессе его регенерации

Мерой интегральной биохимической активности бактериальных клеток ила является их суммарная дегидрогеназная активность [2, 23, 40].

Она может контролироваться визуально по времени изменения цвета или обесцвечивания редокс-красителя (редуктазная проба (РП)) или с помощью метода оптико-редуктазной пробы (ОРП) [23], позволяющего устранить недостатки РП и снизить длительность анализа до 10–15 мин (рис. 5).

На кинетику изменения величины $(D/D_0)^{660}$ сильно влияет седиментация клеток, однако при завершении ее основной стадии через 8–10 мин, а также короткого переходного периода 1–2 мин от аэробного к анаэробному режиму, наблюдаемые изменения (рис. 5 а) характеризуют редуктазную активность клеток, определяемую по тангенсу угла наклона зависимости (рис. 5, б).

На рис. 6, а приведена кинетика восстановления метиленового синего активным илом и изменение степени его восстановленности от времени регенерации ила (рис. 6, б).

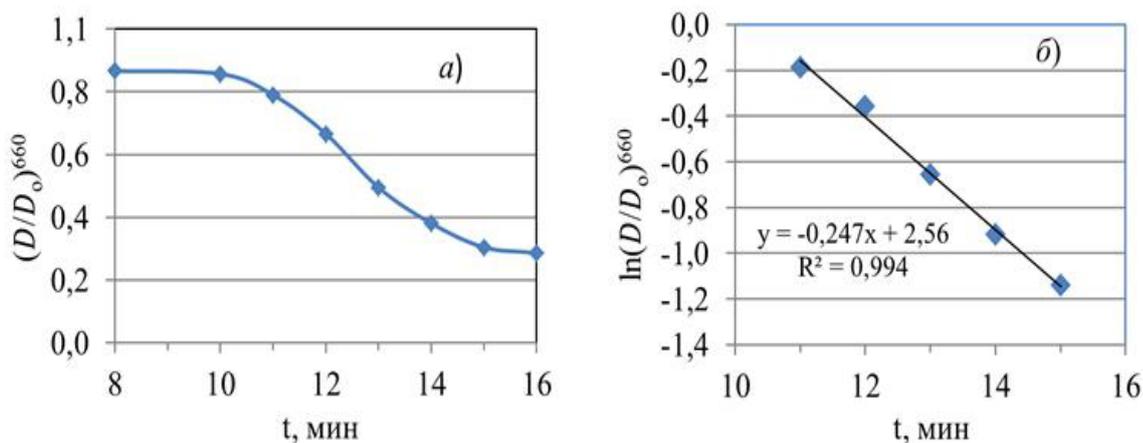


Рис. 5. Кинетика изменения величины $(D/D_0)^{660}$ при восстановлении редокс-красителя метиленового синего активным илом в прямых (а) и полулогарифмических (б) координатах.

Fig. 5. Kinetics of $(D/D_0)^{660}$ changes at the reduction of methylene blue by active sludge at straight (a) and half logarithmic (b) coordinates.

