



ISSN 1993-3495 online

СОВРЕМЕННОЕ ПРОМЫШЛЕННОЕ И ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО
СУЧАСНЕ ПРОМИСЛОВЕ ТА ЦИВІЛЬНЕ БУДІВНИЦТВО
MODERN INDUSTRIAL AND CIVIL CONSTRUCTION

2023, ТОМ 19, НОМЕР 1, 33–40

EDN: TTSUSV

УДК 628.381

ПОВЫШЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ИЛОВОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ НИТРИФИКАЦИИ

В. И. Нездойминов¹, А. В. Могукало²

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,

2, ул. Державина, г. Макеевка, ДНР, Российская Федерация, 286123.

E-mail: ¹ v.i.nezdoiminov@donnasa.ru, ² a.v.mogukalo@donnasa.ru

Получена 06 марта 2023; принята 24 марта 2023.

Аннотация. В статье рассмотрен процесс повышения окислительно-восстановительного потенциала иловой смеси в процессе аэробной стабилизации. Установлено, что протекание процессов нитрификации и образование окисленных форм азота приводит к повышению окислительно-восстановительного потенциала иловой смеси. Максимальное значение окислительно-восстановительного потенциала достигло на вторые сутки аэробной стабилизации +510 мВ, при этом концентрация азота нитратов составила 30 мг/дм³. При дальнейшем росте концентрации нитратов повышение окислительно-восстановительного потенциала не происходит, что объясняется стандартным значением ОВП пары азотов NO₂⁻/NO₃⁻, который не превышает + 420 мВ. Определена эффективность снижения патогенной обсеменённости активного ила по показателям бактериальной группы кишечной палочки и *Salmonella*, которая составила порядка 74 %. Установлено, что стабильность ила после аэробной стабилизации повышается на 75 %.

Ключевые слова: активный ил, патогенная обсеменённость, окислительно-восстановительный потенциал.

ПІДВИЩЕННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ПОТЕНЦІАЛУ МУЛОВОЇ СУМІШІ В ПРОЦЕСІ НІТРИФІКАЦІЇ

В. І. Нездоймінов¹, А. В. Могукало²

ФДБОУ ВО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»,

2, вул. Державіна, м. Макіївка, ДНР, Російська Федерація, 286123.

E-mail: ¹ v.i.nezdoiminov@donnasa.ru, ² a.v.mogukalo@donnasa.ru

Отримана 06 березня 2023; прийнята 24 березня 2023.

Анотація. У статті розглянуто процес підвищення окислювально-відновного потенціалу мулової суміші в процесі аеробної стабілізації. Встановлено, що перебіг процесів нитрифікації і утворення окислених форм азоту призводить до підвищення окисно-відновного потенціалу мулової суміші. Максимальне значення окислювально-відновного потенціалу досягло на другу добу аеробної стабілізації +510 мВ, при цьому концентрація азоту нітратів склала 30 мг/дм³. При подальшому зростанні концентрації нітратів підвищення окислювально-відновного потенціалу не відбувається, що пояснюється стандартним значенням ОВП пари азотів NO₂⁻/NO₃⁻, який не перевищує + 420 мВ. Визначено ефективність зниження патогенною обсеменіння активного мулу за показниками бактеріальної групи кишкової палички і *Salmonella*, яка склала близько 74 %. Встановлено, що стабільність мулу після аеробної стабілізації підвищується на 75 %.

Ключові слова: активний мул, патогенне обсеменіння, окислювально-відновний потенціал.



INCREASING THE REDOX POTENTIAL OF THE SLUDGE MIXTURE IN THE NITRIFICATION PROCESS

Viktor Nezdoyminov¹, Anastasia Mogukalo²

FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture»,

2, Derzhavina Str., Makeyevka, DPR, Russian Federation, 286123.

E-mail: ¹ v.i.nezdoiminov@donnasa.ru, ² a.v.mogukalo@donnasa.ru

Received 06 March 2023; accepted 24 March 2023.