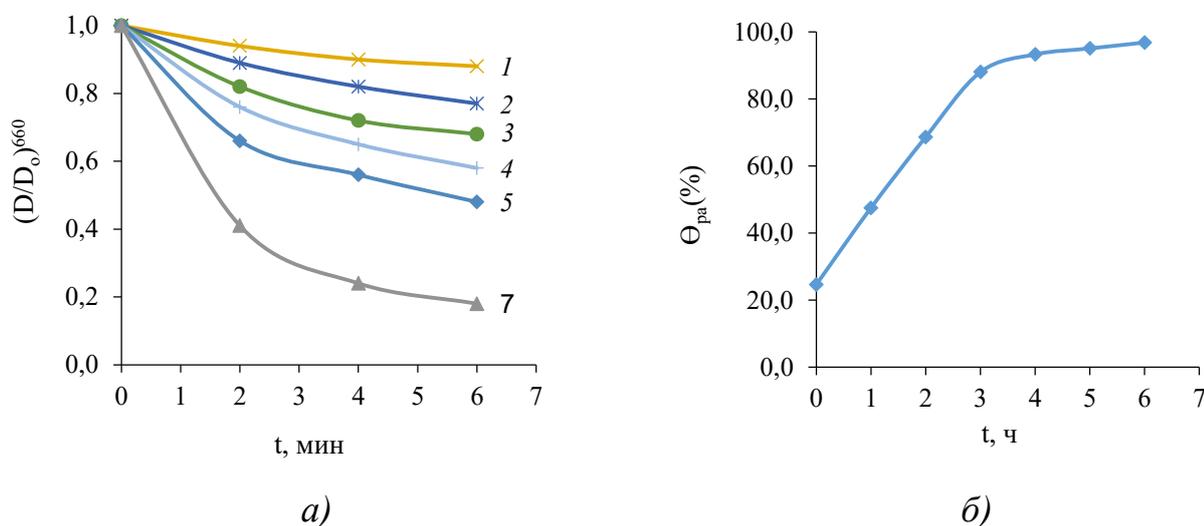


Рис. 6. Кинетика изменения относительной оптической плотности метиленового синего $(D/D_0)^{660}$ после 0–6 часов регенерации ила (а) и изменение относительной редуцтазной активности ила (Θ_{pa}) от времени его регенерации (б).

Fig. 6. The kinetics of the change in the relative optical density of methylene blue $(D/D_0)^{660}$ after 0–6 hours of sludge regeneration (a) and the change in the relative reductase activity of sludge (Θ_{pa}) from the time of its regeneration (b).

При увеличении времени регенерации ила скорость обесцвечивания красителя возрастает и достигает насыщения (рис. 6, б). После 6 ч обработки ила относительная редуцтазная активность ила увеличилась в 5–6 раз по сравнению с ее значением до регенерации.

Соотношение скоростей восстановления МС $\Theta_{pa} = y/y_{max}$ от времени обработки позволяет характеризовать степень регенерации ила, определить чувствительность данного метода контроля и сравнить ее с методом анализа сорбционной емкости ила. Полученные результаты приведены в табл. 2.

5. Характеристика изменения индекса токсичности и силы поверхностного натяжения водной среды при регенерации активного ила

Наряду с другими методами контроля о процессе восстановления ила можно судить по изменению индекса токсичности окружающей его водной среды.

На рис. 7 приведены результаты анализа ИТ надосадочной жидкости для тест-культуры клеток *E. gracilis* при регенерации двух образцов ила, отобранных в разные дни. Для обоих образцов ила наблюдается сходный характер изменения ИТ надосадочной жидкости от времени регенерации ила. На первой стадии регенерации ила в течение 2–3 ч (рис. 7, I) отмечается снижение ИТ среды до 0, затем на второй ее стадии (рис. 7, II) с ростом времени обработки ила кислородом воздуха, ИТ образцов увеличивается до их максимального значения.

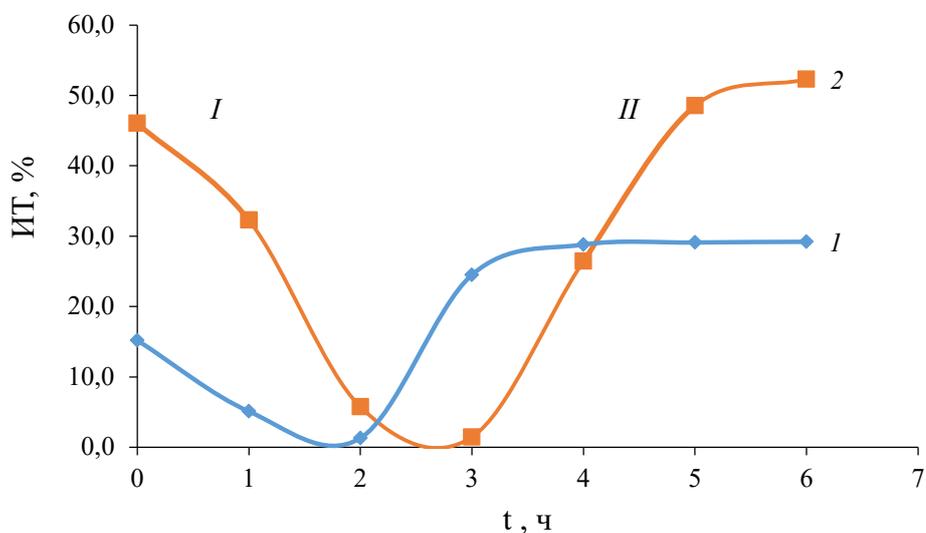


Рис. 7. Изменение индекса токсичности надосадочной жидкости для тест-культуры *E. gracilis* при регенерации активного ила, отобранного в разные дни: 1 – образец № 1; 2 – образец № 2.