Abstract. The article discusses the process of increasing the redox potential of the sludge mixture in the process of aerobic stabilization. It is established that the course of nitrification processes and the formation of oxidized forms of nitrogen leads to an increase in the redox potential of the sludge mixture. The maximum value of the redox potential reached +510 mV on the second day of aerobic stabilization, while the concentration of nitrate nitrogen was 30 mg/dm³. With a further increase in the concentration of nitrates, an increase in the redox potential does not occur, which is explained by the standard value of the redox process of the nitrogen pair NO₂⁻/NO₃⁻, which does not exceed + 420 mV. The effectiveness of reducing the pathogenic contamination of activated sludge was determined according to the indicators of the bacterial group of *E. coli* and *Salmonella*, which amounted to about 74%. It was found that the stability of sludge after aerobic stabilization increases by 75%.

Keywords: active sludge, pathogenic contamination, redox potential.

Актуальность темы

В процессе эксплуатации станций биологической очистки городских сточных вод образуется органический осадок в виде избыточного активного ила. Такой осадок не стабилен, быстро загнивает, выделяя газообразные продукты [12]. Кроме того, ил характеризуется повышенной патогенной обсеменённостью. В связи с этим затрудняется дальнейшая его утилизация, что приводит к накоплению ила на специально отведенных территориях [10]. Возможность повторного использования избыточного активного ила в сельском хозяйстве требует дополнительной обработки, направленной на предотвращение его загниваемости и снижение патогенной обсеменённости до требуемых норм [1].

Одним из направлений обработки активного ила с целью снижения патогенности является аэробная стабилизация. Аэробная стабилизация с участием гетеротрофных и автотрофных нитрифицирующих групп микроорганизмов направлена на снижение патогенной обсеменённости ила [8]. Повышение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) иловой смеси негативно влияет на патогенные микроорганизмы

активного ила [5]. Для болезнетворных микроорганизмов характерное значение ОВП находится в диапазоне –300...+250 мВ. Исследования [6] показали, что, если потенциал более +485 мВ, бактерии *E. coli* погибают в течение 300 секунд. Для гибели более стойких патогенных микроорганизмов – *Listerella*, *Salmonella*, дрожжи и грибки ОВП должно составлять +750 мВ [2]. Высокие значения ОВП оказывают губительное воздействие на группу гнилостных бактерий, которые участвуют в глубоком распаде белков активного ила с образованием неприятного запаха [3].

Аэробная стабилизация направлена на достижение следующих требований: обеспечить стабильность обработанного осадка при длительном его хранении; не обладать токсичностью по отношению к почвенной микрофлоре; минимизировать потерю органических и биогенных удобрительных свойств; снизить патогенную обсеменённость.

Цель

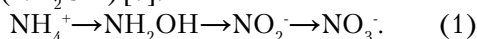
Оценка влияния процессов нитрификации активного ила на повышение окислительно-восстановительного потенциала и снижение патоген-

ной обсеменённости при аэробной стабилизации.

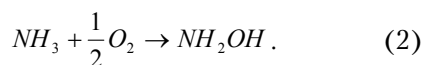
Основной материал

Неорганическими окислителями при аэробной стабилизации ила выступают свободный кислород, нитрит, нитрат и др. Рост ОВП иловой смеси происходит при насыщении кислородом и протекании многостадийной биологической нитрификации.

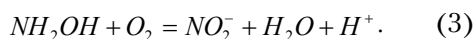
Основу биологических процессов при стабилизации составляет аммонификация, в результате которой происходит биологическое окисление органической части активного ила с выделением связанного азота. С помощью фермента монооксигеназы в процессе нитрификации образуется промежуточное соединение гидроксилламин (NH_2OH) [7].



Окислительно-восстановительный потенциал пары азота $\text{NH}_4^+/\text{NH}_2\text{OH}$ составляет +0,89 В, что значительно больше, чем ОВП молекулярного кислорода ($\text{O}_2 = +0,68$ В) [7]. Гидроксилламин - реакционное соединение, обладающее ярко выраженными бактерицидными свойствами, которое получить химическим путем затруднительно. Реакция возможна биологическим путем – переносом электронов по дыхательной цепи против термодинамического потенциала с затратой энергии с участием фермента монооксигеназы. При этом ферментативно аммиак окисляется до гидроксилламина:



Гидроксилламин является реакционноспособным веществом и при нейтральном рН 7...8 обладает сильными окислительными свойствами [4]. Далее гидроксилламин с помощью фермента гидроксилламиноксиоредуктазы окисляется до нитрита:



Пары соединений азота в нейтральной среде имеют следующие окислительно-восстановительные потенциалы: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_2\text{OH} = +0,89$ В, $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^- = +0,87$ В, $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^- = +0,42$ В. Поскольку потенциалы различных форм азота очень близки, происходит переход из одного соединения в другое. Реакции окисления всех форм азота в соединениях, содержащих кисло-

род, идут с выделением ионов водорода с повышением кислотности раствора. В свою очередь повышение кислотности раствора и увеличение концентрации окисленных форм азота (NO_2^- , NH_2OH , N_2O , NO и т. д.) приводит к повышению окислительно-восстановительного потенциала.

Для подтверждения теоретических предположений повышения ОВП за счет активных форм кислорода был проведен комплекс лабораторных исследований по аэробной стабилизации активного ила в течение четырёх суток. Исследования проводились с культуральной жидкостью, отобранной из производственного аэротенка Макевских очистных сооружений. Концентрация растворенного кислорода при аэробной стабилизации ила поддерживалась на уровне 6 мг/дм^3 , интенсивность аэрации составила $5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$. Ежедневно в иловой смеси контролировались следующие показатели: беззольное вещество активного ила, концентрация азота (N-NH_4^+ , N-NO_2^- , N-NO_3^-), окислительно-восстановительный потенциал, рН и зольность. Изменение физико-химических показателей иловой смеси в процессе аэробной стабилизации представлены в таблице 1.

Процесс аэробной стабилизации активного ила сопровождается повышением зольности с 28 до 29,4 % в течение четырех суток. Концентрация азота аммонийного в иловой воде изменялась незначительно с 2,20 до 0,45 мг/дм^3 . При этом концентрация азота нитратов возросла с 5,50 до 58,00 мг/дм^3 . Рост нитратов и отсутствие нитритов свидетельствуют об устойчивом процессе нитрификации. Распад беззольной части ила за это же время составил 0,36 г/дм^3 при исходной концентрации 3,45 г/дм^3 .

Величину распада органической части активного ила сопоставили с количеством выделившегося в жидкую фазу минерального азота (N-NH_4^+ , N-NO_2^- и N-NO_3^-), воспользовавшись брутто-формулу ила $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ [9].

$$R_{\text{vss}} = \frac{C_N^{\text{in}} - C_N^{\text{ef}}}{124 \cdot \alpha_i \left(1 - \frac{S_{\text{in}}}{100}\right)} \cdot 100\% \quad (4)$$

где C_N^{in} – сумма азота до начала эксперимента, мг/дм^3 ;

C_N^{ef} – сумма азота после окончания эксперимента, мг/дм^3 ;

α_i – концентрация ила по сухому веществу, г/дм^3 ;

S_{in} – зольность ила, %;

Таблица 1. Изменение показателей иловой смеси в процессе аэробной стабилизации.

| Продолжительность аэробной стабилизации, сутки | Показатели | | | | | | | |
|--|---|---|--|--|---|---------|------|--------------|
| | Беззольное вещество активного ила г/дм ³ | Азот аммонийный N-NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ | Азот нитритов N-NO ₂ , мг/дм ³ | Азот нитратов N-NO ₃ , мг/дм ³ | Сумма N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₂ ⁻ , N-NO ₃ ⁻ мг/дм ³ | ОВП, мВ | pH | Зольность, % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 0 | 3,45 | 2,20 | 1,50 | 5,50 | 9,20 | +180 | 7,80 | 28,0 |
| 1 | 3,35 | 1,40 | 0,90 | 25,60 | 27,90 | +380 | 7,10 | 28,4 |
| 2 | 3,23 | 0,55 | 0,76 | 37,51 | 38,82 | +490 | 6,80 | 28,9 |
| 3 | 3,15 | 0,51 | 0,46 | 48,60 | 49,57 | +500 | 6,50 | 29,2 |
| 4 | 3,09 | 0,45 | н/о | 58,00 | 58,45 | +500 | 6,30 | 29,4 |

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных значений распада беззольной части активного ила и рассчитанные по формуле (4).

| № п/п | Время аэробной стабилизации, сутки | Распад беззольной части активного ила, % | |
|-------|------------------------------------|--|----------------------|
| | | В процессе проведения эксперимента | Согласно формуле (4) |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 1 | 2,9 | 4,5 |
| 2 | 2 | 6,3 | 7,4 |
| 3 | 3 | 8,6 | 10,3 |
| 4 | 4 | 10,5 | 12,8 |

124 – удельное содержание азота в активном иле по формуле $C_5H_7O_2N$, мг N/г беззольного вещества.