Fig. 7. Changes in toxicity index medium for the test culture of *E. gracilis* at active sludge regeneration for two samples of sludge, selected at different days: 1 – sample № 1; 2 – sample № 2.

Изменения на I участке зависимостей можно объяснить детоксикацией ила за счет доокисления части ингибирующих и токсичных соединений и уменьшения равновесной концентрации таких веществ в водной среде. Как видно из рис. 7, образец ила № 1 содержит в 3 раза меньше доокисляемых веществ, чем образец № 2, что требует для него на 1 ч меньшего времени доокисления, чем для второго образца.

Увеличение ИТ среды на II участке регенерационной зависимости (рис. 7, II) может быть связано с удалением неокисляемых веществ с поверхности ила с помощью биоПАВ. Как было показано ранее для желчи [22, 28], при концентрациях биоПАВ выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), они могут десорбировать и солубилизовать связанные вещества с загрязненной поверхности ила в мицеллярной форме.

Общая длительность регенерации образца ила № 1 составила 4 ч, а образца № 2 – 6 ч. Различие в свойствах образцов ила может быть связано с

количеством окисляемых и неокисляемых веществ на их поверхности, а также их природой, что приводит к изменению длительности первой и второй стадий регенерации ила.

По данным изменения ИТ при регенерации ила (рис. 7) образец № 1 содержит примерно в 2 раза больше неокисляемых веществ, чем окисляемых, тогда как для образца ила № 2 их доля, примерно, одинакова. В целом же, образец ила № 2 сильнее загрязнен трудноокисляемыми и неокисляемыми веществами, чем образец № 1.

В связи с наблюдаемой двухстадийностью регенерации ила, общий уровень токсичности среды (ИТ) для тест-культуры клеток *E. gracilis* складывается из ИТ окисляемых (ИТ_о) и неокисляемых (ИТ_{но}) веществ:

$$\text{ИТ} = \text{ИТ}_о + \text{ИТ}_{но}. \quad (18)$$

Тогда доля окисляемых токсичных веществ, связанных с активным илом (P_о), составляет

$$P_о = (\text{ИТ}_о/\text{ИТ}) \cdot 100\%, \quad (19)$$

неокисляемых – (P_{но}):

$$P_{но} = (\text{ИТ}_{но}/\text{ИТ}) \cdot 100\% \quad (20)$$

Расчитанные значения долей окисляемых и неокисляемых загрязнителей для 2-х образцов ила, отобранных в разные дни, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика свойств образцов ила до и после их 6 ч регенерации методами адсорбции, ОРП и индекса токсичности

Table 2. Characteristics of the properties of sludge samples before and after their 6 h regeneration by adsorption, ORP and toxicity index methods

Образцы ила	Состояние ила до и после регенерации по данным метода адсорбции и ОРП, %				Чувствительность, метода, %/ч		Длительность анализа, мин		Индекс токсичности и доля окисляемых (о) и неокисляемых (н/о) веществ, %		
	Адсорбция, Θ_a		ОРП, Θ_{pa}						ИТ	Доля (о)	Доля (н/о)
	до	после	до	после	Θ_a	Θ_{pa}	Θ_a	Θ_{pa}			
№ 1	24	94	15	97	16	18	120	15	44,5	34,8	65,2
№ 2	13	85	7	88	12	13	150	15	99,5	47,2	52,8

Как видно из таблицы 2, образец ила № 2 обладает большей загрязненностью трудно окисляемыми и неокисляемыми веществами, чем образец № 1. На это также указывают, более высокий уровень суммарной токсичности (ИТ) образца № 2 по сравнению с образцом № 1, а также более низкие значения остаточной сорбционной емкости, так и редуктазной активности ила.

Между показаниями сорбционного и редуктазного методов существует сильная прямая корреляционная связь, что позволяет, используя более быстрый

и менее трудоемкий метод ОРП, оперативно следить за степенью регенерации ила, примерно, с той же чувствительностью.

Определение силы поверхностного натяжения водной среды для образцов активного ила до и после регенерации показало, что она снижается и изменяется от 65–70 до 37–47 мН/м. Это указывает на выработку активным илом биоПАВ.