Для сравнения полученные результаты распада беззольной части ила в ходе лабораторных исследований и рассчитанные значения, согласно формуле (4), представлены в таблице 2.

По истечению четырех суток распад беззольной части ила составил 10,5 % от исходной массы. Расчет распада ила по теоретической формуле показал, что разница в значениях не превышает 2 %. Это объясняется тем, что в теоретической формуле распад беззольной части ила не учитывает потери азота при денитрификации.

Контроль значения ОВП иловой смеси в процессе аэробной стабилизации осуществлялся с помощью универсального иономера ЭВ-74. Полученные данные представлены на графике (рис.1)

Полученные данные свидетельствуют, что значения ОВП иловой смеси, начиная с первых суток стабилизации, возрастают и достигают максимальной величины +510 мВ на вторые сутки.

Параллельно была снята динамика изменения ОВП в зависимости от концентрации азота нитратов в иловой смеси. На основании полученных данных построен график (рис. 2), отображающий изменения ОВП в зависимости от концентрации азота нитратов.

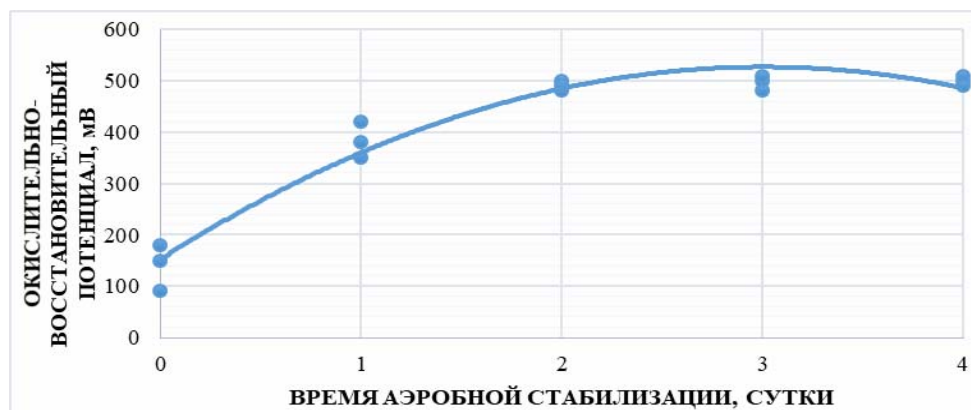


Рисунок 1. Динамика изменения ОВП от времени аэробной стабилизации активного ила.

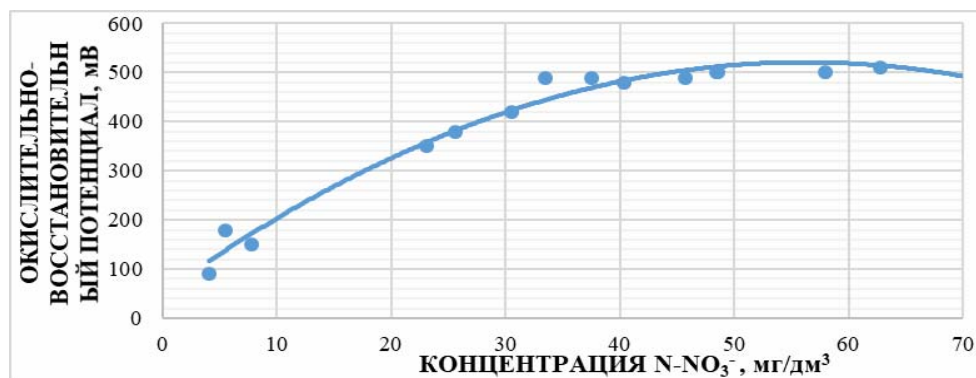


Рисунок 2. Изменение ОВП в зависимости от концентрации азота нитратов.

В соответствии с полученными результатами, представленными на графике (рис. 2), можно сделать вывод, что значения ОВП иловой смеси увеличиваются с ростом концентрации азота нитратов и составляют +490...+510 мВ. При дальнейшем росте концентрации нитратов повышение ОВП не происходит, что объясняется стандартным значением ОВП пары NO_2^-/NO_3^- , который не превышает +420 мВ [11].