Обнаруженный эффект солубилизации загрязнителей с поверхности активного ила в процессе его регенерации (рис. 7) дополняет окислительные представления о механизме его восстановления и указывает на 2-х этапный механизм регенерации ила, включающий на первой стадии – доокисление труднорастворимых веществ в присутствии избытка кислорода и на второй стадии – самоочистку поверхности ила от неокисляемых балластных и токсичных веществ с использованием синтезированных клетками биоПАВ и сбрасыванием загрязнителей в среду в мицеллярной форме.

На это также указывает отмеченные нами ранее рост показателя ИТ для веществ при переходе из молекулярной в мицеллярную форму [28], а также увеличение сорбционной емкости ила для тяжелых металлов по коридорам аэротенка [9, 22], рост ИТ водной среды в первой секции аэротенка по сравнению с другими его коридорами и первичным отстойником [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях возрастающего антропогенного давления на окружающую среду и увеличения загрязненности водной среды ксенобиотиками на активный ил возлагаются задачи не только по изъятию биогенных элементов, но и утилизации трудноокисляемых веществ и детоксикации опасных загрязнителей сточных вод.

Способность накапливать большие количества тяжелых металлов, трудно разлагаемых и токсичных органических, неорганических загрязнителей позволяет использовать активный ил для очистки и детоксикации сточных вод. Однако, это приводит к изменению его седиментационных свойств, снижению метаболической и физиологической активности ила и требует его периодической регенерации при возврате в очистные сооружения.

Регенерация ила становится одной из ключевых стадий биологической очистки сточных вод в условиях их сложного химического состава и содержания трудноокисляемых и токсичных веществ.

Адаптация клеток к изменяющемуся составу загрязнителей, естественная и искусственная регенерация ила, наращивание биомассы клеток и их омолаживание, а также изменение биологического состава ила являются наиболее медленными стадиями, лимитирующими весь процесс очистки сточных вод.

Существующая система контроля химического состава сточных вод и свойств активного ила основана на определении показателей ХПК и БПК. В силу длительности анализа БПК она не позволяет оперативно контролировать состояние ила.

В работе рассмотрены возможные способы контроля регенерации активного ила по изменению его отдельных физико-химических, технологических и других показателей.

Анализ седиментационных свойств при 6 часовой регенерации ила (иловый индекс, полидисперсное соотношение) показал, что они изменяются в 1,3–1,4 раза и носят второстепенный характер по сравнению с сорбционными свойствами и редуктазной активностью клеток, которые изменяются при регенерации в 4–6 раз.

Проведенное исследование показало, что мерой степени регенерации ила могут быть величины относительной сорбции: $\Theta_a = a / a_{\max} \cdot 100(\%)$, а также относительной редуктазной активности ила: $\Theta_{pa} = y / y_{\max} \cdot 100(\%)$, которые проявляют достаточно высокую чувствительность и наиболее сильно изменяются при его регенерации. Поскольку длительность и трудоемкость анализа свойств ила методом ОРП на порядок ниже, чем у метода сорбции и между показаниями методов существует сильная прямая корреляционная связь, метод ОРП может быть рекомендован для оперативного контроля состояния активного ила в процессе очистки сточных вод и его регенерации.

Обнаруженный эффект солюбилизации неокисляемых загрязнителей ила и их сброса в водную среду в мицеллярной форме расширяет представления о механизме регенерации активного ила. Он включает 2 стадии: 1) доокисление труднорастворимых веществ кислородом воздуха и 2) синтез и выделение биоПАВ, очищающих поверхность ила от неразрушаемых соединений.

Двухстадийный характер изменения индекса токсичности надосадочной жидкости в системе активный ил–среда для тест-культуры клеток *E. gracilis* указывает, что общий уровень токсичности системы складывается из суммарного индекса токсичности окисляемых и неокисляемых загрязнителей и позволяет оценить долю каждого из них при регенерации ила.

Знание механизмов регенерации ила, типа загрязнителей и степени регенерации активного ила позволит регулировать процессы восстановления активности его микроорганизмов и повышать качество очистки сточных вод.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The author declares no conflict of interests.

Список литературы:

1. Кузнецов А. Е. (2010). *Прикладная экобиотехнология*: в 2-х т. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
2. Голубовская Э. К. (1978). *Биологические основы очистки воды*. М.: Высшая школа.
3. Гудков А. Г. (2002). *Биологическая очистка городских сточных вод*. Вологда: ВоГТУ.
4. Жмур Н. С. (2003). *Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками*. М.: АКВАРОС.