В процессе проведения эксперимента параллельно контролировалось изменение патогенной обсеменённости ила в процессе аэробной стабилизации. Экспериментальным путем было установлено влияние ОВП на снижение патогенной обсеменённости ила по показателям бактериальной группы кишечной палочки (БГКП) и *Salmonella*. В таблице 3 приведена оценка эффек-

тивности снижения санитарно-бактериологических показателей активного ила в процессе аэробной стабилизации.

Как видно из таблицы 3, эффективное снижение патогенности ила происходит в период первых двух суток. Максимальное снижение патогенности ила достигает порядка 74 % по показателям БГКП и *Salmonella*. Исследованиями установлено, что стабильность ила после аэробной стабилизации повышается на 75 %.

Таким образом, экспериментально доказано, что при аэробной стабилизации происходит увеличение значений окислительно-восстановительного потенциала, который приводит к гибели патогенной обсеменённости активного ила. Полученные данные подтвердили теоретические предположения о влиянии процесса нитрифи-

Таблица 3. Эффективность снижения санитарно-бактериологических показателей активного ила в процессе аэробной стабилизации по показателям БГКП и *Salmonella*.

| Продолжительность аэробной стабилизации, сутки | БГКП КОЕ/г сухого вещества ила | Э ₁ , % | ОВП, мВ | <i>Salmonella</i> КОЕ/г сухого вещества ила | Э ₂ , % | ОВП, мВ |
|--|--------------------------------|--------------------|---------|---|--------------------|---------|
| 0 | 170000 | - | +180 | 3500 | - | +180 |
| 1 | 110000 | 35,3 | +380 | 2310 | 34 | +380 |
| 2 | 45000 | 73,6 | +490 | 1043 | 70,2 | +490 |
| 3 | 44800 | 73,7 | +500 | 927 | 73,5 | +500 |
| 4 | 44750 | 73,7 | +500 | 920 | 73,8 | +500 |

кации на увеличение ОВП и снижение патогенной обсемененности активного ила при аэробной стабилизации.

Вывод

Аэробная стабилизация сопровождается распадом беззольной части активного ила, процессами аммонификации и нитрификации. Рост концен-

траций окисленных форм азота в иловой воде приводит к повышению окислительно-восстановительного потенциала, который губительно воздействует на патогенную обсемененность ила. Максимальная эффективность снижения патогенности ила достигается порядка 74 % по показателям БГКП и *Salmonella*. Установлено, что стабильность ила после аэробной стабилизации повышается на 75 %.

Литература

- ГОСТ Р 17.4.3.072001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений = Nature protection. Soils. Requirements for sewage sludge use for fertilization : государственный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 23 января 2001 г. № 30 ст : введен впервые : дата введения 2001-10-01 / разработан ОАО «Научно-исследовательский институт коммунального водоснабжения и очистки воды». – Москва : Стандартинформ, 2001. – 5 с. – Текст : непосредственный.
- Условно патогенные грамотрицательные и грамположительные бактерии: учебное пособие / З. Г. Габидуллин, Т. А. Савченко, Ю. З. Габидуллин [и др.]. – Уфа : Издательство ГБОУ ВПО БГМУ Минздрава России. – 2014. – 82 с. – Текст : непосредственный.
- Сидорова, Л. П. Очистка сточных и промышленных вод. Часть II Биохимическая очистка. Активный ил. Оборудование : электронное текстовое издание / Л. П. Сидорова, А. Н. Снигирева. – Екатеринбург : [УФУ им. Первого президента России Б. Н. Ельцина], 2017. – 127 с. – Текст : непосредственный.

Reference

- GOST R 17.4.3.072001. Natureprotection. Soils. Requirements for sewage sludge use for fertilization. – Moscow : Standartinform. – 2001. – 5 p. – Text : direct. (in Russian)
- Gabidullin, Z. G., Savchenko, T. A., Gabidullin, Yu. Z. [et al.]. Conditionally pathogenic gram-negative and gram-positive bacteria: a textbook. – Ufa: Publishing house of GBOU VPO BSMU of the Ministry of Health of the Russian Federation, 2014. – 82 p. – Text : direct. (in Russian)
- Sidorova, L. P., Snigirev, A. N. Purification of sewage and industrial waters. Part II Biochemical purification. Active sludget. Equipment: electronic text edition. – Ekaterinburg : [УФУ им. Первого президента России Б. Н. Ельцина], 2017. – 127 p. – Text : direct. (in Russian)
- Kuznetsova, I. V., Khmelev, S. S. Chemistry of nitrogen and its most important compounds: textbook. – Saratov : СГУ, 2017. – 50 p. – Text : direct. (in Russian)
- Martinovich, G. G., Cherenkevich, S. N. Redox processes in cells : monograph. – Minsk : BGU Publishing House, 2008. – 159 p. – Text : direct. (in Russian)
- Ray, B. Fundamental food microbiology. – Boca Raton FL: CRC Press, 2004. – 625 p. – Text : direct. (in English)

4. Кузнецова, И. В. Химия азота и его важнейшие соединения: учебное пособие / И. В. Кузнецова, С. С. Хмелев. – Саратов : СГУ, 2017. – 50 с. – Текст : непосредственный.
5. Мартинович, Г. Г. Окислительно-восстановительные процессы в клетках : монография / Г. Г. Мартинович, С. Н. Черенкевич. – Минск : Издательство БГУ, 2008. – 159 с. – Текст : непосредственный.
6. Ray, B. *Fundamental food microbiology* / B. Ray. – Boca Raton FL : CRC Press, 2004. – 625 p. – Текст : непосредственный.
7. Лысак, В. В. Микробиология / В. В. Лысак. – Минск : БГУ, 2007. – 430 с. – Текст : непосредственный.
8. Gerardi, Michael H. *Wastewater bacteria* / Michael H. Gerardi. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., published simultaneously in Canada, 2006. – 267 p. – Текст : непосредственный.
9. Исследования процесса аэробной стабилизации избыточного активного ила / В. Е. Аджиенко, Д. А. Данилович, Ф. А. Дайнеко [и др.]. – Текст : непосредственный // Вода и Эколог. – 2000. – № 3. – С. 59–70.
10. Кармазинов, Ф. В. Опыт водоканала Санкт-Петербурга по обработке и утилизации осадков / Ф. В. Кармазинов, М. Д. Пробирский, Б. В. Васильев. – Текст : непосредственный // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – № 12 (часть 1). – С. 13–15.
11. Нетрусов, А. И. *Общая микробиология*. / А. И. Нетрусов. – Москва : Издательский центр «Академия», 2007. – 288 с. – Текст : непосредственный.
12. Янин, Е. П. Осадки городских сточных вод как источник биологического загрязнения / Е. П. Янин. – Текст : непосредственный // Экологическая экспертиза. – 2009. – № 2. – С. 48–77.
7. Lysak, V. V. *Microbiology*. – Minsk : BГУ, 2007. – 430 p. – Text : direct. (in Russian)
8. Gerardi, Michael H. *Wastewater bacteria*. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., published simultaneously in Canada, 2006. – 267 p. – Text : direct. (in English)
9. Adzhienko, V. E., Danilovich, D. A., Daineko, F. A. [et al.]. Studies of the process of aerobic stabilization of excess activated sludge. – Text : direct. – In: *Water and Ecologists*. – 2000. – № 3. – P. 59–70. (in Russian)
10. Karmazinov, F. V., Probirsky, M. D., Vasiliev, B. V. Experience of the water utility of St. Petersburg in the treatment and disposal of sediments. – Text : direct. – In: *Water supply and sanitary engineering*. – 2002. – № 12 (part 1). – P. 13–15. (in Russian)
11. Netrusov, A. I. *General microbiology*. – Moscow : Publishing Center «Academy», 2007. – 288 p. – Text : direct. (in Russian)
12. Yanin, E. P. Urban sewage sludge as a source of biological pollution. – Text : direct. – In: *Ecological expertise*. – 2009. – № 2. – P. 48–77. (in Russian)

Нездойминов Виктор Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: биологическая очистка сточных вод.

Могукало Анастасия Вадимовна – ассистент кафедры водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: обработка осадков.

Нездоймінов Віктор Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри водопостачання, водовідведення та охорони водних ресурсів ФДБОУ ВО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: біологічна очистка стічних вод.

Могукало Анастасія Вадимівна – асистент кафедри водопостачання, водовідведення та охорони водних ресурсів ФДБОУ ВО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: оброблення осадів.

Nezdoyminov Viktor – D. Sc. (Eng.), Professor, Head of Water Supply, Sanitation and Protection of Water Resources, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: biological treatment of wastewater.

Mogukalo Anastasia – Assistant, Water Supply, Sanitation and Protection of Water Resources, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: sludgetreatment.