5. Воронов Ю. В., Яковлев С. В. (2006). *Водоотведение и очистка сточных вод*. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов
6. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.. (2009). *Очистка сточных вод*. М.: Мир. 480 с.
7. Environmental US EPA (2009). State of Maine Department of Environmental Protection. Notes on Activated Sludge Process Control.
8. Калинин К. В., Никовская Г. Н., Ульберг З. Р. (2017). *Биоминеральные удобрения на основе илов муниципальных сточных вод*. М.: LAP Lambert Academic Publishing.
9. Игнатенко, А. В. (2015). Биосорбционно-биокоагуляционная детоксикация сточных вод микроорганизмами активного ила. *Труды БГТУ*. № 4 (177). С. 262–266.
10. Иванкин А. Н., Неклюдов А. Д., Тарасов С. М., Жилин Ю. Н. (2016). *Инженерная экология. Переработка органических отходов*. Учебное пособие. М.: ГОУ ВО МГУЛ.
11. Сидорова Л. П., Снигирева А. Н. (2017). Очистка сточных вод. Ч.2. Биохимическая очистка. Активный ил. Оборудование. Екатеринбург. https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13594/1/Sidorova_Snigireva.pdf. (дата обращения 22.02.2023)
12. Игнатенко А. В. (2022). Анализ биологической очистки сточных вод и детоксикации активного ила очистных сооружений. *Химическая безопасность*, 6,(1), С. 21–46. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21002>.
13. ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 (2004). Методика выполнения измерений биохимической потребности кислорода после п-дней инкубации (БПК_п) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М.: ФБУ ФЦАО. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293832/4293832514.pdf>. (дата обращения 22.02.2023)
14. ПНД Ф 14.1;2;4.154-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод. М.: ФБУ ФЦАО.
15. СНиП 2.04.03-85 (2006). Канализация. Наружные сети и сооружения. М.: ФГУП ЦПП,
16. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011). Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: ФБУ ФЦАО.
17. ГОСТ 26713-85 (2019). Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка. М.: Изд-во стандартов. .
18. Романовский С. И. (1988). *Физическая седиментология*. Л.: Недра
19. Шалепина, М. В. Игнатенко В.Н. Игнатенко А.В. (2020). Фотоседиментационный метод анализа дисперсных систем. *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2 (235). С. 82–86.
20. Фролов Ю.Г. (2004). *Курс коллоидной химии*. М.: Альянс.
21. Ельцов С. В., Водолазская Н. А. (2005). *Физическая коллоидная химия*. Ч. 2. Харьков: ХГУ.
22. Игнатенко А. В. (2021). Анализ токсичности и детоксикации сточных вод в процессе их биологической очистки. *Химическая безопасность*, 5(1), С. 64–80. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19000.
23. Игнатенко, А. В. (2018). Биотестирование токсичности водных сред методом редуцтазной пробы. *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2 (211). С. 155–160.
24. Игнатенко А. В. (2018). Пробоподготовка и биотестирование химической безопасности иловых осадков сточных вод. *Химическая безопасность*, 2(2). С. 251–271. DOI:10.25514/CHS.2018.2.14120.
25. Волков В. А. (2015). *Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы*. СПб.: Изд-во «Лань».
26. Шершавина, А.А., Крисько, Л.Я. Эмелло, Г.Г., Шичкова, Т. А. Клындюк, А.И. (2005). *Поверхностные явления и дисперсные системы: лабораторный практикум*. Минск: БГТУ.
27. Игнатенко А. В. (2017). Биотестирование химической безопасности осадков сточных вод. *Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2 (199). С. 10–14.

28. Игнатенко А. В. (2020). Экспресс- метод пробоподготовки иловых осадков сточных вод и биотестирования их токсичности. *Химическая безопасность*, 4(1). С. 80–96.
29. Игнатенко А.В., Масехнович А.А. (2021). Биосорбционно–биokoагуляционные свойства активного ила и изменение токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки. *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 1(241). С. 63–68. <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2021-241-1-63-68>
30. Флюрик Е.А., Маркевич Р.М., Гребенчикова И.А., Рымовская М.В., Дзюба И.П. (2009). *Активный ил: база данных (1,3 Гб)*. Рег. свидетельство № 1750900641 от 01.06.2009.
31. Bitton G. (2005). *Wastewater microbiology*. Third edition. Canada. Wiley & Sons Publication. <https://doi.org/10.1002/0471717967>
32. Wanner J. (1997). Microbial population dynamics in biological waste water treatment plants. In: *Microbial Community analysis*. Eds.: Т.Е. Cloete, N.O. Muyima. P. 35–39.
33. Жмур Н. С. (1997). *Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России*. М: МДС.
34. Жмур Н.С. (1997). *Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками*. М.: Луч.
35. ПНД Ф СБ 14.1.77-96. *Методическое руководство по гидробиологическому и бактериологическому контролю процесса биологической очистки на сооружениях с аэротенками*. М.: ФБУ ФЦАО.
36. Комплект методик по гидрохимическому контролю активного ила: определение массовой концентрации активного ила, илового индекса, зольности сырого осадка, активного ила, прозрачности надильной воды. М: АКВАРОС. 2008. 33 с.
37. Демков А. И. *Седиментационный анализ очистки воды*. <https://l.120-bal.ru/literatura/7553/index.html>. (дата обращения 22.02.2023)
38. Шифрин С. М. (1956). *Современные способы механической очистки сточных вод*. Л.-М.: Изд-во Госстройиздат.
39. Лопатин В. Н., Апонасенко А. Д., Щур Л. А. (2000). *Биофизические основы оценки состояния водных экосистем (теория, аппаратура, методы, исследования)*. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение.
40. Lenhard G. (1965). Dehydrogenase activity as criterion on the determination of toxic effects on biological purification systems. *Hydrobiologie*. 25 (1). 1–8. <https://doi.org/10.1007/BF00189852>

References:

1. Kuznetsov, A. E. (2010). *Applied ecobiotechnology: in 2 volumes* М.: BINOM: Laboratory of Knowledge (in Russ).
2. Golubovskaya, E. K. *Biological bases of water treatment*. М.: High school publ. (in Russ).
3. Gudkov, A. G. (2002). *Biological treatment of urban wastewater*. Vologda: VoGTU. (in Russ.).
4. Zhmur, N. S. (2003). *Technological and biochemical processes of wastewater treatment in plants with aerotanks*. М.: AKVAROS (in Russ.).
5. Voronov, Yu. V., & Yakovlev S.V.(2006). *Wastewater draw and treatment*. М.: Association of building higher educational schools publ. (in Russ).
6. Khentse, M. et all (2009). *Wastewater treatment*. М.: Mir publ. (in Russ).
7. Environmental US EPA (2009). State of Maine Department of Environmental Protection. Notes on Activated Sludge Process Control.
8. Kalinichenko, K.V., Nikovskaya, & G.N., Ul'berg, Z.R. (2017). *Biomineal fertilizers based on municipal wastewater sludge*. М.: LAP Lambert Academic Publishing.
9. Ignatenko, A.V. (2015). Biosorption-biocoagulation detoxification of waste water by active sludge. *Proceedings of BSTU. Ser. 2. Chemical technologies, biotechnologies, geoecology.*, 4(177), 262–266 (in Russ).
10. Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D., Tarasov, S.M., & Zhilin, Yu.N. (2016). *Engineering ecology. Processing of organic waste*. М.: GOU VO MGUL (in Russ.).

11. Sidorova, L.P., & Snigireva, A.N. (2017). *Wastewater treatment. Part 2. Biochemical purification. Active sludge. Equipment. Ekaterinburg* (in Russ.). https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13594/1/Sidorova_Snigireva.pdf. (accessed 22.02.2023).
12. Ignatenko, A.V. (2022). Analysis of waste waters toxicity and detoxication during their biological treatment. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 6 (1), 21 – 46 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21002>.
13. PND F 14.1:2:3:4.123-97 (2004). Methodology for measuring the biochemical oxygen demand after n-days of incubation (BOD_f) in surface fresh, underground (ground), drinking, sewage and treated wastewater. M.: FBU FCAO (in Russ). <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293832/4293832514.pdf>. (accessed 22.02.2023).
14. PND F 14.1;2;4.154-99 (2006). Quantitative chemical analysis of waters. Method of measurement of permanganate oxidizability in samples of drinking, natural and wastewater. M.: FBU FCAO (in Russ).
15. SNiP 2.04.03-85 (2006). Sewage system. Outdoor networks and structures. M.: FSUE CPP (in Russ).
16. PND F 14.1:2:4.50-96 (2011). Method of measuring the mass concentration of total iron in drinking, surface and wastewater by photometric method with sulfosalicylic acid. M.: FBU FCAO. (in Russ).
17. GOST 26713-85 (2019). Organic fertilizers. Method of determination of moisture and dry residue. M.: Publishing House of stan-dartov. M.: Stand. Publ. (in Russ).
18. Romanovskiy, S. I. (1988). *Physical sedimentology*. Leningrad, Nedra Publ., 240 p. (in Russ).
19. Shalepina, M.V. Ignatenko V.N. & Ignatenko A.V. (2020). Photosedimentation method of analysis of dispersed systems Proceedings of BSTU. Ser. 2, *Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*. 2(235). 82–86 (in Russ.).
20. Frolov, Yu. G. (2004). *Colloidal chemistry*. M.: Al'yans Publ. (in Russ).
21. El'tsov, S. V., Vodolazskaya, N. A. (2005). *Physical colloid chemistry*. Ch. 2. Khar'kov: KhGU. (in Russ).
22. Ignatenko, A.V. (2021). Analysis of toxicity and detoxification of wastewater in the process of their biological treatment. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 5(1), 64 – 80. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19004>. (in Russ.).
23. Ignatenko, A.V. (2018). Biotesting the toxicity of aquatic media by the method of a reductase test. Proceedings of BSTU. Ser. 2, *Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*, 2(211), 155–160. (in Russ.).
24. Ignatenko, A.V. (2018). Sample preparation and biotesting of toxicity of sewage sludge wastes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 2(2), 251–271 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120>.
25. Volkov, V.A. (2015). *Colloid and surface chemistry. Surface phenomena and dispersed systems*. 2nd ed. SPb.: Lan' (in Russ).
26. Shershavina, A.A., Krisko, L.Ya. Emello, G.G., Shichkova, T.A. & Klyndyuk, A.I. (2005). *Surface phenomena and dispersed systems: laboratory practice*: Minsk: BSTU (in Russ.).
27. Ignatenko, A. V. (2017). Biotesting of chemical safety of sewage sludge. *Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*. 2, (199). 10–14 (in Russ.).
28. Ignatenko, A.V. (2020). Express method for sample preparation and sewage sludge waste toxicity biotesting. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 4(1). 80–96. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17005> (in Russ)
29. Ignatenko, A.V., & Masekhovich, A.A. (2021). Biosorption–biocoagulation properties of activated sludge and changes in the toxicity of wastewater in the process of their biological purification. *Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*. 1 (241). 63–68 (in Russ.). <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2021-241-1-63-68>
30. Flurik, E.A., Markevich, R.M., Grebenchikova, I.A., Rymovskaya, M.V., & Dzyuba, I.P. (2009). Active sludge database (1.3 Gb). Certificate No. 1750900641, dated 01.06.2009. Minsk (in Russ.).

31. Bitton, G. (2005). *Wastewater microbiology*. Third edition. Canada. Wiley & Sons Publication. <https://doi.org/10.1002/0471717967>
32. Wanner, J. (1997). Microbial population dynamics in biological waste water treatment plants. In: *Microbial Community analysis*. Eds.: T.E. Cloete, N.O. Muyima. P. 35–59.
33. Zhmur, N.S. (1997). *State and industrial control of water toxicity by biotesting methods in Russia*. M: MDS (in Russ).
34. Zhmur, N.S. (1997). *Process management and control of the result of wastewater treatment at facilities with aerotanks*. M.: Luch (in Russ.).
35. PND F SB 14.1.77-96. Methodical manual on hydrobiological and bacteriological control of the biological purification process at facilities with aerotanks. M. FBU FCAO.
36. A set of methods for hydrochemical control of activated sludge: determination of the mass concentration of activated sludge, sludge volume index, ash content of raw sludge, activated sludge, transparency of nadil water. M: AQUAROS. 2008. 33 p. (in Russ.).
37. Demkov A. I. Sedimentation analysis of water purification. <https://1.120-bal.ru/literatura/7553/index.html> (in Russ.). (accessed 22.02.2023).
38. Shifrin, S. M. (1956). *Modern methods of mechanical wastewater treatment*. L.-M.: Publishing House Gosstroizdat (in Russ.).
39. Lopatin, B.H., Aponasenko, A.D., & Shchur L.A. (2000). *Biophysical bases of assessment of the state of aquatic ecosystems (theory, equipment, methods, research)*. Novosibirsk: Nauka. Sibirea department (in Russ.).
40. Lenhard, G. (1965). Dehydrogenase activity as criterion on the determination of toxic effects on biological purification systems. *Hydrobiologie*. 25(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/BF00189852>